

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 13.

29. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

The Svedberg, *Eine Methode zur Ermittlung der geometrischen Dissymmetrie der Moleküle*. Die bisher bekannten Methoden zur Erforschung der Symmetrieeigenschaften der Moleküle sagen nichts Bestimmtes über ihre geometrischen Eigenschaften aus. Aus den vom Vf. früher ausgeführten Diffusionsbestat. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 76. 145; C. 1911. I. 397) lassen sich nur indirekte Schlüsse auf die Form der Moleküle ziehen. Wäre es möglich, die in einer Fl. oder in einem Gas gel. Moleküle zu orientieren, so würde in vielen Fällen eine direkte Ermittlung des elektrischen Dissymmetriegrades der Moleküle ausführbar sein, und zwar durch Best. des Diffusionskoeffizienten oder des elektrischen Leitvermögens und der Überföhrungszahl der gel. Substanz in zwei gegenseinander senkrechten Richtungen. Durch Verwendung von fl. Krystallen als Lösungsmittel ist dem Vf. die Verwirklichung dieses Gedankens gelungen; die Unters. ist bisher nur in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt worden. Ist κ die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Lsg. in natürlichem Zustande, in reziprokem Ohm-cm, κ_α dieselbe Konstante in einem Magnetfeld, dessen Kraftlinien mit der Stromrichtung in der Zelle den Winkel α bilden, κ_0 dieselbe Konstante im longitudinalen Magnetfeld und κ_{90} dieselbe Konstante im transversalen Magnetfeld, so wird die Leitfähigkeit in einer Richtung, welche mit den magnetischen Kraftlinien den Winkel α bildet, annähernd durch die Formel:

$$\kappa_\alpha / \kappa_{90} = \kappa_0 / \kappa_{90} \sqrt{\frac{1}{1 + [(\kappa_0 / \kappa_{90})^2 - 1] \sin^2 \alpha}}$$

dargestellt. Mit steigender magnetischer Feldstärke nehmen die κ_0 / κ_{90} -Werte zunächst rasch, dann langsam zu, um schließlich fast konstant zu werden. Die Kurven (z. B. für α -Dinitronaphtholcalcium in p-Azoxyphenetol bei 153 u. 159,5°, Chlorwasserstoffsäure in p-Azoxyphenetol bei 145, 157 u. 125,6°) verlaufen analog und ähneln den Magnetisierungskurven für ferromagnetische Körper. Bezieht man die bei hinreichend hohen magnetischen Feldstärken erhaltenen κ_0 / κ_{90} -Werte eines Elektrolyts auf HCl, so ist die so definierte Zahl unabhängig sowohl von der Temp. und der magnetischen Feldstärke als auch von der Natur des Lösungsmittels; sie stellt also eine für den betreffenden Elektrolyten charakteristische Naturkonstante dar. Die gefundenen Werte der Leitfähigkeitsanisotropie können als Maß des gegen die Bewegung der Ionen seitens des Lösungsmittels ausgeübten Reibungswiderstandes angesehen werden. Da die bei hohen magnetischen Feldstärken gemessenen κ_0 / κ_{90} -Werte als das Prod. zweier Faktoren aufgefaßt werden können, von denen der eine nur von der Natur des Lösungsmittels, der andere nur von der Natur des Elektrolyts abhängig ist, so bewegen sich dissymmetrische Ionen innerhalb eines fl. Krystalls in orientiertem Zustande. Der auf HCl als Einheit bezogene κ_0 / κ_{90} -Wert eines Elektrolyts repräsentiert die geometrische Dissymmetrie seiner Ionen. Für genaue Best. der Dissymmetriezahlen wurden zahlreiche Mes-

sungen an anorganischen und organischen Elektrolyten (in p-Azoxyphenetol) ausgeführt. Unter den anorganischen Elektrolyten ergaben nur *HCl*, *HBr*, *HJ* und *HNO₃* genaue Werte. Von organischen Elektrolyten wurden untersucht: *α-Dinitronaphtholithium*, *β-Naphthol-2,3-oxynaphtholsäure*, *Hydrochinon*, *Pyrocatechin*, *Pyrogallol*, *m-Nitrophenol*, *Pikrinsäure*, *Trinitroresorcin*. Die 3 Naphthalinderivate und die 6 Benzolderivate zeigen untereinander fast identische Dissymmetriezahlen. Da sie fast alle gleiche Kationen (H) haben, so folgt daraus, daß die Anionen der Naphthalingruppe einesteils und die Anionen der Benzolgruppe andererseits den gleichen Grad von geometrischer Dissymmetrie besitzen; die Dissymmetrie der Naphthalinderivate ist bedeutend größer als die der Benzolderivate. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 129—46. 3/6. [19/4.] 1915. Upsala. Chem. Lab.) BUGGE.

W. Schottky, *Bericht über thermische Elektronenemission*. Unterss. aus den Jahren 1905—1914, mit ausführlichen Literaturangaben. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 147—205. 3/6. [8/2.] 1915.) BUGGE.

Rudolf H. Weber, *Magnetische Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe*. Zusammenfassender Bericht über Meßmethoden und Ergebnisse auf diesem Gebiet, über den Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit und chemischer Struktur, Temperatur und Feldstärke und über die Theorie der Magnetonen von WEISS. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 74—113. 27/4. [6/3.] 1915.) BUGGE.

Erik Liebreich, *Bericht über neuere Fortschritte in der Untersuchung der langwelligen ultraroten Strahlen*. Zusammenfassendes Referat mit Literaturzusammenstellung. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 205—30. 3/6. [24/2.] 1915.) BUGGE.

Gustave Michaud und J. Fidel Tristan, *Bemerkung über ein Absorptionsfilter für Infrarot von 8000 A.-E. ab*. Das WOODSsche Absorptionsfilter (Kobaltglas u. Lsg. von Kaliumbichromat oder Gelatinefilm mit Methylorange) ist für die Photographie in ultrarotem Licht nur verwendbar, wenn man nicht über den Spektralbereich 7000—9500 A.-E. hinausgehen will; von 8300 A.-E. ab nimmt seine Durchlässigkeit stark ab. Verss. der Vff. mit Lsgg. von Jod in CS₂, mit dünnen Ebonitfilms, mit dünnen Platten von geschmolzenem Schwefelantimon usw. blieben erfolglos. Dagegen bewährte sich eine Kombination folgender Farbstofflsgg., die sich in hintereinander stehenden Trögen von je 3 mm Durchmesser befinden: Chrysoidin (1% ige wss. Lsg.), Methylgrün (2% ige wss. Lsg.), Naphtholgrün (wss. Lsg., 1—2‰ ige). Je nach der Konzentration der Naphtholgrünlsg. muß die Expositionsdauer mit einem Koeffizienten von 600—10000 multipliziert werden. Die Strahlungen zwischen 8000 und 10500 A.-E. zeichnen sich dadurch aus, daß sie äußerst leicht, ohne merkliche Diffusion, die Atmosphäre passieren, ferner dadurch, daß sie von der Vegetation stark reflektiert werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 41. 53—58. 15/1. Costa Rica.) BUGGE.

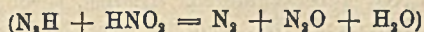
C. G. Bedreag, *Der radioelektrische Effekt*. (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 8. 243; C. 1915. II. 64.) Die Unterss. des Vfs. erbringen für die homogene X-Strahlung den Beweis für die Gültigkeit der Beziehung von SOMMERFELD u. EINSTEIN: $\frac{1}{2} m v^2 = k v$ ($k = 8,2 \times 10^{-27}$). (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 329—36. 15/11. 1915. Jassy. Univ. Elektrotechn. Inst.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

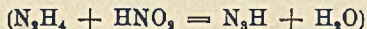
Maurice Pellaton, *Physikalische Konstanten des Chlors*. Die kritische Temp. des Cl_2 wird nach der optischen Methode bestimmt: $t_c = 144,0^\circ$. Die Dampfspannungen des fl. Cl_2 werden von -80° bis zur kritischen Temp. gemessen, und zwar zwischen -80 und 0° mit einem Luftmanometer, bei dem der Meniscus vom Chlorgas durch einen Index von Schwefelsäure getrennt ist, von $0-144^\circ$ nach einer besonderen Methode. Erhalten wurde: $p_c = 76,1$ Atm. Die D.D. des fl. Cl_2 und seines gesättigten Dampfes werden nach der Methode von SYDNEY YOUNG mittels zweier Röhren bestimmt. Der bei der kritischen Temp. gefundene Wert betrug $\Delta = 0,573$. Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich die latenten Verdampfungswärmen des fl. Cl_2 von $0-144^\circ$ berechnen. Diese Messungen liefern wohl den Beweis dafür, daß das gasförmige Cl_2 sich wie ein n. Gas verhält. Ferner werden die Dissoziationsspannungen von AuCl von $140-260^\circ$ gemessen. (Journ. de Chim. physique [4] 13. 426-64. 31/12. [1/11.] 1915. Neuchâtel. Lab. de physique de l'Université.) BYK.

G. A. Burrell und I. W. Robertson, *Die Dampfdrucke von Schwefeldioxyd und Stickstoffoxydul bei Temperaturen unter ihren normalen Kochpunkten*. Für Schwefeldioxyd variieren die Dampfdrucke von 760 mm bei $-11,0^\circ$ bis 0,5 mm bei $-94,4^\circ$; für Stickstoffoxydul von 760 mm bei $-88,7^\circ$ bei 1 mm bei $-144,1^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2691-94. Dezember. [29/9.] 1915. Pittsburgh. U. S. Bureau of Mines. Lab. for Gas Research.) STEINHORST.

Fritz Sommer und Heinrich Pincas, *Der Reaktionsmechanismus der Azoimid-synthese aus Hydrazin und salpetriger Säure*. Die Rk. zwischen Hydrazin u. HNO_2 ist viel einfacher, als man nach den Literaturangaben annehmen sollte. In neutraler Lsg. findet nach Unterss. von SOMMER (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 119; C. 1913. II. 1647) B. von NH_3 nicht statt; die Umsetzungsprodd. sind NH_3 , N_2O und W., in sek. Rk. bildet sich N. Die B. von Azoimid findet erst statt, wenn eine bestimmte H-Ionenkonzentration erreicht ist. Es ist früher darauf hingewiesen worden, daß der Zerfall zu NH_3 , N_2O , H_2O wahrscheinlich auf eine Zers. des undissoziierten Hydrazinnitrits zurückzuführen sei. Diese Rk. müßte demnach mit steigender H-Ionenkonzentration gesetzmäßig abnehmen. Aus Verss. über die Zers. des Hydrazinnitrits in HCl , HNO_3 und Essigsäure geht folgendes hervor: Im Gegensatz zur Zers. des Hydrazinmono-, bzw. -bisnitrits in wss. Lsgg., bei der Hydrazin und HNO_3 in äquivalenten Mengen verschwinden, ist nach der Zers. in SS. stets noch ein Überschuß von N_2H_4 vorhanden. HNO_3 konnte nach dem Zerfall nicht mehr nachgewiesen werden. Die Mengen des noch vorhandenen Hydrazins wichen bei den 3 Säurearten erheblich voneinander ab. Ähnlich verhielt es sich mit den Mengen des gebildeten NH_3 . So war z. B. bei 3,5-n. HNO_3 , bzw. Essigsäure das Verhältnis des erhaltenen NH_3 ungefähr 1:10. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß der Zerfall des Hydrazinnitrits in NH_3 , N_2O und W. auf der Zers. des undissoziierten Mol. beruht. Die Hydrazinnitritzers. in Richtung NH_3 , N_2O , H_2O nimmt mit zunehmender H-Ionenkonzentration ab, und zwar bei starken SS. derart, daß der Umsatz in dieser Richtung nur noch wenige % beträgt. Die Tatsache, daß Hydrazin und HNO_3 nicht in äquivalenten Mengen verschwinden, ist auf die Bildung von Azoimid (vgl. SOMMER, PINCAS, S. 118) zurückzuführen. Im Vordergrund des Interesses stand nun folgende Frage: Kann die THIELESche Rk.:

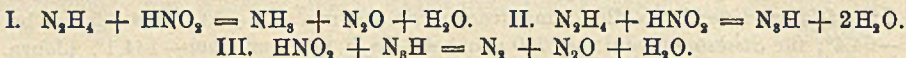


in bezug auf Geschwindigkeit in Wettbewerb treten mit einer parallel zu ihr sich vollziehenden Umsetzung zwischen Hydrazin und HNO_2 :



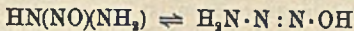
und demgemäß bei der CURTIUSSchen Azoimidsynthese eine Rolle spielen? (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2808; C. 1908. II. 1259). Zur Beantwortung der Frage wurden Verss. mit Hydrazinsulfat, NaNO_2 und Na-Azid in HCl , HNO_3 und Essigsäure ausgeführt. Die aus den Verss. folgende „Verteilung“ der HNO_2 zwischen N_2H_4 und N_3H läßt den Schluß zu, daß die Rk. zwischen HNO_2 und N_3H schneller verläuft, als die zwischen HNO_2 und N_2H_4 . Aus den erhaltenen Zahlen könnte man allerdings annehmen, daß in den stark dissoziierten SS. weniger Azoimid verschwindet als N_2H_4 . In Essigsäure zeigt sich dagegen von vornherein deutlich das Überwiegen der THIELSchen Rk. Diese Ergebnisse bedürfen jedoch einer Korrektur, da in saurer Lsg. N_2H_4 und HNO_2 schon allein N_3H bilden. Es ist also zu berücksichtigen, daß neben dem zugesetzten N_3H letzteres noch während der Rk. entsteht. In starken SS. erfolgt die N_3H -Bildung zu ca. 95%. Die Zahlen in HCl und HNO_3 (s. im Original) verschieben sich infolgedessen erheblich zugunsten der Rk. $\text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_2$.

Bei der Zers. des Hydrazinnitris in wss. sauren Lsgg. hat man also zwischen folgenden Rkk. zu unterscheiden:



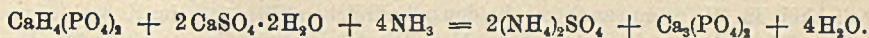
I. und II. sind primäre, III. ist eine sek. Rk. Mit diesen 3 Rkk. konnte die Umsetzung zwischen N_2H_4 und HNO_2 völlig geklärt werden. Dies wurde auf Grund von in H_2SO_4 und in H_3PO_4 ausgeführten Verss. erkannt, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. Für die praktische Durchführung der CURTIUSSchen Azoimidsynthese ist nach den Verss. die Tatsache von Bedeutung, daß, während die $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ -Rk. sich bei der Zers. in 16,5%ig. und 40,9%ig. H_3PO_4 nur um wenige % ändert, die Ausbeuten an N_3H beträchtliche Unterschiede aufweisen (23,5 u. 6,7%). Mit starker Konz. der S. wächst also die Geschwindigkeit der Rk. zwischen HNO_2 und N_3H . Vor allem aber führten die Verss. zu dem Ergebnis, daß die Rk. zwischen N_2H_4 und HNO_2 in starker H-Ionenkonzentration in bezug auf umgesetztes N_2H_4 fast quantitativ in Richtung des N_3H verläuft, daß aber diese Rk. die zu erwartenden Ausbeuten nicht geben kann, da die sekundär verlaufende Einw. von HNO_2 auf N_3H die Ausbeute durch Zerstörung des N_3H stark beeinträchtigt. Vf. versuchten, durch Auswahl günstiger Versuchsbedingungen eine Verbesserung der Azoimidausbeute herbeizuführen. Zunächst mußte in stark dissoziierten SS. gearbeitet werden, da ja die Zers. in Essigsäure die Rk. in der Richtung $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ablenkte. Da diese Zers. vom undissoziierten Hydrazinnitrit herrührt, mußte eine allzuhohe Konz. des N_2H_4 vermieden werden. Umgekehrt mußte aus Gründen der Massenwrkg. ein Überschuß an N_2H_4 günstig wirken. Die Verss. wurden in 16,5%ig. H_3PO_4 ausgeführt (vgl. Tabellen im Original); sie ergaben folgendes: Trotz eines zehnfachen N_2H_4 -Überschusses wurde keine wesentliche Erhöhung der Azoimidausbeute erzielt. Dies war die Folge einer zu hohen Konzentration der reagierenden Stoffe. Durch weitere Verd. mit 16,5%ig. H_3PO_4 , Erhöhung der Hydrazinsalzmenge usw. konnte die Azoimidausbeute auf 58,5% gebracht werden. — Die beiden Vorgänge der Hydrazinnitritzers., die Rk. in Richtung $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ und die in Richtung $\text{N}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ sind wahrscheinlich wie folgt zu formulieren. Der erstere Zerfall ist in Analogie mit der NH_4NO_2 -Zers. auf die Zers. des undissoziierten Mol. $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ zurückzuführen. Hierbei wird wohl intermediär ein Nitroxylhydrazin, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, gebildet. Ein Nitroxylhydrazin wird sich

voraussichtlich nicht zum Azoimid umlagern können. Soll die Rk. zwischen HNO_2 und N_3H_4 zum N_3H führen, so wird sie vielmehr über ein Nitrosoderivat verlaufen. Bei dem Nitrosohydrazin wird man es mit einem Gleichgewicht:



zu tun haben, welches sich unter geeigneten Bedingungen, z. B. in Ggw. starker SS. oder auch starkem Alkali, nach links, also zugunsten der B. von N_3H verschiebt. Mit der Auffassung, daß die Azoimidbildung über ein Nitrosoderivat verläuft, geht die Annahme der ringförmigen Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure Hand in Hand (vgl. dazu THIELE, l. c.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 259—77. 12/2. 1916. [20/12. 1915.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)
SCHÖNFELD.

Gerlach, *Über die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Superphosphate und die Verwendung der gewonnenen Ammoniakphosphate.* Bei Einw. von gasförmigem NH_3 auf Superphosphat findet unter Wärmeentw. Absorption des NH_3 statt:



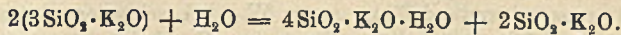
Wahrscheinlich treten als Zwischenprodd. Doppelsalze auf, so daß obige Umsetzung erst nach Lösen in W. beendet ist. Behandelt man das Superphosphat in einer langsam rotierenden Trommel mit NH_3 , so wird letzteres in kurzer Zeit gebunden; es bleibt eine trockne M. zurück, welche sich leicht feinstmahlen läßt. Ein solches Prod. hatte folgende Zus.: 3,42% H_2O , 33,71% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,74% $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$, 30,1% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 22,55% Gips, 2,96% Fe- und Al-Phosphat, 4,26% Unl. Der größte Teil der Phosphorsäure ist also durch die Einw. von NH_3 wl. oder unl. in W. geworden. Verd. Citronensäurelsgg. nehmen sie jedoch leicht auf. Gegen mit CO_2 gesättigtes W. verhalten sich die Phosphate des Gemisches ähnlich, wie die durch Einw. von CaCO_3 auf Superphosphat im Boden entstandenen Phosphate. NH_3 -Verluste treten beim Lagern nicht auf. Mit diesen Ammoniakphosphaten und mit Ammoniaksuperphosphaten wurden vergleichende *Düngungsverss.* angestellt. Die Wrkg. des N im NH_3 -Phosphat bleibt hinter derjenigen des NH_3 -Superphosphats nicht zurück. Zur Darst. der Ammoniaksuperphosphate sind große Mengen H_2SO_4 erforderlich. Durch die Einw. von NH_3 auf Superphosphate kann man jenes H_2SO_4 -Quantum sparen. Auch brauchen die Ammoniakphosphate nicht getrocknet zu werden im Gegensatz zu den Superphosphaten, die vor der Darst. der Ammoniaksuperphosphate getrocknet werden müssen. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 13—14. 11/1. 18—20. 18/1. Bromberg.)
SCHÖNFELD.

W. Pukall, *Wasserglas und Alkalisilicate.* Vf. untersuchte die Einw. geringer Mengen gespannten Wasserdampfes auf *Alkalisilicateschmelzen.* Da die Beschaffung der Vorrichtungen, welche MOREY und NIGGLI für ihre hydrothermalen Verss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1086; C. 1913. II. 1367) zur Verfügung stehen, ausgeschlossen war, so konnten nur die Tempp. und Drucke in Betracht kommen, welche im Einschmelzrohr aus Glas erreichbar sind. Zur Unters. gelangten einfache Schmelzen aus Alkalibicarbonaten und Hohenbocker Quarzsand. Die Gemische wurden in einer Pt-Schale in einer Glasverschlußmuffel bei ca. 1050° zu Gläsern verschmolzen. In Frage kamen die Mischungen: 1. $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 2. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 3. $3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 4. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 5. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 6. $6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, 7. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, 8. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, 9. $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, 10. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, 11. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, 12. $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Die Strengflüssigkeit nahm mit steigendem SiO_2 -Gehalt zu. Bei Schmelze 6. und 11. zeigten sich nur einige trübe Anteile, während Schmelze 12. nur schwach gesintert war. Die Gläser wurden gepulvert und nochmals eingeschmolzen, die leicht

fl. bei derselben Temp., die übrigen bei ca. 1270° (Segerkegel 7). 6. war jetzt klar, 12. bildete eine weiße, harte, zuckerartige M. Beim Pulvern nahm Schmelze 1. sehr stark W. aus der Luft auf; bei 2. war die Erscheinung nicht mehr so ausgeprägt. Das Wasseranziehungsvermögen ist bis zu $5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ zu verfolgen. In der Na-Reihe verliert es sich bereits bei Schmelze 8. Das W. zeigt nach Einw. auf die Pulver stark alkal. Rk. Schmelzen 1. und 2. sind ll. in W., etwas schwerer, 1. sind 7. und 8.; glatt 1. in k. W. sind noch 3., 4. und 5. Aus der Lsg. von 3. scheiden sich mit der Zeit Flocken ab, die Lsg. 4. bleibt klar. Beim Lösen von 9. bleibt ein geringer Rückstand, der sich bei 10.—12. beträchtlich vermehrt. Erwärmen bringt keine Änderung hervor. Die Lösungsverhältnisse der Schmelzen wurden in folgender Weise aufgeklärt: In ein einerseits geschlossenes Rohr aus PUKALLScher Filtermasse (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1159) brachte man 7—12 g der Glaspulver 3.—6. und 9.—12. Nach Verschluss durch einen mit Steigrohr versehenen Kork wurde das Röhrchen in ein Glasgefäß mit dest. W. eingehängt. Nach bestimmten Zeiten wurde der Inhalt des Glaszylinders analysiert (vgl. Tabelle im Original). Die K- und Na-Silicatschmelzen zeigen eine nahezu gleiche Löslichkeit in W., wenn auch die beiden alkalireichen Glieder beim K eine etwas größere Löslichkeit zeigen, als beim Na. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem SiO_2 -Gehalt stufenweise ab. Die Schmelzen werden nicht ihrer Zus. entsprechend gel., sondern zerfallen in Verb. mit niedrigerem SiO_2 -Gehalt. Unter diesen sind anzunehmen: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O aq.}$, stärker ausgeprägt $3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O aq.}$, ferner $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O aq.}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O aq.}$ und $0,5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O aq.}$, bezw. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{O aq.}$. Ähnlich sind die Verhältnisse in der Na-Reihe; das Glied $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O aq.}$ scheint aber ganz zu fehlen, $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O aq.}$ tritt nur vorübergehend auf, herrschend ist $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O aq.}$; außerdem treten noch $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O aq.}$ und ganz untergeordnet $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O aq.}$ auf. — Die Verb. können, da sie die poröse Zellwand so leicht durchgegangen, als Krystalloide betrachtet werden. Am merkwürdigsten war die Erscheinung, daß in den meisten Fällen der SiO_2 -Gehalt der durchtretenden Verb. bei fortschreitender Auslaugung zunächst ansteigt, um sich dann zugunsten des Alkalis so stark zu vermindern, daß er unter das Verhältnis 1 : 1 sinkt. Die in dem porösen Röhrchen verbleibenden Rückstände zeigen keine Veränderung, obwohl die SiO_2 stark angereichert war.

Da die Schmelzen sich gegenüber viel oder wenig W. verschieden zu verhalten scheinen, so wurde ihr Verhalten gegenüber einer sehr geringen Wassermenge untersucht. Da eine eingreifende Wrkg. bei gewöhnlicher Temp. nicht zu erwarten war, so wurden die Schmelzen im Einschlußrohr behandelt, und zwar die alkalireicheren bei 180°, die alkaliärmeren bei 210°. — 4 g der Schmelze $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ wurden mit 0,55 ccm W. bei 180—195° während 6,5 Stdn. im Druckröhrchen erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine stahlblaugraue, krystallinische M., die an der Luft zerfließt; u. Mk. zeigten sich doppeltbrechende, derbe Prismen, welche an das Hydrat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ erinnern; sll. in W.; zers. sich an der Luft unter Ausscheidung von Kieselsäuregallerte; die Zus. entspricht $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 1,81\text{H}_2\text{O}$. — Die Schmelze 2. ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$) bildete bei der Behandlung im Druckrohr mit wenig W. eine stahlgraue, krystallinische M., die an der Luft klebrig wird und sich zum größten Teil in W. löst. Das Unlösliche besteht aus doppeltbrechenden (monoklinen?) Kryställchen. Die Ausbeute an Krystallen ist um so größer, je geringer die angewandte Wassermenge war; Zus.: $4,02\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1,22\text{H}_2\text{O}$, rund $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$. Die Verb. scheint identisch zu sein mit dem von MOREY (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 215; C. 1914. I. 1244) beschriebenen *Kalium-1-hydro-2-silicat*. Eine krystallisierte, von schwer entfernbarem Glase eingebettete, durch W. zersetzbare Verb. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ wurde nicht wahrgenommen. Das von Vf. dargestellte $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (vgl. Silicat-Ztschr. 2. 8) ist in der Lsg. unbegrenzt haltbar. Ein der Formel

entsprechendes Gemisch von KOH und SiO₂ reagiert schon in der Kälte u. liefert bei der Behandlung im Druckrohr bei ca. 200° neben in W. l. K-Silicat bedeutende Mengen der unl. Verb. K₂H₂Si₄O₁₀. Letztere entsteht in großen, zuckerartig weißen Krystallplatten bei derselben Behandlung einer zu einem klaren Glase eingetrockneten Lag. der Schmelze 2. Die Schmelze 2. ist in krystallisiertem und amorphem Zustande in k. und h. W. sl. und vollständig l.; beim Eindampfen hinterbleibt eine glasige Fl., erinnernd an Wasserglaslsgg. Bei hinreichender Entwässerung erstarrt sie zu einem harten, wasserhaltigen Glase, welches Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Erhitzen auf 125° geht dieses in eine bröckelige, hygroskopische Substanz über, welche krystallisiert ist und die Zus. K₂Si₂O₆ + 1,99H₂O hat; ll. in W., ohne B. des unter Einw. des gespannten Wasserdampfes gebildeten Körpers. Der aus KOH, Kieselsäurehydrat in Ggw. von wenig W. gebildete Körper hatte die Zus. K₂H₂Si₄O₁₀. — Beim Erhitzen der Schmelze 3. (3SiO₂·K₂O) mit wenig W. im Einschmelzrohr auf 180—192° bildete sich eine zuckerartige M. Nach Auswaschen usw. wurden mikroskopische Krystallplatten erhalten der Verb. K₂H₂Si₄O₁₀. Die Rk. verlief im Sinne der Gleichung:



In der Lauge wurde die Verb. 2SiO₂·K₂O nachgewiesen. — Ein Versuch mit festem *Kalincasserglas*, 3,7SiO₂·K₂O (Erhitzen mit 20% W. im Druckrohr) lieferte gleichfalls die Verb. K₂H₂Si₄O₁₀. — Bei der Behandlung der Schmelze 4. (4SiO₂·K₂O) mit wenig W. im Druckrohr bei 180—192° bildete sich ein marmorartiger, weißer Krystallkuchen. U. Mk. zeigten sich neben den Krystallplatten auch Nadelbüschel. Die M. hatte die Zus. 5,35SiO₂·K₂O·1,28H₂O und war ein Gemisch des vierfach silicierten Salzes mit einem anderen Salze (s. unten). Eine andere aus Quarzsand und KHCO₃ hergestellte Schmelze lieferte eine M. von der Zus. 4,23SiO₂·K₂O·1,14H₂O, ebenfalls ein Gemisch. — Die Schmelze 5. (5SiO₂·K₂O) lieferte nach Behandlung im Druckrohr eine krystallinische, weiße M., die sich der Säulchen- oder Nadelform näherte und kleine Krystallbüschel enthielt; Zus.: 5,94SiO₂·K₂O·1,33H₂O, rund K₂H₂Si₄O₁₄; der Körper ist also ein *H-haltiges, sechsfach kieselsaures K*. In ihrem Verhalten gegen W. und SS. weicht die Verb. vom vierfach kieselsaurem K so gut wie gar nicht ab. Nach Pulvern, Sieben und Einrühren in W. zur Entfernung l. Nebenprodd. blieb hier, wie in den vorhergegangenen Fällen ein starker Anteil in der Schwebel, während sich die Hauptmenge zu Boden setzte. Die Trübe wurde durch ein Tonfilter von Wasser befreit. Der Schwebekörper besteht aus Krystalltrümmern und sich u. Mk. stark bewegenden Stäbchen und hat die Zus. 7,95SiO₂·K₂O + 1,82H₂O. Es ist zweifelhaft, ob es sich um eine einheitliche Verb. oder um eine Mischung des sechsfach kieselsauren K mit kolloidaler SiO₂ handelt. — Ein anderer Schwebekörper hatte die Zus. 6,82SiO₂·K₂O·2,04H₂O.

Die Schmelze 6. (6SiO₂·K₂O), welche erst nach wiederholtem Einschmelzen bei ca. 1270° klar wurde, lieferte nach Erhitzen mit wenig W. im Druckrohr auf 180—192° zum geringeren Teil eine elfenbeinartige, krystallinische M., während die Hauptmenge glasig erschien. Erstere enthielt Nadeln u. Platten und hatte die Zus. 7,71SiO₂·K₂O·1,88H₂O. Es ist unsicher, ob die M. einheitlich war; aus ihrer Zus. folgt aber, daß es wasserhaltige K-Silicate mit noch höherem SiO₂-Gehalt geben muß, als die vorher beschriebenen. Bei einem anderen Vers. wurde die gepulverte Schmelze 2-mal im Druckrohr behandelt (je 6,5 Stdn.). Die erhaltene weiße, zuckerartige M. hinterließ nach Auswaschen einen aus mkr. Nadeln oder Tafeln bestehenden Rückstand von der Zus. 8,48SiO₂·K₂O·1,16H₂O. Eine bei höherer Temp. erhaltene Schmelze (Segerkegel 9) lieferte im Druckrohr einen krystallinischen Kuchen von der Zus. K₂H₂Si₄O₁₄. Die Darstellungsweise der Schmelze

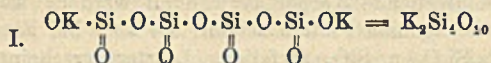
beeinflusst also das Endergebnis. — Die Schmelze $7\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (bei 1300 bis 1350° hergestellt) bildete ein klares, bräunliches Glas. Beim Erhitzen kleiner Mengen im Druckröhrchen mit Wasserdampf bildete sich ein violettbraunes Glas, welches nach dem Glühen das glasige Aussehen einbüßte. Bei der gleichen Behandlung größerer Mengen der Schmelze (35 g, 11 g W.) bildete sich ein krystallinischer Stab, der nach Pulvern nochmals in der gleichen Weise behandelt wurde. Es resultiert eine doppelbrechende, krystallisierte M., die neben Nadeln oder Säulchen große Platten enthielt und ein Silicatgemisch von der Formel $7,21\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1,14\text{H}_2\text{O}$ war. Der beim Waschen erhaltene Schwebekörper besteht aus sich lebhaft bewegenden, doppelbrechenden Stäbchen. — Die Schmelze $8\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ erwies sich u. Mk. als ein Gemisch von Krystallisiertem mit Amorphem. Beim Erhitzen im Druckrohr mit W. auf 190—200° während 6 Stdn. bildete sich eine amorphe, bräunliche M., erinnernd an die von MOREY erhaltene Substanz. Ein mit größeren Mengen vorgenommener Vers. (9 Stdn. auf 195—210°) lieferte eine durchweg krystallinische Substanz, die (nach Pulvern) aus doppelbrechenden Platten besteht und der Formel $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ entspricht. Wie alle bisher beschriebenen ist auch dieser Körper nicht ganz widerstandsfähig gegen W., bei schnellem Auswaschen verschwindet die alkal. Rk., bei weiterer Einw. des W. tritt sie aber wieder auf; in Lsg. geht dabei Alkali und SiO_2 . — Die Schmelzwirkg. des K_2O auf SiO_2 ist so groß, daß auch Gemenge von $10\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ und $12\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ bei ca. 1270° einschmelzen und in krystallisiertem Zustande aus dem Ofen kamen. — Aus den Unterss. der Kalireihe geht hervor, daß nur die Schmelzen mit gerader Anzahl von SiO_2 -Moll. einheitliche Körper, die mit ungerader Anzahl nur Gemische von solchen ergeben. Nur bei den unteren Gliedern scheint das auch von den Schmelzen mit ungerader Anzahl zu gelten. Folgende krystallisierte *Kaliumsilicate* sind bei diesen Unterss. erhalten worden: 1. $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; 4. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$; 5. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}$. — Verhalten gegen W. 1. ist in krystallisiertem Zustande nur unter Einw. gespannter Wasserdämpfe erhältlich; in seinen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper 1. kaum vom ursprünglichen Glaskörper; zerfließt an der Luft, klar l. in den geringsten Mengen W.; in der Lsg. befindet sich keine Spur der Verb. 3., die aus 2. mit Wasserdampf entsteht. Verb. 2. bedarf zu ihrer Darst. nicht der Einw. von gespanntem Wasserdampf. Die Schmelze, aus der 2. beim Lösen in W. entsteht, wirkt stark wasseranziehend; bei längerem Erhitzen in der Nähe ihres F. wird sie krystallinisch. Sowohl die amorphe wie die krystallinische M. sind ll. in W. Beim Eindampfen der Lsg. und Erhitzen des Rückstandes auf 125° entsteht das Hydrat 2.; seine Lsg. ist in jeder Verd. unbegrenzt haltbar. Der Körper 2. ist wahrscheinlich der Grundstock für eine neue Reihe von Silicaten. — Mit der Verb. 3. beginnt eine Reihe in W. unl. K-Silicate; sie stehen weder mit den Schmelzen, aus denen sie unter der Einw. gespannten Wasserdampfes entstanden, noch mit dem Wasserglas als solchem in irgend einer Beziehung. Beim Einschmelzen verwandeln sie sich in die amorphen Schmelzen mit ihren ursprünglichen Eigenschaften. Das bei der Krystallisation aufgenommene Mol. H_2O ist als ein dem Aufbau des neuen Mol. eingefügter wesentlicher Bestandteil aufzufassen, welcher in der Hauptmenge erst beim Glühen entweicht. Die Verbb. 3., 4. und 5. sind als echte *Zeolithe* anzusprechen, deren Eigenschaften sich an diese Mineralien eng anlehnen, obwohl sie Al_2O_3 -frei sind. Bei 350° verlieren sie nur das mechanisch anhaftende W. Nach Behandeln der Verbb. 3.—5. mit k. W. enthielten die Rückstände SiO_2 u. K_2O im Verhältnis 2:1, woraus folgt, daß hierbei keine Lsg., sondern eine Spaltung zugunsten des ll. Silicats $\text{K}_2\text{Si}_x\text{O}_y + x\text{H}_2\text{O}$ stattfindet. Heißes W. wirkt stärker spaltend auf die Körper ein; die Rückstände waren hygroskopischer, als die mit k. W. erhaltenen. Die Analysen der Rückstände ergaben, daß, ansteigend mit dem Alkalireichtum

der Körper, sich in der in Lsg. gegangenen Abspaltungssubstanz das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ dem von 1 : 1 nähert. Daraus folgt, daß der erste Abspaltungskörper $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ oder $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ durch Aufnahme von W. nochmals gespalten wird in SiO_2 und K_2SiO_3 . Die äußere Form der Körper erfährt durch die Auslaugung kaum eine Änderung. Bei Einw. von SS. auf die Silicate bleibt sämtliche SiO_2 im Rückstand, das Kali geht in Lsg.

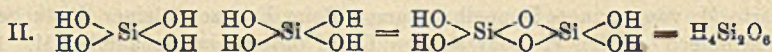
Natronreihe. Die in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Schmelze 7 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) wurde mit wenig W. im Druckröhrchen behandelt (vgl. PUKALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2097; C. 1910. II. 1099). Äußerlich war die Schmelze unverändert; beim Lösen in W. wurde aber ein geringer Teil viel schwerer l. Krystallnadeln der Verb. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ erhalten. — Die Schmelze 8 ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) bildet ein klares Glas, das leicht in Krystallform übergeht, wenn man die Schmelze nochmals 1—2 Stdn. bis zum F. erhitzt. Die amorphe Schmelze ist ohne Rückstand und in W. l.; der krystallisierte Körper läßt beim Lösen in W. geringe Mengen schwach doppelbrechender Nadelchen zurück. Bei den Druckproben wurde eine graubraune M. erhalten, sll. in W.; aus der M. konnten hexagonale Platten von der Zus. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden. Ein Übergang in eine höher silicierte Form wurde nicht beobachtet. — Schmelze 9 ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). Die Abweichung von den entsprechenden Kalischmelzen setzt sich bei allen Schmelzen mit steigendem SiO_2 -Gehalt in dem Sinne fort, daß alle durch gespannten Wasserdampf in krystallisierte doppelbrechende Körper verwandelt werden, welche einander ähnlich und u. Mk. oft hexagonale Platten zeigen, die aber bei Einw. von W. alsbald in eine Lsg. von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ u. SiO_2 zerfallen. Letztere erscheint meistens in Form von Stäbchen, welche u. Mk. lebhaftere Bewegung und schwache Doppelbrechung zeigen; wahrscheinlich liegt eine kolloidale SiO_2 vor. In anderen Fällen bildet sich die SiO_2 in kompakteren, dem natürlichen Quarzsand durchaus ähnlichen Formen. Technisches festes *Natronwasserglas* ($3,4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) lieferte bei den Druckproben eine harte M. von geringer Doppelbrechung. Beim Erhitzen kleiner Stückchen auf dem Platinblech quellen sie sehr stark auf und bilden eine schaumige M. Durch W. wird die unveränderte M. zum größten Teil gel. Aus der Lsg. konnte nur $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, bezw. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure und hat die Zus. $2,95\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. — Die Schmelze 10: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, ein klares Glas, lieferte beim Druckversuch eine stark doppelbrechende krystallisierte Substanz von der Zus. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2,3\text{H}_2\text{O}$. Mit W. trat wiederum Spaltung in $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ und Dikieselsäure ein. — Die Behandlung der Schmelze 11: $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (opaker Glaskuchen) im Druckröhrchen führte zu einem ganz ähnlichen Ergebnis. — Die Schmelze 12: $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ kam dagegen vollkommen krystallisiert aus dem Ofen. Nach nochmaligem Einschmelzen bei ca. 1400° waren hexagonale Blättchen in der M. sichtbar. Bei Behandlung der durch Einw. von gespanntem W. erhaltenen M. mit k. W. ging eine Mischung von m- und Disilicat in Lsg., während $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im Rückstand blieb. — Die durch zweimaliges Erhitzen bei ca. 1400° erhaltene Schmelze $8\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ war krystallisiert; die Krystalle scheinen nach Pulvern aus Nadeln zu bestehen. Der Druckversuch und die nachträgliche Behandlung mit k. W. verliefen durchaus ähnlich, wie in den früheren Fällen, nur war die Ggw. des in hexagonalen Platten krystallisierenden Hydrats zu erkennen. Um die Frage zu entscheiden, ob die in den Rückständen der Wasserbehandlung auftretenden, sich bewegenden Stäbchen als Embryonen des Bergkrystalls bei Erhöhung von Temp. und Druck größer ausfallen, wurde ein Druckrohrversuch bei 242° ausgeführt. Die Substanz verhielt sich zwar gegenüber W. ähnlich wie früher, aber der Rückstand zeigte keine kolloidale Beschaffenheit. U. Mk. erschienen Säulchen ohne Eigenbewegung und mit verstärkter Doppelbrechung. Im Rot zeigte sich bei den größeren ein lebhaftes Farbenspiel. — In

der Natronreihe ist also durch Einw. des gespannten Wasserdampfes nur eine Verb., $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ mit Sicherheit festgestellt worden. Die übrigen Verbb. scheinen Gemische jener Verb. mit SiO_2 zu sein.

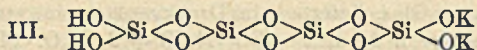
Theoretisches. Nach den Untersuchungsergebnissen scheint es zwei Arten von Alkalisilicaten zu geben: eine, die auf dem Schmelzwege entsteht, und eine, die aus dieser durch Umwandlung (durch gespannten Wasserdampf) entsteht. In der ersten Reihe sind vom Metasilicat aufwärts die Glieder $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und von $\text{K}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{21}$ aufwärts krystallisiert zu erhalten. In der Umwandlungsreihe sind, abgesehen vom K_2SiO_3 , nur die Glieder mit paarweisen Si-Atomen vorhanden. Bei Na krystallisieren in der Schmelzreihe die Verbb. Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und diejenigen von $\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ aufwärts. In der Umwandlungsreihe bleibt es bis auf einen Fall zweifelhaft, ob die krystallinischen Körper einheitlich sind. Die Silicate der Schmelzreihe, die eigentlichen „Wassergläser“, bilden mit W. klebrige Fll. Der SiO_2 -Gehalt der l. Verbb. deutet bis zu ca. 4 Mol. auf 1 Mol. K_2O hin. Die Lsgg. enthalten meistens alle erwähnten Verbb. gleichzeitig und geben die technischen Wasserglaslsgg. ab. Die Verbb. der Umwandlungsreihe sind in W. unl., werden aber durch k. W. langsam, durch h. W. und SS. schneller in eine um 2 Si-Atome ärmere Kieselsäure und dikieselsaures K zers. Die Schmelzen leiten sich wohl durchweg von der Metakieselsäure, $(\text{OH})_2\text{Si} : \text{O}$, durch Verkettung mehrerer Mol. miteinander her, und zwar in der durch Formel I. veranschaulichten Art.



In der Umwandlungsreihe löst sich die Doppelbindung des am Si haftenden O-Atoms, indem 2 Mol. der entstandenen Orthokieselsäure zu einem Dikieselsäuremol. zusammentreten (II.):



Letztere bildet in Form des Alkalisalzes den Grundstock zu einer neuartigen Verkettung, so daß sich z. B. für $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ die Formel III. ergibt.



Die Spaltung dieser Ketten erfolgt an der Stelle, welche den mit dem Metallatom beschwerten Hydroxylen am nächsten liegt. — Die *Zeolithe* und andere Silicate gelten als Doppelsilicate. Nach den Untersuchungsergebnissen ist diese Ansicht nicht immer die allein zutreffende. Die *Zeolithe* können ebensogut als Verbb. der Alkalisilicate mit Aluminaten betrachtet werden. — Der Umstand, daß die mit gespanntem Wasserdampf behandelten Silicatschmelzen gewissermaßen eine zweite Schmelzung durchgemacht und zu harten Stengeln zusammengefrittet waren, führte zu der Vermutung, daß es sich hier um ein natürliches Kittmittel, um einen natürlichen Zement handle. Verss. haben die Vermutung bestätigt. Sand beliebiger Herkunft mit 10% der hochsilicierten Alkalisilicate zusammengepreßt, läßt sich in gespanntem Wasserdampf zu großer Härte verbinden, etwa zu der Härte des Sandsteins usw. Von den erhaltenen *künstlichen Gesteinen* sind nur die mit K-Silicat verkitteten im W. haltbar. Die mit Na-Silicaten gewonnenen zerfallen im W. in kurzer Zeit. Zum Schluß weist Vf. auf die Möglichkeit der Verwendung der mit gespanntem Wasserdampf erhaltenen Silicate für keramische Zwecke hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 397—436. 12/2. [10/1.*] Bunzlau. Kgl. Keram. Fachschule.)

SCHÖNFELD.

C. C. Meloche, *Die Derivate des Perceroxyds*. Teil II. (Teil I: S. 204.) *Percernatriumcarbonat*. 26 g Ceroammoniumnitrat in 30 ccm W. werden unter Röhren langsam zu 350 ccm einer gesättigten Lsg. von Ammoniumcarbonat, die 10 ccm 30%ig. H_2O_2 enthalten, gegeben. Durch das Gemisch wird ein lebhafter Strom von Luft oder CO_2 geleitet, bis eine konstante Tieffärbung eingetreten ist, was etwa 3 Stdn. dauert. Unter Röhren versetzt man das Gemisch nun mit 200 g wasserfreiem Na_2CO_3 . Das Gemisch wird im Vakuumexsiccator, der H_2SO_4 (konz.) im unteren Teil u. KOH im oberen Teil enthält, bis zur völligen NH_3 -Absorption eingeengt (ca. 48 Stdn.). Die Paste wird mehrfach mit wenig W. extrahiert und durch einen BÜCHNERSchen Trichter abgesaugt, die Extraktion wird so lange, wie die Lsgg. tief gefärbt sind, fortgesetzt. Die verschiedenen Extrakte läßt man getrennt bei 5° 48 Stdn. stehen. Die ausgedehnten Krystalle werden abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Die Krystalle sind zuweilen 1 cm lang u. 2—3 mm dick. Die kleinen Krystalle erscheinen schwarz, die großen tiefrot, in dünnen Schichten durchscheinend. Swl. in k. W. In trockener Luft verwittert die Verb. leichter als die Kaliumverb. In feuchter Luft über 0° tritt leicht Hydrolyse ein, die Krystalle nehmen eine schmutzige Grünfärbung an. Mit großen Mengen W. über 0° tritt völlige Zers. ein unter B. eines gelatinösen, orangeroten Nd. Die Zus. der Verb. ist: $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4Na_2CO_3 \cdot 30H_2O$. Das Verhalten der Verb. ähnelt in chemischer Beziehung dem Kaliumsalz, in physikalischer Beziehung ist das Verhalten verschieden. — Die entsprechende *Rubidiumverb.* ist in einer zu einer eingehenden Unters. zu geringen Menge erhalten. Die erhaltenen Krystalle sind rubinrot und ähneln denen der Kaliumverb. — Die Herst. einer *Percerammoniumcarbonatlsg.* ist beschrieben, die Isolierung der Verb. ist nicht gelungen. Das Verhalten der Lsg., welche man durch Einw. von H_2O_2 auf ein in einer Kaliumacetatlag. gelösten Ceroverb. erhält, ist beschrieben, die Lsg. enthält Cer in der Perceriform. Die Lsg. des Percerikaliumacetats wird durch W. hydrolysiert, aus KJ wird Jod in Freiheit gesetzt, mit K_2CO_3 resultiert ein blutrote Lsg., mit H_2O_2 ein rotbrauner Nd. Fügt man eine Kaliumacetatlag., die wenig Eg. enthält, zu der Percerikaliumacetatlsg., so wird unter teilweiser Zers. O in Freiheit gesetzt. Eine Isolierung des Doppelsalzes ist nicht gelungen. Allgemein ist folgendes charakteristisch: Der metallische Bestandteil außer dem Cer stellt eine starke Base dar, das Säureradikal stellt eine schwache S. dar. Das einfache Salz, welches sich mit dem Percerikomplex vereinigt, ist sl. Aus den Analysen folgt, daß das Cer in einer Oxydationsstufe vorliegt, die CeO_3 entspricht. Die Hälfte des gesamten O, der direkt mit Cer verbunden ist, ist unter gewissen eingeschränkten Bedingungen für nasse Oxydationen verwendbar. Zwei Drittel des gesamten verwendbaren O stammen von H_2O_2 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2645—52. Dezember. [13/9.] 1915. Madison. Wisconsin.)

STEINHORST.

Alb. Colson, *Über die durch einen festen Körper, welcher in den Zustand einer gesättigten oder verdünnten Lösung übergeht, entwickelte Wärme. Fall des Kochsalzes*. Vf. hat beobachtet, daß 1 Mol. NaCl = 58,5, gel. in 2400 ccm W., bei 8° 1500, bei 22° 1100 Cal. absorbiert, was einem Unterschied von 27% entspricht, und daß bei gleichbleibender Temp. die absorbierte Wärme von 1510—1540 Cal. schwankt, wenn das Lösungsvolumen von 2400—4500 ccm wechselt. Dagegen bewegt sich die von 1 Mol. NaCl beim Übergang in die gesättigte Lsg. absorbierte Wärme zwischen 8 u. 22° um 460 Frigorien herum. — Zur Best. der *Sättigungswärme des NaCl* verfuhr Vf. nach folgender Überlegung. Die molekulare Sättigungswärme L entspricht bei einer gegebenen Temp. der Anzahl Frigorien, welche beim Übergang des festen NaCl-Moleküls in die gesättigte Lsg. entwickelt wird. Beobachtet man beim Verdünnen dieser Lsg. auf einen bestimmten NaCl-Gehalt a

die molekulare Entw. von f Frigorien, so entspricht $L + f$ der Anzahl von Frigorien, welche nötig ist, um das feste NaCl-Mol. in die Form der Lsg. vom Gehalt a zu bringen. Andererseits gelangt man zum gleichen Resultat durch direktes Auflösen des festen Mol. zur Lsg. vom Gehalt a , wobei sich F Frigorien entwickeln. Man erhält so $L + f = F$ u. $L = F - f$. Die Ergebnisse dieser Bestat. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Die molekulare Sättigungswärme des NaCl, welche bei 15° etwa 460 Frigorien entspricht, ändert sich unterhalb und oberhalb dieser Temp. nur wenig. — 2. In verd. Lsg. (12,5 g NaCl pro 1 W.) überschreitet dagegen der durch das Auflösen des Salzes erzielte thermische Effekt bei 7° 1540 Frigorien und vermindert sich bis 22° um 27%. Dieser thermische Effekt vermindert sich weiter um 4%, wenn die Verdünnung von 12,5 g auf 36 g pro 1 geändert wird. Verd. Kochsalzlgg. zeigen demnach keine konstante Lösungswärme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 414—16. [4/10.* 1915].) DÜSTERBEHN.

Malcolm Percival Applebey und **William Hughes**, *Die Dampfdrucke einiger gesättigten, wässrigen Lösungen*. Nach Verss. von BERKELEY (vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 489; C. 1911. II. 1630) ist der osmotische Druck per Mol. in gesättigten Lsgg. anorganischer Salze mit Ausnahme des *Thalliumnitrats* stets größer, als der nach VAN'T HOFF berechnete. Dieses abweichende Verhalten des *Thalliumnitrats* ist nun durch statische *Dampfdruckmessungen* an gesättigten Lsgg. des Salzes in der Nähe des Kp. bestätigt worden, nachdem die Brauchbarkeit des Verf. durch Unterss. an NaNO_3 - u. Na_2SO_4 -Lsgg. erwiesen worden war. Aus dem Dampfdruck (D) der Lsgg. wurde der osmotische Druck (P) in Atm. nach der Formel von PORTER berechnet:

NaNO_3	120°	121°	122°	123°	Na_2SO_4	101°	102°	103°	104°
D	747,0	768,35	788,9	808,6	D	706,4	734,8	763,7	794
P	1089,5	1094,9	1104,2	1116,3	P	172,2	166,2	160,6	154,8
P/c	88,83	88,91	89,32	89,94	P/c	66,30	64,09	62,03	59,85
TlNO_3		94°	96°	98°	100°	102°	104°	106°	
D		554,4	588,9	624,5	661,8	702,3	745,3	792,0	
P		147,1	173,3	195,9	217,8	237,0	254,5	268,8	
P/c		23,61	25,64	26,75	27,26	27,01	25,93	23,88	

Bei den beiden Na-Salzen wächst P/c stetig mit der Konzentration, während beim TlNO_3 ein Maximum bei etwa 100° auftritt; auch sind die tatsächlichen Werte bei dem letzteren Salze sehr klein. Der Verlauf der P/c - c -Kurve für TlNO_3 kann als Ergebnis zweier Ursachen erklärt werden, nämlich der normalen Erhöhung von P/c mit wachsender Konzentration und der zunehmenden Assoziation des Salzes. Es ist sehr wohl möglich, daß die Assoziation bis zum reinen geschmolzenen Salze weiter zunimmt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1798—1814. Dezember 1915. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Lab.) FRANZ.

A. J. Grant und **C. James**, *Einige Verbindungen der seltenen Erden*. *Terbiumpyromucate*, $\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. B. durch Neutralisieren der wss. Lsg. der S. mit Terbiumhydroxyd auf dem Wasserbade. Radial angeordnete Krystalle, die in W. sl. sind. — *Terbium-1,2,4-bromnitrobenzolsulfonat*, $\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{O})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Das analog erhaltene Gemisch wird eingedampft und mit A. extrahiert, der verbleibende Rückstand ergibt aus W. eine schwere, weiße Verb., die aus sehr kleinen Krystallen besteht. — *Terbiumpropionat*, $\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dünne, weiße, pulverförmige, voluminöse Krystalle. — *Caesiumcerichlorid*, stellt eine nicht sehr stabile Verb. dar. In eine Suspension von Cerihydroxyd in A. wird in der

Kälte HCl-Gas eingeleitet. Das gebildete Cerichlorid wird mit Caesiumchlorid in wss. A. vermischt. Der gelbe Nd. wird auf dem Filter mit A. gewaschen. — *Lanthanferronitrat*, $3\text{Fe}''(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ferronitrat ist erhalten durch Einw. von HNO_3 (D. unter 1,12) auf FeS . Die Fl. wird unter 60° eingeeengt, die gebildeten sehr instabilen, grünen Krystalle von $\text{Fe}''(\text{NO}_3)_2$ werden in W. gelöst und mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ versetzt. Im Vakuumexsiccator über NaOH wird eingeeengt. Flache, grüne, hexagonale Krystalle in trockener Luft ziemlich stabil. In feuchter Luft tritt Zers. unter B. eines basischen Ferrisalzes ein. — *Lanthanpyromucal*, $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus h. W. — *Yttriumpyromucal*, $\text{Yt}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Diese beiden Verbb. sind analog dem Terbiumpyromucal hergestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2652—54. Dezember. [11/10.] 1915. Durham. New Hampshire. Col. Chem. Lab.)

STEINHORST.

O. BAUER und O. VOGEL, *Beitrag zur Kenntnis der Aluminium-Zink-Legierungen*. (Vgl. BAUER, Stahl u. Eisen 35. 445; C. 1915. II. 1121.) Es sollten Gefüge und Zustandsdiagramme obiger Legierungen einer Nachprüfung unterzogen werden, da auch die neueste Arbeit hierüber von ROSENHAIN und ARCHBUTT (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 211. A. 315) noch einige Punkte ungeklärt läßt. Nach einer kritischen Besprechung der älteren Zustandsdiagramme dieser Legierungen von SHEPHERD, EGER, EWEN, TURNER, sowie von ROSENHAIN und ARCHBUTT geben Vff. ihre durch eigene thermische und mkr. Unterss. vorgenommene Ergänzung des Zustandsdiagramms der letzten beiden Autoren und schließen ihre Unterss. über die Best. der *Kugeldruckhärte* der Al-Zn-Legierungen im abgeschreckten und angelassenen Zustande an nebst einer Besprechung der von anderer Seite mitgeteilten Ergebnisse von Härte- und Festigkeitsunterss., sowie von Bestst. der D.

Einige weitere Verss. wurden mit aus dem Handel stammenden Al-Blechen (zinkfrei) und mit Profilen aus Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn, deren Gefüge also aus γ -Mischkrystallen besteht, angestellt. Da den Profilen äußerlich nicht anzusehen ist, ob sie zinkfrei oder zinkhaltig sind, wurden sie nach einem schnell auszuführenden Verf. daraufhin geprüft, das darauf beruht, daß die γ -Mischkrystalle sich beim Ätzen mit NaOH dunkel färben. Dazu werden Abschnitte des Profils in 5%ig. NaOH untergetaucht, wobei starke H-Entw. stattfindet. Nach 5 Minuten werden die Abschnitte herausgenommen. War das Al zinkfrei, so bleibt das Profil weiß, war es zinkhaltig, so färbt sich die Oberfläche tiefschwarz; der Überzug ist unter fließendem W. mit Watte nicht abwischbar im Gegensatz zu einer durch höheren Cu-Gehalt (z. B. 2,9% Cu) verursachten dunklen Färbung. Nach Angabe von Festigkeitsverss. mit Al und mit Profilen aus eine Al-Zn-Legierung mit 8,73% Zn in verschiedenen Zuständen der Wärmebehandlung besprechen Vff. Verss. über den Angriff von W. und von Atmosphärlin auf zinkfreies Al-Blech und auf Profile aus Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn. Nach früheren Unterss. (HEYN und BAUER, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 2; C. 1911. I. 913) verursacht Leitungswasser bei Einw. auf Al Beulenbildung und Aufblättern. Die jetzigen Verss. wurden mit Leitungswasser des Amtes, destilliertem W. und Nordseewasser angestellt; sie zeigten sowohl bei dem Al-Blech, wie bei den Profilen qualitativ die früher (l. c.) gemachten Wahrnehmungen, die durch einige quantitative Verss. ergänzt wurden. Es sollte dadurch erforscht werden, ob mit allmählich steigender Anlaßtemp. (100, 200, 300° usw.) die Stärke des Angriffes sich ändert. Es zeigte sich, daß sich bei 400° angelassenes Al-Blech am günstigsten verhält, da Aufbeulungen und Aufblätterungen fast völlig verschwunden sind, und der Gesamtgewichtsverlust fällt. Das Profil mit 8,73% Zn verhält sich am ungünstigsten nach dem Anlassen bei 200° , am günstigsten nach

dem Anlassen zwischen 400 und 500°; der Gesamtgewichtsverlust ist hier nur gering, und es fehlen die starken örtlichen Anfressungen. Die Einw. der Atmosphärrillen bewirkte bei dem zinkfreien Al-Blech weder im angelassenen, noch im nicht angelassenen Zustande Aufbeulungen oder Ausblühungen; die Proben überzogen sich nur mit einer mattgrau erscheinenden dünnen Haut. Die Profile dagegen bedeckten sich dabei mit weißlichen, punktförmig über die Oberfläche verteilten, kleinen Ausblühungen, die nach dem Abwischen narbenartige Aufrauungen der Oberfläche erkennen ließen.

Einen Schutz des Al und der Al-Zn-Legierungen mit 7—10% Zn gegen die Einw. des W. scheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen folgendes Verf. der Vf. zu bieten: Die Proben taucht man 2—4 Stdn. in eine auf 90—95° w. Lag., die in 1000 ccm destilliertem W. gel. enthält 25 g K_2CO_3 , 25 g $NaHCO_3$ und 10 g $KHCrO_4$. Die Proben überziehen sich dabei unter schwacher Gasentw. mit einem hellgrauen, irisierenden Belage, der nach längerer Einw. in Tiefschwarzgrau übergeht. Nach dem Herausnehmen aus dem Bade werden die Proben mit W. abgespült und getrocknet. Ob das Verf. im Großen anwendbar ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Eine merkbare Änderung der Festigkeitseigenschaften wird durch das angegebene Schutzverf. nicht bewirkt. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 33. 146—98. Abt. für Metallographie.) RÜHLE.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate ($MnSO_4$ mit Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4)*. (8. Mitteilung.) (7. Mitt. s. Gazz. chim. ital. 44. I. 487; C. 1914. II. 202.) Aus der kryoskopischen Unters. der betreffenden Systeme, deren Einzelresultate im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben sind, ergibt sich, daß $MnSO_4$ mit Li_2SO_4 keine Verb. gibt. Mit Na_2SO_4 entstehen zwei bisher unbekannte Verbb.: $3MnSO_4, Na_2SO_4$ und $MnSO_4, 3Na_2SO_4$. Mit K_2SO_4 entsteht nur die eine schon bekannte Verb. $2MnSO_4, K_2SO_4$. (Gazz. chim. ital. 45. II. 368—76. 18/11. [10/8.] 1915. Rom. Lab. chim. della Sanità.) POSNER.

A. D. Donk, *Einige Bestimmungen im System: Bleisulfat, Schwefelsäure und Wasser bei verschiedenen Temperaturen*. Mit Hilfe der Methode von SCHREINEMAKERS (Chemisch Weekblad 1. 329) versuchte Vf. festzustellen, ob beim Eindampfen der H_2SO_4 in Bleikammern das Doppelsalz $PbSO_4 \cdot H_2SO_4$ gebildet wird. Zu diesem Zwecke wurde das System $PbSO_4, H_2SO_4, H_2O$, bei 0, 50, 100, 150 u. 200° untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Das Doppelsalz tritt in den untersuchten Systemen als feste Phase nicht auf. (Chemisch Weekblad 13. 92—97. 22/1. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

P. Lipp, *Freie organische Radikale*. Ein zusammenfassendes Referat, unter besonderer Berücksichtigung der Verbb. mit 3- u. 2-wertigem Kohlenstoff. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 35—74. 27/4. 1915. [22/12. 1914].) BUGGE.

F. M. Seibert und G. A. Burrell, *Die kritischen Konstanten des n-Butans, Isobutans und Propylens, sowie deren Dampfdrucke bei Temperaturen zwischen 0 und 120°*. Die kritischen Daten für n-Butan, Isobutan und Propylen sind in der Tabelle zusammengestellt:

	Temp.	Druck, mm Hg	Druck, Atmosph.	a.	b.
n-Butan . .	153,2°	27 113	35,67	0,028 83	0,005 470
Isobutan . .	133,7°	27 771	36,54	0,025 62	0,005 096
Propylen . .	92,6°	34 463	45,34	0,016 68	0,003 692.

a. und b. sind aus der Gleichung von VAN DER WAALS berechnet:

$$a = \frac{27}{64 (273)^2} \cdot \frac{T_k^3}{p_k} \quad b = \frac{1}{8,273} \cdot \frac{T_k}{p_k}$$

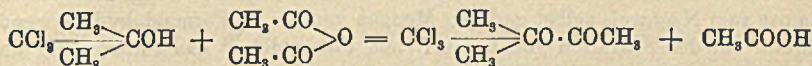
Die Dampfdrucke der drei Gase sind in der folgenden Tabelle zus ammengestellt

Temp.	Druck (mm Hg)			Temp.	Druck (mm Hg)		
	Isobutan	n-Butan	Propylen		Isobutan	n-Butan	Propylen
130°	20 600	70°	8 700	6 700	22 800
120°	21 700	18 100	60°	7 000	5 400	18 900
110°	18 600	14 700	50°	5 600	4 300	15 500
100°	15 400	12 500	40°	4 400	3 350	12 600
90°	13 000	10 700	30°	3 400	2 550	9 900
80°	10 650	27 400	0°	4 400

(Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2683—91. Dezember [27/9.] 1915. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines. Lab. for Gas Investigations.)
STEINHORST.

L. W. Winkler, *Über die Darstellung wasserfreier Alkohole.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718.) Käufliche Ca-Späne werden mit einem nicht zu feinen Drahtsieb ausgesiebt, wobei die Hauptmenge des Ca-Nitrids durch das Sieb fällt. Zur Entfernung der anhaftenden Petroleumspuren werden die Späne mit trockenem CCl_4 gewaschen und an der Luft, besser in CO_2 , getrocknet. Das Ca, welches jetzt nur geringe Mengen Nitrid enthält, wird zum Entwässern des A. benutzt (20 g auf 1 l A.). Um aus dem wasserfreien Destillat NH_3 zu entfernen, löst man in 1 l Destillat einige Zentigramm Alizarin, entnimmt 10 ccm und löst darin 0,5 g getrocknete Weinsäure. Von dieser Lsg. gibt man so viel zum A., bis deren rötlichblaue Farbe reingelb geworden ist, und fügt noch einige Tropfen Weinsäurelösung hinzu. Darauf wird, unter Ausschluß von Luft, nochmals dest. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 18. 18/1. 1916. [3/12. 1915.] Budapest.)
SCHÖNFELD.

T. B. Aldrich, *Monoacetyltrichlortertiärbutylalkohol (Acetylchloreton).* Trichlortertiärbutylalkohol ergibt beim Acetylieren eine Monoacetylverb. gemäß der Gleichung:



Zur Ausführung der Rk. kocht man 1 Tl. des Trichlortertiärbutylalkohols (Chloreton) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (wasserfrei) 2 Stdn., Kp.₂₅₀ 151—153°. Zur Hydrolyse von vorhandenem Ausgangsmaterial kocht man mit 10% NaOH, wobei die Acetylverb. unverändert bleibt. Die Analyse ergab die Zus. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_3$. Durch Kochen mit W. wenig hydrolysierbar, mit H_2SO_4 hydrolysierbar. Am leichtesten erfolgt die Hydrolyse durch Kochen mit dem 3—4-fachen Vol. konz. HNO_3 . Die Löslichkeiten der Acetylverb. sind fast die gleichen, wie die des Ausgangsmaterials. Sll. in A., Aceton, Ä., Chlf., Bzl. etc., unl. in W. Weniger flüchtig, als Chloreton. Die Acetylverb. besitzt anästhetische Eigenschaften, ähnlich Chloreton u. Brometon, doch in geringerem Maße als diese, wegen der geringeren Löslichkeit in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2720 bis 2723. Dezember [13/9.] 1915. Detroit, Mich. PARKE, DAVIS & Co., Research Lab.)
STEINHORST.

G. B. Frankforter und Sterling Temple, *Gleichgewichte in Systemen, die höhere Alkohole, Wasser und Salze enthalten.* Es sind in Fortsetzung der Unterss. von FRANKFORTER und FRARY (Journ. of Physical. Chem. 17. 402; C. 1913. II.

421) sieben neue Systeme untersucht und die Zustandsdiagramme aufgenommen: I. n-Propylalkohol, Na_2CO_3 und W.; II. Isopropylalkohol, KF und W.; III. Isopropylalkohol, K_2CO_3 u. W.; IV. Allylalkohol, KF u. W.; V. Allylalkohol, K_2CO_3 und W.; VI. Allylalkohol, Na_2CO_3 u. W.; VII. Allylalkohol, NaCl u. W. Kurven sind für die Best. des Gehaltes an W. im Allyl-, bezw. Isopropylalkohol ausgearbeitet, die Methode ist die gleiche, wie die von FRANKFORDER, FRARY (l. c.) für Äthyl- u. n-Propylalkohol beschriebene. Es ist keinerlei Beweismaterial dafür gefunden, daß die aussalzende Eigenschaft von der Konstitution des Salzes oder des Alkohols abhängt. Die aussalzende Eigenschaft eines Salzes scheint eine Funktion ihrer Löslichkeit in W. und in dem betreffenden Alkohol zu sein, ferner von der Menge W., mit welcher das niedrigste Hydrat gebildet wird, sowie von der Fähigkeit des Alkohols, das W. des Hydrats zu ersetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2697—2716. Dezember [16/9.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota. Dept. of Chem.)

STEINHORST.

Hermann Kunz-Krause, *Über kupferhaltigen Formaldehyd.* (Vergl. Apoth.-Ztg. 30. 141; C. 1915. II. 49.) Das Vorkommen von Kupfer im Formaldehyd ist auf die Flüchtigkeit des ameisensauren Cu zurückzuführen, welches bei der Darstellung des Formaldehyds unter Verwendung von Kupferdrahtspiralen als Katalysatoren gebildet wird. Auch die Bildung von flüchtigem Kupfercarbonyl, CuCO , gemäß der Gleichung: $\text{HCHO} + \text{CuO} = \text{CuCO} + \text{H}_2\text{O}$ ist nicht unmöglich. — Geringere, an sich nicht mehr färbende Mengen von Cu lassen sich bis zu einer gewissen Mindestgrenze durch die auf Zusatz von überschüssigem NH_3 entstehende Blaufärbung erkennen. Eine noch schärfere Rk. auf Cu steht in der charakteristischen grünblauen Färbung zur Verfügung, die kupferhaltiger Formaldehyd auf Zusatz einiger Tropfen Pyridin annimmt. Ein weiterer, äußerst scharfer und sicherer Kupfernachweis ist durch freiwillige Verdunstung von etwa 50 g Formaldehyd an der Luft möglich. Während der als Rückstand hinterbleibende feste Metaformaldehyd bei Abwesenheit von Cu völlig weiß, d. h. farblos erscheint, genügen die geringsten Spuren von Cu, um dem Rückstand, besonders an den Rändern, eine prächtig hellgrünblaue Färbung zu geben.

In fast ebenso einfacher Weise läßt sich die adsorptive Wrkg. fein verteilter Cellulose zum Nachweis selbst geringer Mengen von Cu im Formaldehyd verwenden. Während bei der Filtration von kupferfreiem Formaldehyd das Filter völlig ungefärbt bleibt, zeigt das den Trichterrand nicht erreichende, bedeckt zu haltende Faltenfilter bei dem geringsten Kupfergehalt des Aldehyds nach dem Trocknen und besonders im durchfallenden Licht den gleichen schön grünblauen Schein wie kupferhaltiger Metaformaldehyd. Da dieser adsorptive Entzug des Cu durch die Cellulose bis zu einem gewissen Höchstgehalte des Formaldehyds an Cu quantitativ verläuft, so ist in diesem Verhalten der Cellulose ein erster, bequemer Weg zur Entkupferung des Formaldehyds gegeben. Führt mehrmaliges Filtrieren noch nicht zum Ziele, so empfiehlt es sich, den Formaldehyd vorher mit fein verteiltem Filtrierpapier oder Zellstoff zu schütteln. Schließlich läßt sich die Entkupferung des Formaldehyds auch durch elektrolytische Abscheidung des Cu auf eingestellten, blanken Eisenstäbchen erreichen — Sauer reagierende Formaldehyde sind zum Zwecke der Entkupferung durch Fe am besten noch vor dem Einstellen der Eisenstäbchen durch Schütteln mit CaCO_3 und darauffolgende Filtration zu entsäuern. Der nach dem letzteren Verf. entkupferte Formaldehyd ist zunächst noch von kolloidal gel. Ferrihydroxyd ockerfarbig getrübt; man läßt ihn einige Tage stehen und filtriert dann. (Apoth.-Ztg. 31. 66—67. 9/2. [Januar.] Dresden. Chem. Inst. d. Tierärz. Hochschule.)

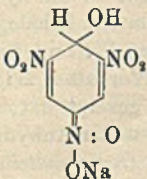
DÜSTERBEHN.

L. Mascarelli und G. Sanna, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure (Sättigungskurven der binären Systeme)*. (IV. Mitteilung.) (III. Mitt. s. S. 143.) Die Existenz der drei SS. von der Zus. und Konstitution der Erucasäure kann nur auf Polymerie oder Polymorphismus beruhen. Da durch die früheren Unters. Polymerie ausgeschlossen wird, bleibt nur die Möglichkeit von Polymorphismus oder von chemischer Isomerie. Ersterer ist an den kristallinischen Zustand gebunden, während Isomerie auch im flüssigen oder gasförmigen Zustand existieren kann. Die Vf. haben daher das Gleichgewicht fest-flüssig in den verschiedenen binären Systemen untersucht. Die Arbeit, die die einzelnen Messungsergebnisse in Tabellen und Kurven ausführlich wiedergibt, führte zu folgender Feststellung. Die Systeme *Erucasäure-Brassidinsäure*, *Erucasäure-Isoerucasäure* und *Erucasäure-Behensäure* geben keine gemischten Krystalle. Ihre Kurven setzen sich aus zwei Zweigen zusammen (auf denen sich reines Lösungsmittel abscheidet), die sich in einem eutektischen Punkte treffen. Die Systeme *Isoerucasäure-Brassidinsäure* und *Brassidinsäure-Behensäure* geben in beschränktem Umfange gemischte Krystalle. Ihre Kurven bestehen noch aus zwei Zweigen (auf denen sich jedoch gemischte Krystalle abscheiden). Das System *Isoerucasäure-Behensäure* gibt in jedem Verhältnis gemischte Krystalle. Die Kurve zeigt nur einen Zweig, der durchweg zwischen den beiden Schmelztemp. beider Komponenten verläuft. Abgesehen von der Erucasäure, bei deren Ggw. in binären Systemen niemals gemischte Krystalle auftreten, ist es bei den anderen SS. zweifelhaft, ob sie monomorph sind, oder ob es sich, wenigstens teilweise, um dimorphe Verbb. handelt. Die vorliegende Unters. macht es wahrscheinlich, daß die Brassidin-, Isoeruca- und Behensäure gemischte Krystalle infolge von Isopolymorphismus geben. Keine der Kurven deutet auf die B. von Verbb. hin, so daß die Möglichkeit ausgeschlossen wird, das dritte Isomere entstehe etwa durch Addition aus den beiden anderen. Auch diese Verss. zeigen wie die früheren, daß die Konstitution der Erucasäure von der der beiden anderen SS. verschieden ist. Die Konstitution der Brassidinsäure und der Isoerucasäure muß der der Behensäure ähnlich sein. Die Frage nach der Verschiedenheit dieser beiden ungesättigten trans-SS. bleibt ungelöst. (Gazz. chim. ital. 45. II. 335—48. 18/11. [3/8.] 1915. Cagliari. Lab. für pharmazeut. Chemie d. Univ.)

POSNER.

Michele Gina, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktivität von Nitrogruppen in aromatischen Verbindungen*. (V. Mitteilung über aromatische Nitroverbindungen.) (Forts. von Gazz. chim. ital. 45. I. 557; C. 1915. II. 695.) Das Verhalten der Nitroverbb. namentlich in der aromatischen Reihe läßt sich bisher nicht mit Hilfe einer experimentell begründeten Theorie über den Mechanismus der Nitrogruppe ausreichend erklären. Vf. hat daher Unterss. über die sehr verschiedenartige Funktion der Nitrogruppe unter wechselnden Bedingungen unternommen.

Hierbei wurde das Natriumhydroxyadditionsprod. des *Trinitrobenzols*, $C_6H_3(NO_2)_3$, + NaOH isoliert, für das Vf. nebenstehende Konstitution annimmt. Diese Verb. war bisher nicht bekannt, weil bei der Einw. von Natriumhydroxyd auf Trinitrobenzol in methylalkoh. Lsg. Substitution einer Nitrogruppe durch Methoxyl eintritt. Das Additionsprod. entsteht aber in acetonischer Lsg. Rotbrauner, krystallinischer Nd. Explodiert beim Erhitzen, sl. in W. Durch SS. wird Trinitrobenzol zurückgebildet.



Vf. hat früher (l. c.) beobachtet, daß viele aromatische Nitroverbb. in der Wärme mit Diphenylamin eine Färbung geben, die beim Erkalten oder besser beim Erstarren der geschmolzenen M. verschwindet. Vf. hat einige neue Systeme dieser

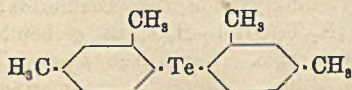
Art untersucht und ebenso wie in der vorigen Arbeit gefunden, daß die Färbung nicht mit der Bildung einer Additionsverb. zusammenhängt. Für Nitroverb. mit einem beweglichen Kernwasserstoff hat BRUNI Dissoziation! und damit die Wahrscheinlichkeit der B. einer Isonitrosogruppe: NOOH in Benzonnitril als Lösungsmittel nachgewiesen. Vf. nimmt an, daß im vorliegenden Falle, wo die Färbung auch bei Nitroverb. ohne bewegliches Wasserstoffatom eintritt, das Diphenylamin im geschmolzenen Zustande dissoziiert, und daß die Nitrogruppe sich mit Hilfe des Imidwasserstoffs aus dem Diphenylamin in die Isonitrogruppe umwandelt. Dafür spricht die Tatsache, daß derartige Färbungen auch mit anderen Imidoverbb., wie Carbazol oder Methylanilin auftreten. Die Färbung, die verschiedene Nitroverb. mit Acenaphthen geben, rührt von der B. einer Additionsverb. her.

Es wurden folgende Systeme kryoskopisch untersucht: *Diphenylamin-m-Dinitrobenzol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 4 : 3. Die geschmolzene M. zeigt intensiv rote Farbe, die beim Erstarren der eutektischen M. momentan verschwindet. — *Diphenyl-2,4-Dinitrotoluol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 4 : 3. — *Diphenylamin- α -Trinitrotoluol* bilden eine labile Additionsverb. im Verhältnis 3 : 2. — *m-Dinitrobenzol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1, die bei 72,3° schm. — *2,4-Dinitrotoluol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1, die bei 61° schm. — *α -Trinitrotoluol-Acenaphthen* bilden eine Additionsverb. im Verhältnis 1 : 1. Diese *Additionsverb.* läßt sich aus A. in gelben Nadeln erhalten. F. 109,7°.

Den von HANTZSCH beschriebenen salzartigen Verb. gewisser Nitroverb. mit Natriumalkoholat, welche mit verd. SS. die Nitroverb. nicht unverändert zurückbilden, können die von ANGELI und MEISENHEIMER angenommenen Konstitutionsformeln nicht gut zukommen. In diesen Fällen tritt auch der Stickstoff der Nitrogruppe in Funktion, indem seine Bindung mit dem Kohlenstoffatom des Kernes gelockert wird. Derartige Substanzen explodieren mehr oder weniger leicht beim Erhitzen. Natriumäthylatverb. des *1,3-Dinitrobenzols*, $C_6H_4(NO_2)_2, NaOC_2H_5$. Dunkel gefärbter Nd. in alkoh. Lsg. Liefert mit verd. SS. kein Dinitrobenzol zurück. — Natriumhydroxydverb. des *2,4-Dinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2, NaOH$. Schwärzlicher Nd. in acetonischer Lsg., wl. in A. und Ä., sl. in W. Natriumäthylatverb. des *2,4-Dinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2, 2C_2H_5ONa, C_2H_5OH$. Dunkelroter Nd. in A. Liefert mit verd. SS. kein unverändertes Dinitrotoluol zurück. — Natriumäthylatverb. des *2,4,6-Trinitrotoluols*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3, C_2H_5ONa$. Dunkelroter, krystallinischer Nd. in A., swl. in A. und Ä. Liefert mit verd. SS. kein unverändertes Trinitrotoluol zurück. (Gazz. chim. ital. 45. 348—62. 18/11. [3/9.] 1915. Rom. Chem. Lab. des Inst. für öffentliche Gesundheitspflege.) POSNER.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis orthosubstituierter Xylyltellurverbindungen.* (Vgl. nachfolgendes Ref.) Aromatische Telluride, R_2Te , vereinigen sich leicht mit Cl, Br und J. Die Chloride, R_2TeCl_2 , und die Bromide, R_2TeBr_2 , lösen sich in W. mit saurer Rk. und gehen in die basischen Salze über, die von W. nicht weiter hydrolysiert werden u. aus genügend säurehaltigen Lsgg. wieder in Form von Dihalogenverb. krystallisieren. Die basischen Salze verlieren beim Erhitzen W. und gehen in die basischen Anhydride, $R_2Te(Cl) \cdot O \cdot Te(Cl)R_2$, über. Dieses Verhalten zeigen, wie der Vf. früher (LIEBIGS Ann. 391. 326; C. 1912. II. 1541) gezeigt hat, die Phenyl- u. p-Tolylverb., während die o-Tolylverb. nur in der Form der Anhydride existieren. Der Vf. hat zwei weitere o-substituierte Telluride, das *Di-p-xylyltellurid* und *Di-m-xylyl-4-tellurid*, dargestellt. Beide Telluride verbinden sich mit Cl, Br und J zu krystallinischen Salzen. Die beiden Chloride lösen sich in W. mit saurer Rk.; es werden so Verb. erhalten, deren Analysenwerte auf das basische Salz stimmen; diese basischen Salze werden aber von W. unter B. von Verb. mit ge-

ringerem Chlorgehalt weiter hydrolysiert. Ähnlich verhalten sich die Dibromide; auch hier werden keine Substanzen erhalten, die sich mit neutraler Rk. in W. lösen. Die Dibromide geben mit NaOH die Oxyde, die sich im Gegensatz zu den früher beschriebenen Oxyden der Phenyl-, der o- u. p-Tolylverb. in W. nur mit äußerst schwach alkal. Rk. lösen. — *Di-p-xylyltellurid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Te}$. Aus p-Xylylmagnesiumbromid in Ä. mittels TeBr_2 . Nadeln aus A., F. 72°; wl. in Methylalkohol und A., sonst ll. — Als Nebenprod. wird bei der Darst. des Tellurids *Di-p-xylyl* in Form eines angenehm riechenden Öles erhalten, während JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2112) es als einen krystallinischen, bei 125° schm. Körper beschrieben hat. — *Di-p-xylyltelluroniumsälze*. *Dichlorid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TeCl}_2$. Beim Einleiten von Cl in die äth. Lsg. des Tellurids. Nadeln (aus Chlf. + Methylalkohol), F. 197—198°; sl. in Bzl., Chlf., CS_2 ; wl. in A.; fast unl. in Bzn. u. PAe. — *Dibromid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeBr}_2$. Gelbe, chloroformhaltige Nadeln aus Chlf. + absol. A., F. 189—190°; sl. in Bzl., Chlf., CCl_4 , CS_2 ; wl. in Bzn. u. A. — *Dijodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeJ}_2$. Rotbraune Nadeln mit 1 Mol. Chlf. aus Chlf. + A.; rotbraune Nadeln aus Bzl. + Bzn., sintert von 156° an, schm. zwischen 161 u. 162°; sl. in Bzl., Chlf., CCl_4 und CS_2 , wl. in Bzn. u. A., swl. in PAe. — *Di-p-xylyltelluroniumoxyd*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TeO}$. Aus dem Dibromid mittels wss. NaOH. Chloroformhaltige Nadeln aus Chlf. + Bzn., Krystallpulver aus Bzl., sintert von 223° an, F. 225—226°; l. in Bzl., Chlf., CS_2 , swl. in Bzn. u. PAe. Ist in W. swl.; die wss. Lsg. reagiert äußerst schwach alkal.; aus dieser Lsg. scheidet sich das Oxyd in Nadeln aus. — Kocht man das Dichlorid mit W., so erhält man ein bei 227° schm. Krystallpulver, dessen Analysen Werte geben, die für das basische Chlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}(\text{OH})\text{Cl}$, und auf dessen Anhydrid, $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}(\text{OH})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, stimmen. Beim Kochen mit W. geht diese Verb. in einen chlorärmeren, bei 210° schm. Körper über, der sich in W. abermals mit saurer Rk. löst. — Gibt man zu der wss. Lsg. des einmal aus W. umkrystallisierten Dichlorids KJ, so erhält man ein basisches Jodid als rotbraunes Pulver, das bei 50° sintert und gegen 70° schm. Es kann durch die Analyse nicht festgestellt werden, ob das Jodid in Form eines Hydrates, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}(\text{OH})\text{J}$, oder eines Anhydrids, $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}(\text{OH})\text{J} - \text{H}_2\text{O}$, vorliegt. — *Di-p-xylylmethyltelluroniumjodid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Te}(\text{CH}_3)\text{J}$. Aus dem Tellurid und CH_3J . Krystalle, sintert bei 134°, schm. bei 137° unter Zerfall in die Komponenten. — *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{TeN}_5\text{O}_7$. Nadeln aus A., Schuppen aus W., sintert von 166° an; F. 170°. — *HgCl₂-Doppelsalz des Di-p-xylyltellurids*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te} \cdot \text{HgCl}_2$. Aus dem Tellurid in Ä. mittels wss. HgCl_2 -Lsg. Säulen aus A.; schrumpft von 170° an zusammen, schm. zwischen 179 und 180°. — *HgBr₂-Doppelsalz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te} \cdot \text{HgBr}_2$. Nadeln aus A. oder Eg., schrumpft von 165° an zusammen, schm. zwischen 169 u. 170°. — *HgJ₂-Doppelsalz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te} \cdot \text{HgJ}_2$. Gelbe Nadeln (aus A.), sintert von 164° an; schm. zwischen 166 u. 167°.



Di-m-xylyl-4-tellurid (s. nebenst. Formel). Aus dem as. m-Xylylmagnesiumbromid in Ä. mittels TeBr_2 . Zur Reinigung führt man das Tellurid in das Dibromid über u. redu-

ziert letzteres mit einer äth. Methylmagnesiumbromidlsg. Schwach gelbstichiges Öl, $\text{Kp}_{.10}$ 202—203°. — *HgCl₂-Doppelsalz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeHgCl}_2$. Krystalle aus Eg., sintert bei 98°, schm. bei 110°. — *HgBr₂-Doppelsalz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeHgBr}_2$. Pulver, sintert bei 95°, bildet gegen 99° ein Öl. — *HgJ₂-Doppelsalz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeHgJ}_2$. Gelbe Blättchen aus A., sintert von 102° an, schm. zwischen 107 u. 108°. — *Di-m-xylyltelluroniumsälze*. *Dichlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeCl}_2$. Säulen aus Chlf. + Methylalkohol, sintert von 185° an, schm. zwischen 187 u. 188°; l. in Bzl., Chlf., CS_2 , wl. in Bzn. und A., fast unl. in PAe. — *Dibromid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeBr}_2$. Gelbe, prismatische, chloroformhaltige Säulen aus Chlf. + A.; verliert das Krystallechloroform bei 125°; sintert von 197° an; schm. zwischen 200 u. 201°; sl. beim Erwärmen in Bzl. u. CCl_4 ; l. in der Kälte in Chlf.

und CS_2 , fast unl. in Bzn., PAe. und A. — *Dijodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeJ}_2$. Rubinrote, vierseitige Säulen aus Bzl. + absol. Ä., beginnt bei 179° zu sintern, schm. zwischen 181 u. 182° ; ll. in Bzl., l. in Chlf. u. CS_2 , swl. in Bzn., Ä., A., fast unl. in PAe. — *Di-m-xyl-4-telluroniumoxyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TeO}$. Krystalle aus Chlf. + Bzn., sintert von 212° an; schm. zwischen 216 u. 217° ; ll. beim Erwärmen in Bzl. und in A., l. in der Kälte in Chlf. und CS_2 , swl. in W. mit sehr schwach alkal. Rk.; fast unl. in Bzn. — Erhitzt man das Dichlorid mit W., so erhält man ein *basisches Chlorid*, das in Nadeln vom F. 239 — 240° krystallisiert. Seine Analysenwerte sprechen für das Anhydrid $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}(\text{OH})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Diese Substanz geht beim Lösen in h. W. in eine chlorärmere Verb. über, die ein weißes, bei 229 — 230° schm. Pulver darstellt und sich in W. wiederum mit saurer Rk. löst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 334—44. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der Mesityltellurverbindungen*. (Vgl. das vorhergehende Ref.) Der Vf. hat das *Dimesityltellurid* dargestellt, in welchem ein di-substituiertes Tellurid vorliegt. Es verbindet sich mit Cl, Br und J zu krystallinischen Salzen; das Dibromid setzt sich mit NaOH nur schwer um, geht aber auf Zusatz von NH_3 sehr leicht in das Oxyd über. Das Oxyd löst sich in W. mit neutraler Rk. Das Dichlorid löst sich in W. mit saurer Rk.; auch hier wird kein in W. mit neutraler Rk. l. Salz erhalten; ähnlich verhält sich das Dibromid. Dagegen läßt sich ein basisches Jodid gewinnen, dessen Analysenwerte mit den für das Anhydrid berechneten Werten übereinstimmen. — *Dimesityltellurid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Te}$. Aus Mesitylmagnesiumbromid in Ä. mittels TeBr_2 . Krystalle aus A., erweicht bei 123° , ist bei 129° geschmolzen; sl. in Bzl., Chlf., CS_2 , CCl_4 , Lg., Bzn., PAe.; weniger l. in Ä., swl. in A. Verbindet sich weder mit CH_3J , noch mit Quecksilberdihalogeniden. — *Dimesityltelluroniumsalze*. *Dichlorid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3] \cdot \text{TeCl}_2$. Nadeln aus Bzn. + A., sintert von 177° an, schm. zwischen 178 u. 179° ; sl. in Bzl. und Chlf., l. in Bzn. und Ä., swl. in A. und PAe. — *Dibromid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{TeBr}_2$. Gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 205 — 206° (Zers.); l. in Bzl., Chlf., CS_2 ; ll. in w. CCl_4 , wl. in PAe., A., Ä. — *Dijodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{TeJ}_2$. Vierseitige, tiefdunkelrote, fast schwarze Säulen aus Ä.; wird aus Lg. umkrystallisiert; sintert bei raschem Erhitzen von 108° an, schm. bei 111° ; sl. in Bzl., Chlf., CS_2 , CCl_4 , wl. in Bzn., Ä. — *Dimesityltelluroniumoxyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{TeO}$. Aus dem Dibromid in w. W. auf Zusatz von NaOH und NH_3 . Säulen aus Bzn., sintert von 202° an, schm. zwischen 204° und 205° ; ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 , A., CS_2 , wl. in Lg., PAe., Bzn. — Kocht man das Dichlorid mit W., so erhält man eine weiße, gegen 237° schm. Substanz, die bei Umlösen aus h. W. ein weißes, gegen 220° schm. Pulver liefert. Die Chlorbest. dieses Prod. zeigt, daß die Hydrolyse über das basische Salz hinausgeht. — Gibt man KJ zu einer wss. Lsg. des einmal aus W. umkrystallisierten Dichlorids, so erhält man das *Anhydrid des basischen Jodids*, $2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te}(\text{OH})\text{J} - \text{H}_2\text{O}$, als gelben Nd., der von 93° an zusammenschumpft und bei 100° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 345—49. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Vorläufige Mitteilung über gemischte Bleitetraaryl*. (Vgl. GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3263; C. 1915. I. 198.) Das *Diphenyldi-o-tolyblei*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, wird durch Umsetzung von o-Tolylmagnesiumbromid in absol. Ä. mit Diphenybleijodid erhalten. Es krystallisiert aus A. in Nadeln, sintert von 129° an, schm. zwischen 134 und 135° und ist in Bzl., Chlf. und Ligroin sl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 349—50. 12/2. 1916. [31/12. 1915.] Brüssel.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin und **J. Lokistek**, *Über das m-Phenetidin und einige seiner Derivate*. (Vgl. S. 94.) Zur Darst. des *m-Phenetidins* löst man 150 g Acetyl-

m-aminophenol und 48 g NaOH in 400 cem A., setzt unter Kühlen und Schütteln 150 g C_2H_5Br hinzu und erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler. Aus der filtrierten Reaktionsflüssigkeit wird das Acetyl-m-phenetidin durch W. gefällt; grauweiße Blättchen aus 60%ig. A., F. 96–97°. Man verseift das Acetyl-m-phenetidin durch Erhitzen mit 35%ig. HCl, macht alkal. und destilliert das m-Phenetidin im Wasser-Dampfstrom über. Farblose, sich am Licht und an der Luft allmählich bräunende Fl. von wenig hervortretendem Geruch, Kp. 248°. Chlorhydrat, farblose Blättchen, ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in Ä. u. Lg. Pikrat, $C_{14}H_{14}O_8N_4$, gelbe Nadeln, l. in h. W., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, F. 158°. — Formyl-m-phenetidin, $C_9H_{11}O_3N = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COH$, graublau Verb., F. 52°, wl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton. — Benzoyl-m-phenetidin, $C_{15}H_{15}O_3N = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus A., F. 103°, wl. in Wasser, A., Ä., Lg., ll. in Bzl. und Aceton. — Toluol-p-sulfonyl-m-phenetidin, $C_{15}H_{17}O_3NS = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelblichweiße Blättchen aus Lg., F. 157°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Lg. — Toluol-o-nitro-p-sulfonyl-m-phenetidin, $C_{16}H_{16}O_6N_2S = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$, Nadeln aus Eg., F. 88°, wl. in W., Lg., Ä., ll. in A., Bzl., Aceton. — *Athoxy-1-dinitro-2',4'-diphenylamin-3*, $C_{14}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, orangegelbe Krystalle, F. 151°, ll. in Aceton und Bzl., l. in h. A., wl. in Lg. und Ä.

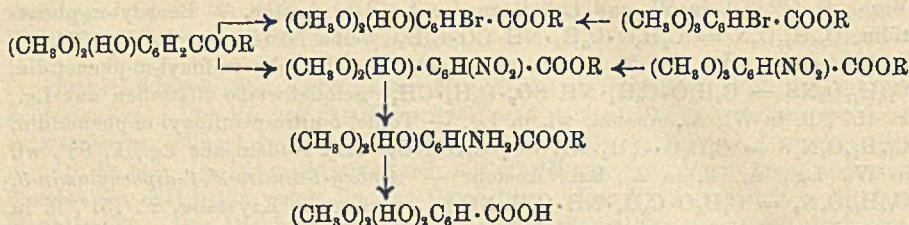
Farbstoff aus der Diazoverb. des m-Phenetidins und β -Naphthol, $C_{18}H_{15}O_3N_2$, rote Nadeln aus Eg., F. 107°; das Na-Salz ist in k. W. unl., in h. W. wl. — Der Farbstoff aus der Diazoverb. des m-Phenetidins und Salicylsäure färbt Wolle hellgelb, derjenige aus Resorein rötlichbraun, derjenige aus Naphthionsäure orangerot, derjenige aus Naphtholsulfosäure-1,4 rot. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 406 bis 409. 5.—20/11. [Sept.] 1915. Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos und S. Horsch, *Untersuchungen über das Aspirin. III. Anomalien der Zersetzung des Aspirins durch Wasser.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 743; C. 1915. I. 1115.) Die aus den bei der Zers. des Aspirins durch W. bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen Werten nach der Formel:

$$\frac{\text{Log}(A - a_0) - \text{Log}(A - a_t)}{0,4343 t} = K$$

berechnete Konstante K der Reaktionsgeschwindigkeit schwankt zwischen 0,0000412 und 0,0000157 u. geht bei $t = 4293$ u. 31953 Minuten durch 2 Minima. a_t gibt den Titer des Reaktionsgemisches bei der Zeit t , a_0 den anfänglichen Titer, A den äußersten Titer u. K die Konstante der Rkk. erster Ordnung an. Diese Anomalie tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Änderung der Konzentration ΔC als Funktion der Änderung der Zeit Δt berechnet. Wegen der Langsamkeit der Zers. des Aspirins bei gewöhnlicher Temp. hatten Vf. ihre Verss. nicht im Thermostaten machen können. Um dem Einwand, daß die beobachteten Anomalien durch Temperaturschwankungen verursacht worden seien, zu begegnen, haben Vf. ihre Verss. bei konstanten Temp. (50, 60, 23°) wiederholt und dabei wiederum zwei Minima beobachtet. Bei 50° liegen die Minima von $\Delta C/\Delta t$ bei etwa 130 u. 309 Min., bei 60° bei etwa 88 u. 505 Min. Ferner haben Vf. die elektrische Leitfähigkeit der etwa 1,1%ig. wss. Aspirinlsgg. bei 50° gemessen. Auch hier zeigten die Werte für $\Delta C/\Delta t$ Minima, von denen zwei, bei etwa 150 u. 323 Min., den obigen entsprechen. — Die Zers. des Aspirins durch W. ist eine sehr komplizierte Rk. Zum größten Teil sind die Anomalien (Minima) dieser Rk. wahrscheinlich auf die katalytische Wrkg. der H- u. OH-Ionen zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 401—6. 5.—20/11. 1915. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Marston Taylor Bogert und Edward Plant, *Die Synthese einiger substituierter Syringasäuren*. In der Einleitung ist die gesamte Literatur über *Syringin* u. die *Syringasäure* zusammengestellt. Zu den angestellten Verss. ist die Syringasäure nach BOGERT und ISHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 519; C. 1914. I. 1566) aus Trimethylgallussäure hergestellt. Der Methyl ester sowie dessen Acetyl derivat ist beschrieben. Die Monobrom- und Mononitroderivate sind aus Methylsyringat hergestellt, durch Reduktion des letzteren resultiert das Aminoderivat, aus welchem die Oxysyringasäure erhalten ist. Die Brom- u. Nitroderivate sind auch durch teilweise Entmethylierung der entsprechenden Derivate der Trimethylgallussäure erhalten:

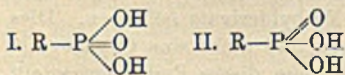


Experimenteller Teil. I. Derivate der Trimethylgallussäure. *Methyltrimethylgallat*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOCH}_3$. B. nach BOGERT u. Isham (l. c.), F. 84° (korr.) mit Wasserdampf flüchtig. — *Methylbromtrimethylgallat*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{HBr}\cdot\text{COOCH}_3$. B. nach HAMBURG (Monatshefte f. Chemie 19. 596; C. 99. I. 425). Die Bromierung wird besser in Essigsäureanhydrid ausgeführt. Aus Ä. nahezu farblose, prismatische Krystalle vom F. 90° (korr.). — *Methylnitrotrimethylgallat*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)\cdot\text{COOCH}_3$. 30 g Methyltrimethylgallat in 120 ccm Essigsäureanhydrid werden im Kältegemisch mit 21 ccm HNO_3 (1 ccm rauchende HNO_3 + 20 ccm konz. HNO_3) nitriert. Nach dem Einengen im Vakuum wird in W. gegossen. Aus Lg., F. 67,3° (korr.); l. in A. und Ä., unl. in W., hellgelbe, durchsichtige Prismen. — *Methylaminotrimethylgallat*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOCH}_3$. B. durch Reduktion der Nitroverb. mit Sn und HCl. F. des Hydrochlorids 168° (korr.) (HAMBURG, l. c. F. 167°). Der freie Ester hat den F. 41° (korr.).

II. Derivate der Syringasäure. *Syringasäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_2(3,5)(\text{OH})(4)\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}(1)$. Die nach BOGERT und ISHAM (l. c.) hergestellte S. stellt farblose Krystalle vom F. 204° (korr.) dar; l. in Chlf., A. und h. W., wl. in k. W. — Das Hydrat des *Methylesters* hat den F. 83–84° (korr.). F. des freien Esters 106–107° (korr.), flüchtig mit Wasserdampf. — Der *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$, bildet aus verd. A. farblose Krystalle, F. 55,8° (korr.); l. in A. u. Ä., swl. in W. — *Isoamylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Aus A. kleine, farblose Nadeln, F. 101° (korr.). — *Methylacetylsyringat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{COO})\text{C}_6\text{H}_2\text{COOCH}_3$. 5 g Methylsyringat werden mit 15 g Essigsäureanhydrid erwärmt. Aus A. farblose Krystalle vom F. 129° (korr.); l. in A. und Ä., wl. in Essigsäureanhydrid, unl. in W. — *Methylbromsyringat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{HBr}\cdot\text{COOCH}_3$. 10 g Ester in 100 ccm Essigsäureanhydrid werden bei 0° mit 12 g Brom in 60 ccm Anhydrid versetzt. Nach Einengen im Vakuum wird mit Ä. aufgenommen. Aus verd. A. farblose Krystalle, F. 89° (korr.), l. in A., Ä. und Bzl., unl. in k. W. Die gleiche Verb. resultiert durch Erwärmen von Methylbromtrimethylgallat mit konz. HBr (48% ig). — *3,4-Dinitropyrogallol-2,6-dimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2(2,6)(\text{HO})(1)\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(3,4)$. B. durch Einw. von konz. HNO_3 auf Syringasäure in Eg. unter guter Kühlung. Hellgelbe Krystalle, F. 154° (korr.); unl. in W., l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Alkalien. — *Methylnitrosyringat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{H}(\text{NO})\cdot\text{COOCH}_3$. 18 g Methylsyringat in 100 ccm Essigsäureanhydrid werden bei –5° mit 18 ccm HNO_3 (konz.), die wenig rauchende S. enthält, vermischt. Aus Bzl. oder

absol. A. hellgelbe, durchsichtige Krystalle, F. 68,3° (korr.). Die gleiche Verb. resultiert auch durch Erwärmen von Methylnitrotrimethylgallat mit konz. HBr (48°/10g.) — In analoger Weise resultiert *Äthylnitrosyringat*, C₁₁H₁₅O₇N. Aus Lg. fast fablese, seidige Nadeln. F. 74° (korr.); löslich in A., Ä., Lg. und Bzl., unlöslich in W. — *Methylaminosyringat*, (CH₃O)₃(HO)C₆H(NH₂)COOCH₃. Bildung durch Reduktion des Methylnitrosyringats mit Sn u. HCl. Das *Hydrochlorid* stellt farblose Nadeln dar. F. 192° (korr.); löslich in Wasser, unlöslich in den neutralen organischen Lösungsmitteln. Mit wss. NH₄OH resultiert der freie Ester. Aus verd. A. im Dunkeln farblose Krystalle vom F. 110° (korr.); sehr lichtempfindlich. — Die *Diacetylverb.*, C₁₄H₁₇O₇N, ergibt aus A. große, farblose Krystalle vom F. 139,9°; l. in A. oder Ä. — *2,4-Dioxy-3,5-dimethoxybenzoesäure* (2,3,4,5-Tetraoxybenzoesäure, 3,5-dimethyläther), C₉H₁₀O₆ = (CH₃O)₂(HO)₂C₆H·COOH. B. durch Lösen von 5 g Methylaminosyringathydrochlorid in 10 ccm konz. H₂SO₄ u. 50 ccm W. u. Diazotieren mit 10 g NaNO₂ in 50 ccm W. Es wird 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Zusatz von etwas Eg. wird filtriert und der Nd. bei 104–108° getrocknet. L. in A. und Bzl., hellgelbe Krystalle vom F. 165° (unter Zers.). Mit FeCl₃ in Lsg. tiefe Braunfärbung. — *Diacetylverb.*, C₁₃H₁₄O₆. Kleine, farblose Krystalle, Zersetzungspunkt 162°; l. in A., unl. in W. und verd. SS. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2723–33. Dezember [14/10.] 1915. New York. Columbia Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Francis D. Dodge, *Isopulegolphosphinsäure*. Die bei der Einw. von P₂O₅ auf *Citronellal* sich bildende krystallinische S. (vgl. Amer. Chem. Journ. 12. 553; C. 91. I. 88) ist näher untersucht. Die *Citronellalphosphorsäure* der Zus. C₁₀H₁₆PO₄ stellt eine starke monobasische S. dar, die eine Reihe von Salzen bildet. Die S. ist swl. in W., ll. in A. und Chlf., F. 181–182°. Aus A. große, durchsichtige Platten. *K-Salz*, C₁₀H₁₆PO₄·K·3H₂O. Große, durchsichtige Platten. Das *Na-Salz* stellt ebenfalls große Platten dar. Die Alkalisalze sind ziemlich stabil. — Das Mg-Salz ist in W. ll., das Ca-Salz weniger l., es krystallisiert gut aus h. W. Das Ag-Salz zeigt u. Mk. charakteristische Formen. Durch trockene Dest. des Natriumsalzes erhält man *Isopulegol*, charakterisiert durch die Oxydation zu Isopulegon (Semicarbazon F. 171°). Demnach ist durch Einw. von P₂O₅ auf Citronellal Ringschluß eingetreten, u. die gebildete Säure als *Isopulegolphosphinsäure* anzusprechen. Die PO₃-Gruppe ist direkt an C gebunden, da weder durch Alkalien, noch SS. eine Hydrolyse erreicht wird. Der Verb. kommt die Konstitution I. oder II. zu. Die S. ist monobasisch, da die Herst. eines Dikaliumsalmes nicht gelungen ist. Die Phosphorsäure erleidet keine Einw. durch



Essigsäureanhydrid, Chromsäure oder Permanganat, so daß das V. von OH-Gruppen, mit Ausnahme tertiärer, unwahrscheinlich ist. Eine Ketogruppe ist ebenfalls nicht vorhanden. Die S. verhält sich gesättigt gegen Brom und Permanganat. Die Stellung der Phosphingruppe ist unbekannt. Die B. der S. ist eine charakteristische Rk. für Citronellal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2756–61. Dez. [13/9.] 1915. Bayonne, N. Y. Lab. of the DODGE und OLCOTT Co.) STEINHORST.

Paul Bary, *Über die Lösungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in Kautschuk*. Vf. hat das Aufquellen von Kautschuk in verschiedenen Fl. mit der Lsg. der Salze, insbesondere in bezug auf die Lösungsgeschwindigkeit, verglichen, wobei er die von G. FLUSIN (Diss. Grenoble 1907) gefundenen Werte über das Aufquellen eines vulkanisierten Kautschuks seinen Berechnungen zugrunde legte. Die FLUSINSCHEN Werte wurden in Gewichte p der in einer Gewichtseinheit der Lösung (Gallerte) gel. Fl. umgerechnet. Wird die Zeit t in Minuten ausgedrückt, so lassen sich die FLUSINSCHEN Werte genau durch die Formel: $p - tp_1/A \div t$ wiedergeben,

in welcher der Koeffizient A von den Versuchsbedingungen und insbesondere von der Dicke der verwendeten Kautschukscheibe abhängig ist, u. p , gleich dem Wert p des Sättigungszustandes ist. Für die Lsgg. von CS_2 in Kautschuk ergaben sich folgende Werte:

Minuten	1	5	15	30	60	180	1440
Volumen in ccin	64,9	233	445	602	724	778	811
p gefunden	0,456	0,751	0,852	0,885	0,904	0,910	0,913
p berechnet	0,436	0,751	0,853	0,883	0,900	0,910	0,915.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel: $p = 0,916 t/1,1 + t$. Bei den Werten für 1 Minute sind die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen auch bei anderen Fl. als CS_2 , größer, was auf die verschiedene Löslichkeit der im Kautschuk enthaltenen Beimengungen in den Fl. zurückzuführen sein dürfte.

Die Umrechnung der FLUSINSCHEN Werte für die anderen Fl. lieferte folgende Zahlen:

	A	p_s		A	p_s
Chlf.	1,7	0,940	Nitrobenzol	44,6	0,639
Toluol	3,6	0,870	Äthylacetat	93,7	0,244
Ä.	4,13	0,718	Aceton	226	0,123
Bzl.	4,1	0,840	Eg.	431	0,149
Xylof.	4,5	0,849	Amylalkohol	1002	0,107
PAe.	6,36	0,763	A.	508,7	0,0267
Benzylchlorid	19,0	0,841	Methylalkohol	1856	0,0366
Terpentinöl	31,2	0,848	W.	3830	0,0180

Aus der ersten Formel, welche t als Funktion von p ergibt, läßt sich leicht die Lösungsgeschwindigkeit $v = dp/dt$ ableiten; man erhält so $v = B(p_s - p)^2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 589—91. [15/11.* 1915.]) DÜSTERBEHN.

A. Cruto, Acenaphtthenchinonarylhylhydrzone. Während v. AUWERS (LIEBIGS Ann. 378. 251; C. 1911. I. 488) das N-Methyl- und das N-Benzoylderivat des *Acenaphtthenchinonphenylhydrzons* nicht durch direkte Methylierung oder Benzoylierung erhalten konnte, ist dies dem Vf. bezüglich des N-Methylderivats gelungen. Dies beweist, daß der Ausgangskörper ein Phenylhydrizon und nicht eine Oxyzoverb. ist. Außerdem hat Vf. noch einige neue Arylhylhydrzone dieser Reihe dargestellt und methyliert.

I. $C_{10}H_6 \begin{cases} C : N \cdot N(R)R' \\ C : O \end{cases}$ *Acenaphtthenchinonphenylhydrizon* (I. R = H, R' = C_6H_5). Aus *Acenaphtthenchinon* und Phenylhydrazinhydrochlorid in Eg. Goldgelbe Blättchen, F. 177—178°, zll. in A., Ä., Lg., zwl. in Eg. Konz. H_2SO_4 löst mit weinroter Farbe. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure und A. nur sehr langsam hydrolysiert. Läßt sich nicht direkt benzoylieren, liefert aber mit Dimethylsulfat und Alkali *Acenaphtthenchinonmethylphenylhydrzon*, $C_{10}H_4ON_2$ (I. R = CH_3 , R' = C_6H_5). Rote Nadeln aus A., F. 114°. Mit roter Farbe l. in konz. Schwefelsäure u. in Salzsäure. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure bei Ggw. von A. leicht hydrolysiert. — *Acenaphtthenchinon-o-tolylyhydrzon*, $C_{10}H_4ON_2$ (I. R = H, R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Rote Nadeln aus Eg., F. 175°, zll. in Eg., zwl. in A., swl. in Ä. und Lg. Intensiv blau l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphtthenchinon-m-tolylyhydrzon* (I. R = H, R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Gelbe Prismen aus Eg., F. 134°; rot l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphtthenchinon-p-tolylyhydrzon*, $C_{10}H_4ON_2$ (I. R = H, R' = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Orangerote Krystalle aus

Eg., F. 163°. — *Acenaphthenchinon-as-m-xylylhydrazon*, $C_{20}H_{16}ON_2$ [I. R = H, R' = $C_6H_3(CH_3)_3^{2,4}$]. Rubinrote Prismen, F. 183°, sll. in Eg. und Chlf., zwl. in A. u. Lg. Braunrot l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphthenchinonmethyl-as-m-xylylhydrazon* [I. R = CH_3 , R' = $C_6H_3(CH_3)_3^{2,4}$]. Rote Prismen aus Eg., F. 157°, zwl. in A. — *Acenaphthenchinonpseudocumylhydrazon*, $C_{21}H_{16}ON_2$ [I. R = H, R' = $C_6H_3(CH_3)_3^{2,4,6}$]. Rote Nadeln, F. 292°, ll. in Eg., wl. in A., Ä. und Lg.; rot l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphthenchinon-o-anisylhydrazon*, $C_{16}H_{14}ON_2$ (I. R = H, R' = $C_6H_4OCH_3$). Aus Acenaphthenchinon und Anisylhydrazinchlorostannat in Eg. Dunkelrote Prismen aus Eg., F. 218°; intensiv blau l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphthenchinon-p-anisylhydrazon* (I. R = H, R' = $C_6H_4OCH_3$). Granatrote Nadelchen aus Eg., F. 157°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und intensiv blauer Fluorescenz. — *Acenaphthenchinon-p-phenetylhydrazon*, $C_{20}H_{16}ON_2$ (I. R = H, R' = $C_6H_4 \cdot OC_2H_5$). Rote Nadelchen, F. 151°, sll. in Eg., wl. in A. u. Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und intensiv blauer Fluorescenz. — *Acenaphthenchinon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}ON_2Br$ (I. R = H, R' = C_6H_4Br). Gelbe Nadeln, F. 193°; sll. in Toluol, wl. in Eg., A., Chlf., swl. in Ä.; rubinrot l. in konz. H_2SO_4 . — *Acenaphthenchinonmethyl-p-bromphenylhydrazon* (I. R = CH_3 , R' = C_6H_4Br). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Orange gelbe Nadeln aus A., F. 143°, sll. in A. (Gazz. chim. ital. 45. II. 329—35. 18/11. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

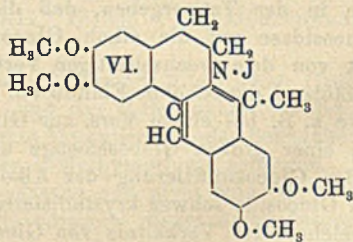
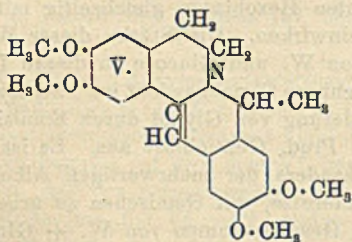
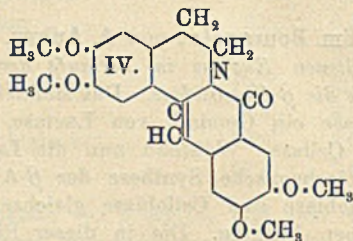
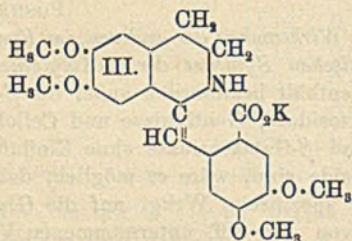
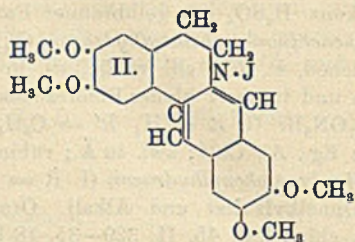
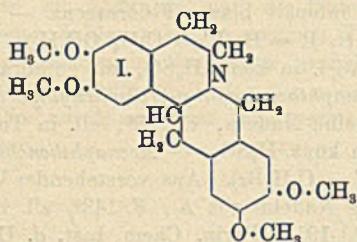
Em. Bourquelot und A. Aubry, *Über die Wirksamkeit der anderen, im Emulsin enthaltenen Enzyme im Verlaufe der biochemischen Synthese der β -Alkylglucoside durch die β -Glucosidase*. Das Mandelemulsin enthält bekanntlich außer der β -Glucosidase ein Gemisch von Lactase, β -Galaktosidase, Gentiobiase und Cellobiase oder Cellase. Während nun die Lactase und β -Galaktosidase ohne Einfluß auf die biochemische Synthese der β -Alkylglucoside sind, wäre es möglich, daß die Gentiobiase und Cellobiase gleichzeitig ihre spezifische Wrkg. auf die Glucose ausüben könnten. Die in dieser Richtung von den Vff. unternommenen Verss. haben in der Tat ergeben, daß die genannten Hexobiasen gleichzeitig mit der β -Glucosidase auf die alkoh. Glucoselsgg. einwirken. Die Stärke dieser Wrkg. hängt von dem wechselseitigen Verhältnis von W. und Glucose in diesen Lsgg. ab, während der A. ohne Einfluß auf das erreichbare Gleichgewicht ist. So kristallisierte z. B. bei einem Vers. zur Glucosidifizierung von Glykol durch Emulsin in Ggw. einer großen Glucosemenge als erstes Prod. Gentiobiose aus. Es ist also bei der Glucosidifizierung der Alkohole, besonders der mehrwertigen Alkohole, deren Glucoside schwer kristallisieren, von Interesse, mit Gemischen zu arbeiten, in welchen das Verhältnis von Glucose zum Gesamtvolumen von W. + Glucose 15—20 g pro 100 cem nicht übersteigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 463—66. [18/10.* 1915].)

DÜSTERBEHN.

Amé Pictet und Tsan Quo Chon, *Über die Einwirkung von Methylal auf Tetrahydropapaverin*. Das Tetrahydropapaverin kondensiert sich mit Methylal in Ggw. von HCl zu einer Verb. $C_{21}H_{25}O_4N$. Da diese bei der Oxydation als einziges Prod. m-Hempinsäure und bei der Methylierung ein Derivat des Coralydins (vgl. PICTET, MALINOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2688; C. 1913. II. 1586) gibt, so kommt ihr die Formel I. zu. Sie wird als *Norcoralydin* bezeichnet.

Norcoralydin (I.). Aus salzsaurem Tetrahydropapaverin in verd. HCl (D. 1,06) mittels Methylal auf dem Wasserbade. Blättchen aus verd. A., F. 157—158°; wl. in Bzl., Aceton, Essigester; ll. in A., sll. in Chlf. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braunrot. Die trockene Base färbt sich an der Luft gelb, ebenso die neutralen wss. Lsgg. der Salze. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter den von PICTET und MALINOWSKI für das Coralydin angegebenen

Bedingungen m-Hemipinsäure. — *HCl-Salz*. Nadeln aus HCl, F. 215°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus A., F. 138°; wl. in W.; färbt sich an der Luft rot. — *PtCl₄-Salz*. Orangerote Prismen aus A., schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt bei etwa 231°; fast unl. in W. — *HgCl₂-Salz*. Gelber Nd., F. 158°. — Erwärmt man das Norcoralydin mit alkoh. Jodlsg. im Rohr auf 100°, so erhält man das *Jodid des Dehydronorcoralydins* (II.); gelbe Krystalle aus 40%ig. Essigsäure, F. 252,5°; fast unl. in W., swl. in A., ll. in Essigsäure. — *Nitrat*, C₂₁H₂₃O₇N₃. Gelbe Prismen aus W., F. 261°. — *Chlorid*. Gelbe Nadeln, F. 220°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 255°; unl. in Bzl.; wl. in W. und A. — Setzt man das Chlorid in wss. Lsg. mit Ag₂O um, so erhält man eine Lsg. der freien quaternären Base.



Die stark alkal. Lsg. hinterläßt beim Eindampfen einen amorphen Rückstand, dessen alkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. einen amorphen, bei etwa 175° schm. Körper liefert. Ähnlich dem Berberin bildet das *Dehydronorcoralydin* mit Chlf. u. Aceton feste Verb., die man aus dem Nitrat durch Suspension in den Lösungsmitteln u. durch Zugabe von konz. KOH erhält. Die Chloroformverb. bildet gelbe Nadeln vom F. 215°, die Acetonverb. dunkelgelbe Nadeln vom F. 150°. — Beim Übergießen des Dehydronorcoralydinchlorids oder -nitrats mit KOH erhält man zunächst eine klare, rötliche Lsg. Nach einigem Stehen oder nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich eine braungefärbte, pulverige Base aus, die in rohem Zustande bei etwa 195° schm. und ein in gelben, bei 212° schm. Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat bildet. Aus der von dem Nd. abfiltrierten Lsg., die das Kaliumsalz III. enthält, wird durch SS. das *Oxydehydronorcoralydin* (IV.) gefällt. Gelbe Prismen aus Bzl. oder Xylol, F. 190°; ll. in Eg., wl. in sd. A., unl. in PAe.; die Lsg. in konz. H₂SO₄ färbt sich mit HNO₃ violett. — Kocht man das Dehydro-

norcoralydinjodid mit einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. und schüttelt die äth. Lsg. mit HCl, so erhält man ein krystallisiertes Chlorhydrat (F. 120°) und daraus durch Na₂CO₃ eine gelbe, aus Methylalkohol krystallisierende und bei etwa 180° schm. Base (V.). Diese gibt mit alkoh. Jodlsg. das von PICTET und MALINOWSKI beschriebene *Jodid des Dehydronorcoralydins* (VI). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 370—76. 12/2. 1916. [30/12. 1915.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Amé Pictet und Tsan Quo Chou, *Bildung von Pyridin- und Isochinolinbasen aus Casein*. Nach PICTET (Arch. der Pharm. 244. 389; C. 1906. II. 1574) sind die Alkaloide als stickstoffhaltige Überbleibsel des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten u. entstehen beim Zerfall von komplizierter zusammengesetzten Stoffen, besonders von Proteinkörpern. Da aber viele Alkaloide den sechsgliedrigen Ring des Pyridins (bezw. Chinolins oder Isochinolins) enthalten, der sich im Molekül der Eiweißkörper nicht auffinden läßt, so wurde die weitere Hypothese aufgestellt, daß dieser Ring erst nachträglich gebildet wird, und zwar durch Kondensation der primär auftretenden Zerfallsprodd. mit anderen in den pflanzlichen Geweben sich vorfindenden Substanzen, insbesondere mit dem in den grünen Teilen sich fortwährend bildenden Formaldehyd. Um diese Auffassung zu stützen, haben die Vff. untersucht, ob man durch Säurehydrolyse eines Eiweißstoffes in Ggw. von Formaldehyd zu Körpern mit sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Ringen gelangen kann. Zu diesem Zwecke wird Casein mit HCl (D. 1,19) unter allmählichem Hinzufügen von Methylal auf dem Wasserbade erwärmt. Da Methylal durch die Salzsäure in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten wird, so erfolgt die Hydrolyse, ähnlich wie bei der lebenden Pflanze, in Ggw. einer fortwährenden Quelle von Formaldehyd. Das Reaktionsprod. ist sehr komplizierter Natur. Um in dem erhaltenen Gemenge Verbb. mit sechsgliedrigem, stickstoffhaltigem Ringe nachzuweisen, wird das Reaktionsprod. eingedampft und der Rückstand mit gebranntem Kalk destilliert. Hierdurch sollen Carboxyl-, bezw. Hydroxylgruppen, sowie gewisse Seitenketten abgespalten werden, die vorhandenen stickstoffhaltigen Kerne aber unverändert bleiben. Das überdestillierende Öl wird mit HCl behandelt, worin es sich fast vollständig löst. In der Lsg. lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Basen nachweisen. Letztere wurden mittels NaNO₂ von den anderen befreit, wieder in Freiheit gesetzt und fraktioniert. Aus den Fraktionen werden die Basen in Form ihrer Pikrate isoliert und getrennt. Nur bei zwei Fraktionen ist ihre Menge groß genug, um die Wiedergewinnung der freien Basen zu gestatten. In allen anderen Fällen werden die Basen durch die Pikrate und einige andere Salze identifiziert. In der Fraktion 105—120° wird *Pyridin* nachgewiesen. Fraktion 140—180° enthält *2,6-Dimethylpyridin* und eine *Base* C₇H₉N, die vielleicht ein bicyclisches, nach Art des Chinuclidins gebautes Ringsystem enthält. Fraktion 220—250° besteht fast ausschließlich aus *Isochinolin*. Fraktion 250—260° enthält neben Isochinolin *4-Methylisochinolin*. Neben letzterem läßt sich in der Fraktion 260—270° eine *Base* C₁₁H₁₁N nachweisen, in der wahrscheinlich ein Äthyl- oder Dimethylisochinolin vorliegt. Fraktion 270—280° gibt eine *Base* C₁₂H₁₃N, die ein Homologes der drei vorhergehenden zu sein scheint. — *Base* C₇H₉N. Die Base wird durch KMnO₄ in schwefelsaurer Lsg. sofort oxydiert. — *Pikrat*, C₇H₉N · C₆H₅O₇N₃. Gelbe Nadeln aus Aceton; F. 238°; wl. in sd. A. — *AuCl₃-Salz*. Hellgelbe Nadeln aus verd. HCl; F. 225°; fast unl. in W. — *HgCl₂-Salz*. Nadeln (aus W.), F. 235°. — *PtCl₄-Salz*. Rotgelbe Krystalle aus konz. HCl; zers. sich bei etwa 285°. — *Base* C₁₁H₁₁N. *Pikrat*, C₁₁H₁₁N · C₆H₅O₇N₃. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 240°. — *PtCl₄-Salz*. Orangegelbe Nadeln aus verd. HCl, schm. oberhalb 300°. — *AuCl₃-Doppelsalz*. Rötlichgelbe Prismen aus verd. HCl; F. ca. 195°. — *Base* C₁₂H₁₃N. *Pikrat*, C₁₂H₁₃N · C₆H₅O₇N₃. Gelbe Blättchen aus A., F. 185°; sll.

in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 376—81. 12/2. 1916. [30/12. 1915.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolin*. (Forts. von Arch. der Pharm. 247. 79; C. 1909. I. 862; vgl. auch S. 299.) Cu-Salz der *N-Methyl- α,α' -piperidindicarbonsäure*, $C_8H_{11}O_4NCu \cdot 5H_2O$, tiefblaue, in W. nur mäßig l., feine Nadeln, die an der Luft etwas verwittern, bei 100° 4 Mol., bei 150° das letzte Mol. Krystallwasser verlieren. Das Salz, $C_8H_{11}O_4NCu \cdot H_2O$, nimmt an der Luft kein W. wieder auf, es ist noch dunkler blau gefärbt als das 5 Mol. W. enthaltende Salz, während das wasserfreie Salz blaugrün erscheint. Die wss. Lsg. des Cu-Salzes wird durch H_2S in der Kälte nur braun gefärbt, aber nicht gefällt, während in der Siedehitze Zerlegung unter Abscheidung von Schwefelkupfer erfolgt. Die auf diese Weise aus dem Cu-Salz gewonnene freie S., $C_8H_{11}O_4N \cdot H_2O$, ist ll. in h. W. und h. A., mäßig l. in k. W. und k. A., kaum l. in Ä., verliert bei 100° nicht an Gewicht. Wird diese S. bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. auf 220° erhitzt und der Rückstand aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, so resultieren farblose, säulenförmige Krystalle einer anscheinend einbasischen S., welche bei 240 bis 250° sintert und bei 258° unter Aufschäumen schm., in k. W. mäßig l., in A. wl. ist. $C_8H_{11}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, gelbe, großblättrige oder tafelförmige, durchsichtige Krystalle, welche lufttrocken oder wasserfrei keinen scharfen F. zeigen, in W. ll. sind und im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und matt werden. Der Dimethylester der *N-Methyl- α,α' -piperidindicarbonsäure* ist eine in W. wl. Fl., welche mit Pikrinsäure und $AuCl_3$ ölige Ndd. liefert. Das Jodmethylat dieses Dimethylesters, $C_8H_{11}N(COOCH_3)_2 \cdot CH_3J$, krystallisiert aus W. in farblosen, prismatischen Krystallen mit charakteristischer dachförmiger Abstufung, F. $175-176^\circ$, ll. in W., etwas schwerer in A. $C_8H_{11}N(COOCH_3)_2 \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3$, mattgelbe, durchscheinende, aus kleinen Kryställchen bestehende Krusten, F. $124-125^\circ$.

Nach diesen Beobachtungen kommt dem *Hydroscopolin* ohne Zweifel die nebenstehende Formel zu. Da das Scopolin, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 bei Wasserbadtemp. Pyridinmethylsulfat liefert, so ist anzunehmen, daß die im Mol. des Scopolins enthaltene OH-Gruppe, ebenso wie das zweite, morpholinartig gebundene O-Atom, nicht im Pyridinkern enthalten, sondern an je eines der beiden übrigen Kohlenstoffatome gebunden ist. Es würde dann nur noch die Frage zu entscheiden sein, mit welchem der übrigen 7 Kohlenstoffatome das morpholinartig gebundene O-Atom weiter in Verb. steht. (Arch. d. Pharm. 253. 497—504. 8/1. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

N. T. Deleanu, *Die Hydrolyse der Eiweißstoffe pflanzlichen Ursprungs unter dem Einfluß des Papains*. (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 3. 252; C. 1915. II. 156.) Studiert wurde die Hydrolyse des Conglutins, Zeins, der Eiweißstoffe der Lupinen, Bohnen, Erbsen und Roggenkeime unter dem Einfluß des Papains. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. 1. Die verschiedenen pflanzlichen Eiweißarten zerfallen beim raschen Erhitzen auf höhere Temp. in Ggw. von Papain in Proteosen, Peptone und Aminosäuren. Diese Temp. schwankt mit der Natur der Eiweißstoffe. — 2. Einige pflanzliche Eiweißstoffe können durch das Papain bis zu den Aminosäuren aufgespalten werden, gleichgültig, welche Temp. zur Anwendung kommt. Bei anderen Eiweißstoffen, so z. B. beim Zein, findet eine Hydrolyse nur bei mittlerer, 45° nicht übersteigender Temp. statt. — 3. Das koagulierte pflanzliche Eiweiß wird weit schwerer vom Papain angegriffen als das gleiche Eiweiß in nicht koaguliertem Zustande; die Spaltungsprodd. sind in beiden Fällen

die gleichen. — 4. Tierisches koaguliertes oder getrocknetes Eiweiß wird von Papain überhaupt nicht angegriffen. — 5. Das Eiweiß der Lupinensamen liefert bei der Hydrolyse durch Papain kein Arginin, ein Beweis dafür, daß die Hydrolyse hier anders verläuft als bei der Autolyse oder Keimung. — 6. Unter dem Einfluß des Papains werden die pflanzlichen Eiweißstoffe sowohl bei 45°, wie auch bei 80° in Ammoniak und Aminosäuren zerlegt. (Buletinul de Chimie 17. 183—92. Oktober—Dezember 1915; Bull. de l'Acad. Roum. 4. 207—16. 15/12. 1915; Ann. scient. Univ. Jassy 9. 351—56. 15/11. 1915. Bukarest. Lab. für Pflanzenphysiologie.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Alessandro Cutolo, *Chemische Zusammensetzung der Frucht von Anona Cherimolia Mill.* Botanische Beschreibung der Frucht u. ihrer Stammpflanze, chemische Analysen von Früchten verschiedener Anonaarten nach der Literatur. Die Frucht von Anona Cherimolia besteht im Durchschnitt aus 64,2% Fruchtfleisch, 20,2% Schale, 14,1% Samen und 1,5% Fruchtsiel. Die chemische Untersuchung ergab folgende Werte:

	In der naturellen Frucht			In der Trockensubstanz		
	Frucht- fleisch %	Schale %	Samen %	Frucht- fleisch %	Schale %	Samen %
Wasser	73,47	67,46	9,78	—	—	—
Nicht flüchtige S. (als Ci- tronensäure)	0,823	0,546	—	3,10	1,67	—
Flüchtige S. (als Essigsäure)	0,035	—	—	0,132	—	—
Reduzierender Zucker . . .	10,10	3,96	0,45	37,69	12,17	0,498
Saccharose	1,76	1,04	—	6,63	3,19	—
Protein (N × 6,25)	2,80	2,97	1,72	10,55	9,127	1,90
Pektinstoffe	0,12	—	—	0,452	—	—
Rohfaser	4,08	15,72	26,05	15,38	48,309	28,82
Fett	0,349	0,350	6,99	1,32	1,07	7,74
Asche	1,85	1,71	1,58	6,97	5,26	1,75
Nicht bestimmte Verb. u. Verlust	4,613	6,244	—	17,776	19,20	—
Wässriger Auszug	13,66	4,92	—	51,48	15,21	—

Das rötliche Samenöl hat ausgesprochen aromatischen Geruch und scheidet beim Stehen allmählich eine feste Verb. aus. Folgende Konstanten wurden festgestellt: VZ. 184,7, SZ. 56,0, EZ. 128,0, REICHERT-MEISL-Zahl 1,6. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 889—97. [Januar 1915.] Neapel. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

Clelia di Maio, *Über die chemische Zusammensetzung der Herbstblätter des Maulbeerbaumes.* Chemische Unters. von Herbstblättern von Maulbeerbäumen verschiedener Provenienz. Die gefundenen Werte sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, daß das Herbstlaub besonders reich an Pentosanen ist. Der Einfluß der chemischen Zus. auf die Seidenraupenzucht wird besprochen. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 900—10. [Oktober 1915.] Mailand. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

H. A. Fales and J. M. Nelson, *Die Einwirkung von Kochsalz auf die Invertasewirkung.* Die Wasserstoffionenkonzentration bleibt während des ganzen Ver-

laufes der Rohrzuckerinversion durch Invertase konstant. Beim Optimum der Invertasewirkung scheint die Salzwirkung des NaCl nahezu Null zu sein, dieselbe steigt beim Abweichen nach beiden Seiten vom Optimum. Die Verwendung von „buffers“ (Gemischen von SS. und Salzen) zur Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration führt einen bestimmten Salzeffekt ein. Die günstigste Region zur Verwendung von „buffers“ bei der Messung von Invertasegeschwindigkeiten ist die Nachbarschaft der Optimumzone, wo der Salzeffekt ein Minimum darstellt. In der Region der Enzymtätigkeit ist die Messung der Wasserstoffionenkonzentration unbedingt auszuführen, dieselbe darf nicht aus der Molarität der verwendeten Säure berechnet werden. Der Zusatz von NaCl zu HCl-Lsgg. ruft eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration hervor, gemessen durch die Methode der EMK., sowie die Hydrolyse der Rohrzuckerlösungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2769 bis 2786. Dezember. [15/9] 1915. New York. Columbia Univ. Chem. Lab. u. The HARRIMAN Research Lab.)

STEINHORST.

J. P. Gregersen, *Untersuchungen über die antiseptische Wirkung des Magensaftes*. Bei den meisten Bakterienarten ist die Zeit, in der sie durch Magensaft vernichtet werden, die als Maß für dessen desinfizierende Kraft unter verschiedenen Verhältnissen benutzt werden sollte, zu gering, um derartige vergleichende Verss. zu gestatten. Zu diesen wurde daher lediglich ein genügend widerstandsfähiger Stamm von Staphylococcus pyogenes aureus benutzt. Im Mageninhalt wurde jedesmal die Acidität nach GÜNZBURG, sowie mit Kongo, Alizarin und Phenolphthalein, ferner der Pepsingehalt nach dem Vf. von METT bestimmt. Es ergab sich, daß die baktericide Wrkg. des Magensaftes ganz und gar vom Vorhandensein der HCl bedingt ist. Reagiert er auf Kongo nicht sauer, so kann eine desinfizierende Wrkg. nicht nachgewiesen werden, bei saurer Rk. gegen diesen Indicator, aber nicht auf GÜNZBURGs Reagens (Fehlen von freier HCl) ist sie nur sehr gering. Ist dagegen freie HCl vorhanden, so wirkt der Saft stark desinfizierend, in der Wirksamkeit beinahe einfach proportional den die freie HCl angehenden Zahlen. Nach EWALDschem Probefrühstück wirkt er 3—4-mal so stark wie wss. HCl-Lsg. von dem Gehalte an freier HCl entsprechender Konzentration. Dies ist durch Stoffe bedingt, die sich im wss. Extrakt des verwendeten Zwiebacks finden. — Die Ggw. von Pepsin ist für die Desinfektionswrkg. ohne Bedeutung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 353—61. 31/1. Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.)

SPIEGEL.

B. C. P. Jansen, *Die Rolle der Leber bei der Bildung von Harnstoff auf Kosten von Aminosalzen*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 2. Serie B. 405—24. — C. 1915. II. 846.)

HENLE.

B. C. P. Jansen, *Über die Umkehrbarkeit der Harnstoffbildung in der Leber*. Überlebende Hundelebern wurden mit einem Gemisch von Blut u. Salzlsg. durchströmt, welchem beträchtliche Mengen Harnstoff zugesetzt waren; zu Beginn, während und nach Beendigung der Durchströmung wurde der Gehalt der Durchströmungsf. an NH_3 und an Harnstoff bestimmt. Die Verss. lehren, daß in der isolierten Leber eine B. von NH_3 aus Harnstoff nicht statthat; die B. von Harnstoff aus NH_4 -Salzen in der Leber scheint demnach kein umkehrbarer Prozeß zu sein. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 2. Serie B. 594—99. Amsterdam. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

W. Wechselmann, *Über reaktionslos verlaufende intravenöse Milchzuckerinjektionen (Schlayersche Funktionsprüfung der Nieren)*. Die bei der SCHLAYERSchen

Funktionsprüfung der Nieren mittels intravenöser Einverleibung von Milchzucker häufig beobachteten heftigen Rkk., wie Schüttelfrost, Fieber, Erbrechen, sind auf pilzliche Verunreinigungen des Milchzuckers zurückzuführen. Die chemische Fabrik Güstrow stellt auf Veranlassung des Vfs. ein einwandfreies Präparat her, welches absolut reaktionslos vertragen wird. Es gelangt in Ampullen, die auf 2 g frisch bereiteten Milchzucker 20 ccm frisch destilliertes W. enthalten, unter dem Namen *Renovasculin* in den Handel. (Berl. klin. Wchschr. 53. 84—85. 24/1. Berlin. Dermatolog. Abt. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.)

BORINSKI.

Otto Rahn, *Der Einfluß der Temperatur und der Gifte auf Enzymwirkung, Gärung und Wachstum*. Der Temperaturkoeffizient des Wachstums ist nicht konstant, sondern wechselt von ∞ bis 0. Die Abweichungen bei hohen Temp. werden auf Grund von TAMMANN'S Theorie von der Optimumtemp. der Enzyme erklärt. Diese Theorie, die ausführlich mathematisch durchgeführt wird, führt im Einklang mit vorliegenden Verss. zu folgenden Ergebnissen: Enzyme in Lsg. sind unbeständig. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hat einen sehr hohen Temp.-Koeffizienten; die Zers. wird nicht durch die Enzymtätigkeit verursacht, im Gegenteil das Enzym durch das Substrat geschützt. Die Wrkg. auf das Substrat hat n. Temp.-Koeffizienten; gleiche Enzymmenge verursacht bei höherer Temp. schnellere Umsetzung, die Geschwindigkeit der Rk. bleibt aber infolge Verringerung der Enzymmenge nicht konstant. Da mit steigender Temp. der Enzymzerfall schneller zunimmt als die Enzymwrkg., ergibt sich bei hoher Temp. große Reaktionsgeschwindigkeit, die sehr schnell wegen völliger Zerstörung des Enzyms auf 0 sinkt, bei niedriger Temp. kleine, aber sich nur wenig verringemde Anfangsgeschwindigkeit. Es gibt keine konstante „Optimaltemp.“ der Enzymwrkg., sie verringert sich vielmehr mit der Zeit u. nähert sich asymptotisch der tiefsten Temp. Enzymrkk. sind unvollständige Prozesse, die bei tiefen Temp. so gut wie vollständig werden können. Der Endpunkt der enzymatischen Umsetzung sinkt mit steigender Temp.

Die TAMMANN'Sche Theorie läßt sich auch auf die Gärung durch lebende Hefe erstrecken. Die Gärungsenzyme zerfallen innerhalb der Zelle ebenso schnell wie außerhalb. Die n. lebende Zelle bildet dauernd genügend neues Enzym, um den durch Enzymzerfall bedingten Verlust zu ersetzen, arbeitet daher mit konstanter Enzymmenge u. demgemäß mit konstanter Gärungsgeschwindigkeit. Bei steigender Temp. kommt aber wegen des sehr großen Temp.-Koeffizienten des Enzymzerfalls bald ein Punkt, wo die B. von Enzym den Zerfall nicht mehr ersetzen kann; die Enzymmenge nimmt dann dauernd ab, und es muß die anfänglich sehr große Gärungsgeschwindigkeit allmählich auf 0 herabsinken; dies tritt um so schneller ein, je höher die Temp. ist. Die höchste Temp., bei der B. u. Zerfall von Enzym noch Schritt halten, ergibt bei der Gärung durch lebende Zellen eine konstante Optimaltemp.

Die gleiche Anschauung gilt auch für das Wachstum unter der Annahme eines Wachstum bewirkenden Agens, das ebenso unbeständig ist wie ein Enzym u. von der Zelle dauernd neu ersetzt wird. — Schließlich ließ sich zeigen, daß Gifte auf Enzymwrkg. wie auf Enzymzerfall in gleicher Weise wie Erhöhung der Temp. einwirken. Auch sie beschleunigen beide Vorgänge, den Zerfall aber mehr. Daher verschiebt sich die stärkste Enzymtätigkeit mit der Zeit von den großen Giftmengen immer mehr zu den kleinsten. Infolge des Ersatzes des Enzymzerfalls in der lebenden Zelle kann bei schwachen Reizwrkgg. eine dauernde Beschleunigung ohne Schädigung des Organismus eintreten, während bei starken das TAMMANN'Sche Prinzip gilt. Dies bestätigt sich bei der Gärung durch lebende Zellen wie auch beim Wachstum. (Biochem. Ztschr. 72. 351—77. 20/1. 1916. [22/10. 1915].)

SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ernst Krombholz, *Über Keimzählung mittels flüssiger Nährböden mit besonderer Berücksichtigung der Kolititerverfahren. II.* (I. Arch. f. Hyg. 84. 151; C. 1915. I. 1383.) Zur Best. des Kolititers wird seit einigen Jahren bei bakteriologischer Unters. von W. die Abmessung und Unterteilung des W. in der Art vorgenommen, daß die Gesamtmenge auf Gärkölbchen abgefüllt wird in Portionen, die eine fallende Reihe bilden von der Beschaffenheit, daß jedes folgende Glied die Hälfte des unmittelbar vorausgehenden Gliedes bildet mit Ausnahme des Endgliedes der Reihe, das gleich dem unmittelbar vorausgehenden Gliede ist. Von dem letzten abgesehen, ist also jedes Glied gleich der Summe der folgenden. In den geeignet dimensionierten und geformten Gärkölbchen werden diese Wasserproben mit je der gleichen Menge „doppelt konz.“ Traubenzuckerbouillon gemischt und bebrütet, wobei die Kolibacillen enthaltenden Gasbildung zeigen. Aus dem Ausfall der Unters. wird die Zahl der KoliKeime nach einem Wahrscheinlichkeitsansatz errechnet, der mathematisch unter der Voraussetzung einer rein zufälligen Verteilung abgeleitet und als auf diesen Fall anwendbar erwiesen wird. Die Einzelheiten dieser Darlegung müssen im Original nachgesehen werden. (Arch. f. Hyg. 85. 117—37. [11/11. 1915.] Wien. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Stefanie Lichtenstein, *Über die Herstellung des Blutnährbodens.* Unter vollständiger Ausnutzung des Materials gegenüber den Verff. von SZÁSZ u. SCHMITZ wird der Nährboden in folgender Weise bereitet: Das vom Viehhoft bezogene Blut wird abgewogen. Der Blutkuchen wird in einer Fleischhackmaschine zu Brei zermahlen, dann das Ganze mit der doppelten Menge destilliertem W. versetzt u. im Emailletopf über offener Flamme unter fortwährendem Umrühren, am besten mit langstieliger schmaler Bürste, gekocht. Nach 10 Min. langem Kochen wird konz. Essigsäure zugesetzt, noch 5 Min. gekocht und unter Schrägstellung des Topfes, um einigermaßen die Gerinnselteilchen zum Absetzen zu bringen, erkalten gelassen. Die Fl. wird koliert, mit den nötigen Mengen Pepton, NaCl und Agar versetzt, nach dessen Lsg. neutralisiert, im Dampfkocheopf 20 Min. behandelt und filtriert. — Die gute Verwendbarkeit dieses Nährbodens auch für auf gewöhnlichem Nähragar schwer züchtbare Bakterienarten wird bestätigt, z. B. für Diphtheriebacillen und Streptokokken. Man kann sogar das Pepton weglassen; die genannten Arten wachsen dann zwar etwas spärlicher, aber noch sehr gut. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 362—63. 31/1. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Rudolf Guggenheimer, *Hefenwasserpeptonagar als Ersatz für Fleischwasserpeptonagar.* Seit Ende Mai 1915 wurde in der Münchener militärärztlichen Akademie das Fleischwasser durch nach der Vorschrift von WILL hergestelltes Hefenwasser ersetzt. Besonders für die Impfstoffbereitung wird nur noch Hefenwasserpeptonagar benutzt, auf dem selbst bei dünner Schicht Cholera- und Typhusbacillen gleichmäßiger u. besser wachsen als auf dickeren Schichten mit LIEBIGS Fleischextrakt. Der Agar eignet sich auch zur Herst. von Spezialnährböden, besonders gut zu den Blutnährböden nach DIEUDONNÉ u. BAERTHLEIN u. GILDEMEISTER. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 363. 31/1. München. Kgl. Bayer. militärärztliche Akademie.) SPIEGEL.

Henri Coupin, *Über das Gärungsvermögen der Meerwasserbakterien.* Vf. hat 43 verschiedene Meerwasserbakterien auf ihr Gärungsvermögen gegenüber Glucose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose, Lactose, Stärke, Glykogen, Dextrin, Inulin,

Glycerin und Mannit untersucht. Nur 4 dieser Bakterien erwiesen sich als indifferent. 9 der genannten Substanzen wurden von einer Bakterie, 8, bzw. 7 von je 3 Bakterien, 6 von 5 Bakterien, 5 von 6 Bakterien, 4 von 8 Bakterien, 3, bzw. 2 von je 5 Bakterien und eine Substanz von 3 Bakterien vergoren. Glucose wurde von 28, Maltose von 21, Lävulose von 20, Galaktose von 20, Mannit von 18, Saccharose von 16, Stärke u. Glycerin von 11, Glykogen und Dextrin von 10, Inulin von 6, Lactose von 2 Bakterienarten vergoren. — Die meisten der untersuchten Bakterien wurden im Meerwasser portugiesischer Austern aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 597—600. [15/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

H. E. Bartram, *Einfluß natürlicher niedriger Temperatur auf gewisse Pilze und Bakterien*. Eine Anzahl von Kulturen auf verschiedenen Nährböden u. möglichst frei von solchen wurden in einem Kornhaus bei freier Durchlüftung, aber geschützt gegen Niederschläge während der Wintermonate gehalten, während deren die Temp. in einer Versuchsreihe bis auf -24° , in der zweiten bis ca. -30° herunterging. Von den Pilzen überlebten nur 5 Arten, Sclerotinia cinerea, Cephalothecium roseum, Glomerella rufomaculans, Venturia inequalis u. Ascochyta colorata unter allen Umständen, 4 andere, Alternaria solani, Cylindrosporium pomi, Plowrightia morbosa und Phytophthora omnivora nur auf gewissen Nährböden. Eine Fusariumart von Coniferen unterlag stets der niedrigen Temp., zwei andere Pilze, Colletotrichum Lindemuthianum und Sphaeropsis malorum, waren so schwach, daß sie nur unter sehr günstigen Bedingungen auf frischem Nährboden wieder angingen. Von den 6 untersuchten Bakterienarten können nur Bacillus melonis und Actinomyces chromogenus mit Sicherheit als überlebend angesprochen werden. Die übrigen, Pseudomonas campestris, Actinomyces bovis, Oospora scabies u. Bacillus typhosus, wurden während der Exposition mehr oder weniger verunreinigt; einige Übertragungen von ihnen ähnelten zwar noch dem ursprünglichen Wachstum, aber nicht ausgesprochen genug, um jeden Verdacht auszuschließen. Im allgemeinen scheinen die verschiedenen Organismen in trockenem Zustande widerstandsfähiger zu sein als bei Ggw. von Nahrung und Feuchtigkeit. (Journal of Agricultural Research 5. 651—55. 3/1. Vermont Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

George Herbert Coons, *Faktoren, die beim Wachstum und der Pyknidienbildung von Plenodomus fuscomaculans beteiligt sind*. Der genannte Organismus ist ein für Äpfel pathogener Pilz. Die Unters. geht darauf aus, an diesem Beispiel im Sinne der fortgeschrittenen Forschungstechnik den Einfluß äußerer Faktoren festzustellen. Es ergab sich, daß für das Wachstum eine größere Breite der Bedingungen besteht als für die Fortpflanzung. Für jenes genügte schon Leitfähigkeitswasser bei niedriger Temp., B. von Pyknidien erfordert schon wenigstens Zimmertemp., Belichtung und reichliche Luftzufuhr, an Nährmaterial wenigstens so viel, wie in destilliertem W. vorhanden ist. Verdunstung ist von geringerer Bedeutung, dagegen schwach saure Rk, besonders am Schluß der Wachstumsperiode, notwendig. Von der alkal. oder sauren Rk. hängt überhaupt der Wert eines Nährbodens erheblich ab. Es wurde auch Autointoxikation beobachtet und auf Überschuß von S. oder NH_3 zurückgeführt, entstanden aus zu großen Mengen Kohlenhydrat, bzw. Protein. Der Pilz verträgt sehr reichliche Nahrungszufuhr, die B. von Pyknidien scheint aber in Lsgg. bei $M/100$ oder vielleicht $M/50$ Zuckerkonzentration ihre Grenze zu haben. Diese ist kaum genau zu bestimmen wegen B. von Decken oder Häuten in den Lsgg., die einen erheblichen Teil der Nahrung fernhalten. Bei reichen Nährböden findet die Fruktifikation in den Luftthyphen statt.

MgSO_4 und KH_2PO_4 liefern in sehr verd. Lsgg. die erforderlichen mineralischen Elemente für Wachstum und Vermehrung. C-Material kann einer großen Reihe

von Verbb. von A-Struktur entnommen werden. Kohlenhydrate liefern es in geeigneter Form, besonders Xylose und Maltose. Die Assimilation von N wird durch die Art der C-Nahrung weitgehend beeinflusst. — Die Wrkg. des Lichtes auf die Fruchtbildung kann durch H_2O_2 oder andere oxydierende Mittel ersetzt werden. Sie kann von oxydierendem oder katalysierendem Typus sein. Wachstum, der statische Zustand, erscheint im Gegensatz zur Vermehrung, dem dynamischen. Der eine Prozeß speichert Energie, der andere verbraucht sie. (Journal of Agricultural Research 5. 713—69. 17/1. Michigan Agricultural Experiment Station.)

SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riemer und Endres, *Über neuere chemische Sterilisationsverfahren für Trinkwasser*. Die Nachprüfung einiger neuerer chemischer Methoden zur Entkeimung von Trinkwasser führte zu folgenden Ergebnissen: Das von TRÜBSBACH angegebene Verf. — es wird Kaliumpermanganat in weinsaurer Lsg. und zur Entfernung des Überschusses von Kaliumpermanganat schwefigsaures Natrium angewendet — eignet sich wegen seiner mangelhaften Wrkg. auf Krankheitserreger und wegen der Unbeständigkeit des zur Reduktion benutzten Natriumsulfits nicht für den praktischen Gebrauch. Die *Katacidtabletten* (vgl. LEVY, Münch. med. Wchschr. 62. 1424; C. 1915. II. 1205) entsprechen gleichfalls nicht den an ein Wassersterilisationsmittel zu stellenden Anforderungen. Das *Desazon* (vgl. DITTHORN, Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1127; C. 1915. II. 1020) tötet schnell u. sicher die vegetativen Bakterienformen in einem nicht allzusehr verschmutzten W. ab u. kann, da es Zus. und Geschmack des W. nicht ungünstig beeinflusst, zur Anwendung empfohlen werden. (Münch. med. Wchschr. 63. 212—16. 8/2.)

BORINSKI.

Robert Heuß, *Über die Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf Pech*. Vf. beschäftigte sich mit der Frage, ob es möglich sei, das häufige Neupichen der Transportfässer dadurch zu ersetzen, daß die Pechüberzüge mit Desinfektionsmitteln behandelt werden. Die verwendeten Pechsorten werden durch die geprüften Desinfektionsmittel (Formalin, Antiformin, Montanin, HF, Pyricit usw.) mit Ausnahme von Antiformin und HF nicht angegriffen. Über die Nutzbarmachung dieser Ergebnisse im *Brauereibetriebe* vgl. im Original. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 1—3. 1/1. 9—11. 8/1. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München.)

SCHÖNFELD.

O. Krug und Chr. Schätzlein, *Untersuchungen von 1915er Mosten der Pfalz*. Untersucht wurden 476 Weiß- und 115 Rotmoste. Es betrug bei:

	Weißmosten	Rotmosten
das höchste Mostgewicht . . .	236,9° bei 20,4‰ S.	93,7° bei 11,3‰ S.
das niedrigste Mostgewicht . . .	42,0° „ 10,7‰ S.	51,6° „ 12,9‰ S.
der höchste Säuregehalt . . .	21,9‰ „ 55,5°	16,7‰ „ 60,0°
der niedrigste Säuregehalt . . .	6,6‰ „ 97,6°	7,8‰ „ 72,8°

Das Mostgewicht von 236,9° wurde bei einer Beerenauslese der mittleren Haardt festgestellt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 13—16. 1/1. 1916. [11/11. 1915.] Speyer. Landw. Kreisvers.-Stat. u. öffentl. Unters.-Anst. und Neustadt a. d. H. Chem. Abt. d. Kgl. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Wein- u. Obstbau.)

RÜHLE.

F. Röhmann, *Zur Frage nach dem Nährwert des Vollkornbrottes*. Bei einseitiger Ernährung mit Cerealien müssen in der Nahrung die Bestandteile der Kleie enthalten sein oder man muß neben dem Brot noch animale Nahrungsmittel zu

sich nehmen. Die Bedeutung, welche die Kleie für die Ernährung besitzt, beruht darauf, daß die Eiweißstoffe, welche sich im Endosperm der Cerealien finden, unvollständige Eiweißstoffe sind, d. h. Eiweißstoffe, denen bestimmte unentbehrliche Atomgruppen fehlen. So liefern die Gliadine, die neben den Glutelinen im Endosperm der Getreidearten vorhanden sind, bei der hydrolytischen Spaltung kein oder nur sehr wenig Lysin u. Arginin; gewissen Gliadinen fehlt auch die Tryptophangruppe. Die im Endosperm fehlenden Atomgruppen finden sich nun als Ergänzungsstoffe in der Aleuron- oder Wabenschicht der Kleie. Würde man also ein geeignetes Vollkornbrot haben, welches auch die unverdaulichen Aleuronzellen auszunutzen gestattet, so könnte man auf die animalen Eiweißquellen verzichten. Ein derartiges Brot scheint in dem nach dem KLOPFERSchen (vgl. N. ZUNTZ, Berl. klin. Wechschr. 52. Nr. 4) Verfahren gewonnenen vorzuliegen. (Berl. klin. Wechschr. 53. 105—6. 31/1.)

BORINSKI.

J. J. B. Deuss, *Über den Stengelgehalt im Javatee und über das Kosten von Tee*. Vf. hat, zwecks Vervollständigung der Angaben von BESSON (vgl. Chem.-Ztg. 39. 82; C. 1915. I. 564) den Stengelgehalt mehrerer Javateesorten bestimmt. Zum Vergleich wurden auch japanische Teesorten mit untersucht. Die Qualität von Tee wird durch den Stengelgehalt nicht beeinträchtigt. — Die Kostprobe nach BESSON hält Vf. für unzweckmäßig. (Chemisch Weekblad 13. 66—71. 15/1. Buitenzorg.)

SCHÖNFELD.

G. Fendler und W. Stüber, *Untersuchungen von Berliner Kuchengebäck*. Es sollte der Gehalt der Kuchengebäcke an Mehl festgestellt werden. Untersucht wurden je 5 Proben Napfkuchen, Streußelkuchen und Schnecken auf Gehalt an W., Asche, Fett, N-Substanz, Gesamtzucker und sonstigen Kohlenhydraten (einschließlich Rohfaser). Der ungefähre Mehlgehalt wurde aus dem Gehalt an zuckerfreien Kohlenhydraten + Rohfaser berechnet, wobei der Gehalt der Mehle und mehmartigen Stoffe daran zu 72,7% angenommen wurde. Der durchschnittliche Mehlgehalt ergab sich bei den Napfkuchen zu rund 41% (28,9—55,6%), Streußelkuchen 58,7% (55,1—67,5%), Schnecken 65% (61,1—67,9%). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 7—9. 1/1. 1916. [2/11. 1915.] Berlin. Chem. Abt. [FENDLER] d. Medizinalamtes d. Stadt [WEBER].)

RÜHLE.

G. Kappeller und A. Gottfried, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung und Beurteilung von Bouillonwürfeln*. Das Verf. von SUDENDORF u. LAHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 1; C. 1915. I. 508) bedeutet einen wesentlichen Fortschritt in der Best. des Kreatinins; Vf. haben es mit dem Verf. von BAUR u. TRÜMLER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 697; C. 1914. II. 265) zur quantitativen Umsetzung des Kreatins bei der angegebenen Salzsäurebehandlung verbunden. Die Unters. von 35 verschiedenen Sorten solcher Würfel zeigt große Schwankungen in der Zus. Der nach SERGER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 81; C. 1914. I. 1846) noch zulässige Wassergehalt wurde nur in einem Falle (mit 10,0%) überschritten. Der Gehalt an N-Substanz (Höchstwert 26,9%) lag nur bei 6 Proben über dem von SERGER (l. c.) vorgeschlagenen Mindestwert von 18%; er fällt bis auf 3,4%. Eine Probe mit 0,43% N-Substanz ist überhaupt nicht mehr als eiweißhaltig anzusehen. Der Gehalt an P₂O₅ schwankt zwischen 1,43 u. 0,25%, an Mineralstoffen 83,7 u. 56,85%, an Kochsalz im besonderen 83,3 u. 53,7%. Der Vorschlag SUDENDORFS (Ztsch. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 577; C. 1912. II. 374) als Höchstwert für den NaCl-Gehalt 65% anzunehmen, erscheint völlig berechtigt. Der Gehalt an Gesamt kreatinin geht von 1,2% bis auf Spuren hinab. Ein Zusatz von Zucker geschieht nur zum

Zwecke der Täuschung, denn nur ein Teil der minderwertigen, fleischextraktarmen Würfel enthält Zucker bis zum Höchstbetrage von 14,7%. Der von SERGER (l. c.) vorgeschlagene Höchstgehalt an Fett (9%) wurde nur einmal mit 9,6% überschritten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 31. 1—6. 1/1. 1916. [4/11. 1915.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Janina Wiszniewska, *Antiphenolserum*. Nach E. METSCHNIKOW ist die Resorption organischer Phenole durch den Dickdarm höchstwahrscheinlich die Ursache der *Arteriosklerose*. — Es wurde zunächst festgestellt, daß mit Fleisch gefütterte Hunde, selbst wenn steriles Fleisch verwendet wurde, stets eine Zunahme an Phenolen im Organismus zu erkennen gaben. Die Art der Nahrung übt einen entschiedenen Einfluß auf die Darmfäulnis und die dadurch bewirkte B. von Phenolen aus. So zeigte ein mit verdorbenem Fleisch gefütterter Hund nach dem 7. Tage im Harn im Mittel einen Gehalt von 1,619 g Phenol. Die Darreichung von p-Oxyphenylelessigsäure verminderte die Darmfäulnis und die B. von Phenolen nicht. Es gelang aber andererseits, den bei dieser putriden Intoxikation gebildeten Phenolkörper zu isolieren. Er bildet eine amorphe, alkal. reagierende Substanz, welche die charakteristischen Eigenschaften der Leukomaine zeigt u. sich wie ein Phenol verhält. Der toxische Koeffizient dieses Körpers berechnete sich zu 0,00012 g pro kg; seine Wrkg. äußerte sich in einer Gefäßsklerose, vor allem der Arterien der Niere und des Gehirns. Pferde, welchen dieser Körper intravenös eingespritzt worden war, erzeugten in ihrem Serum einen Antikörper, der therapeutische Verwendung finden kann.

Wird eine 1‰ig. Lsg. dieses Phenolkörpers mit einigen Tropfen Äthylnitrit und konz. H_2SO_4 gemischt, so entsteht eine intensive rote Färbung, die auf Zusatz von NH_3 in Blau übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 609—12. [15/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

A. Bulling, *Hautdesinfektion und Wundbehandlung mit Joddämpfen nach Jungengel*. Bei der Desinfektion der Haut mit 10‰ig. Jodtinktur, nach GROSSICH, machen sich gewisse Übelstände, wie zu starke Verfärbung des Operationsgebietes, Nekrose der Wundränder, Reizung der Haut usw. bemerkbar. JUNGENGEL führt dieselben auf die Einw. von Jodwasserstoffsäure zurück, welche infolge von Zersetzungsvorgängen in der Jodtinktur entsteht und hat einen App. konstruiert, um Joddämpfe zu erzeugen und auf die zu behandelnde Hautstelle wirken zu lassen. Die Arbeitsweise wird beschrieben und über Verss. berichtet, welche ergaben, daß bei der Behandlung mit Joddämpfen derselbe günstige Desinfektionseffekt erreicht wird, wie bei der Verwendung von Jodtinktur, während die von dieser hervorgerufenen Übelstände ausbleiben. (Münch. med. Wchschr. 62. 1584—86. 16/11. 1915. Bad Reichenhall.) BORINSKI.

Max Rosenberg, *Über Indicanämie und Hyperindicanämie bei Nierenkranken und Nierengesunden*. Zum Indicanachweis im Serum dienen die von OBERMEYER und JOLLES angegebenen Rkk. Während die OBERMEYERSche Reaktion nach der von TSCHERTKOFF angegebenen Ausführung nur dann positiv ist, wenn eine schwere Niereninsuffizienz vorliegt, ist die JOLLESsche Probe etwa viermal so empfindlich. Bei einer Reihe von Verss. ergab sich, daß der Indicangehalt des Serums, wie der des Urins, bei Gesunden und bei Kranken mit gesunder Niere innerhalb weiter Grenzen schwankt. Die Grenze, von der ab die Hyperindicanämie

für Niereninsuffizienz spricht, liegt etwa an dem Punkt, wo sich das Blutindican mit der OBERMEYER-TSCHERTKOFFSchen Methode nachweisen läßt. Die Methodik wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. 63. 117—20. 25/1. Charlottenburg-Westend. I. innere Abt. d. Städt. Krankenhauses.)
BORINSKI.

Siegmond Fränkel und Edine Fürer, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen*. III. Mitteilung. *Kritisch-experimentelle Studien zur Chemotherapie des Krebses*. Es sollen verschiedene chemische Gruppen in ihrer Wirkungsweise auf maligne Tumoren geprüft werden. Zunächst wird über die *Cholintherapie* ein geschichtlicher Überblick gegeben und über eigene Verss. berichtet. Für diese wurde frisch dargestelltes u. käufliches Cholinchlorid verwandt. Eine Einw. auf Carcinom u. Sarkom bei Ratten u. Mäusen konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin wurde der Trimethylaminrest des Cholins durch 8-Oxychinolin, 8-Acetoxychinolin und γ -Phenylchinaldin ersetzt und auch die zugrundeliegenden Basen für sich geprüft. Schließlich wurden Verss. mit 8-Oxychinolinoxyäthylumchlorid, 8-Acetoxychinolinoxyäthylumchlorid und Chinolinoxyäthylumchlorid angestellt. Eine spezifische Beeinflussung des Tumors gelang mit keiner der angewendeten Substanzen. Alle Wrkgg. des Cholins lassen sich mit seiner schon seit langem bekannten lösenden Eigenschaft auf Eiweißkörper erklären. (Wien. klin. Wchschr. 29. 96—98. 27/1. Wien. Chem. Lab. d. K. u. K. österr. Gesellschaft f. Erforschung u. Bekämpfung d. Krebskrankheit.)
BORINSKI.

Eugen Weise, *Studien zur Abderhaldenschen Reaktion (Methodik, Gravidität, Tuberkulose)*. Das ABDERHALDENSche Dialysierverf. ist die geeignetste Methode zum Nachweis des Organabbaues, wenn man sich strengstens an die Vorschrift hält und sie gut beherrscht. Das Auskochen des Substratorgans, auf das besonderes Gewicht zu legen ist, wird ein wenig modifiziert. Hat man sich überzeugt, daß es völlig frei von auskochbaren, mit Ninhydrin reagierenden Stoffen ist, so wird das Organ sofort in eine Flasche gebracht, deren Boden mit Chlf. bedeckt ist, die dann mit sterilisiertem destillierten W. nahezu und schließlich mit Toluol gefüllt wird, so daß der eingeschlossene Stöpsel in dieses eintaucht. Aber auch bei dieser Aufbewahrung ist das Organ nicht unbegrenzt haltbar. Es ist deshalb von SEIFFERT ein Verf. ausgearbeitet worden, Placenta schonend zu trocknen und gleichzeitig keimfrei zu machen. Solche Trockenpräparate wurden vom Vf. neben frischen verwendet und bewährt gefunden. — Stark lipoidhaltige Organe bedürfen einer besonderen Vorbehandlung, deren wesentlicher Teil Extraktion mit CCl_4 ist. — Das Organ muß jedesmal vor Anstellung eines Vers. geprüft werden, ob es auch einwandfrei negativ reagiert. — Die Enteiweißungsmethode von MICHAELIS und v. LAGERMARCK (Dtsch. med. Wochenschr. 40. 316; C. 1914. I. 1298) ist nicht geeignet, das Dialysierverf. zu ersetzen.

Im Blutserum trächtiger Schweine konnten mit diesem Verf. spezifische Placenta-eiweiß abbaue Fermente nicht nachgewiesen werden, da einmal das Schweineserum an sich viele mit Ninhydrin reagierende Körper enthält, und ferner das Serum sowohl trächtiger, als auch nichtträchtiger Tiere sehr oft regellos die Eigenschaft hat, Placenta-eiweiß abzubauen. Dagegen gelingt der Nachweis spezifischer Abwehrfermente einwandfrei im Serum trächtiger Schafe und Rinder, während sie bei nichtträchtigen fehlen. Die seltenen Fehlreaktionen, in den Verss. des Vfs. etwa 2%, dürften nicht gegen die praktische Verwendbarkeit sprechen, wenn man die Graviditätsreaktion nicht als einziges, ausschlaggebendes Moment für die Diagnose nimmt, sondern sie nur zur Unterstützung der klinischen Diagnose heranzieht.

Auch die Verss. zur Feststellung von Tuberkulose bei Rindern mittels des

Dialysierverf. zeitigten günstige Ergebnisse. Fehldiagnosen waren nicht häufiger als bei der Tuberkulinprobe. Die praktische Brauchbarkeit muß aber noch durch weitere umfangreiche Nachprüfungen erprobt werden. (Arch. f. Hyg. 85. 61—116. [26/10. 1915.] München. Kgl. Bayer. Zentralimpfanstalt.) SPIEGEL.

Arnold, *Über Blutveränderungen bei der Tiefenbestrahlung maligner Tumoren.* Bei der Bestrahlung maligner Tumoren wurden fortlaufend die Leukocytenzahlen und die durch die Strahlenwrkg. hervorgerufenen Veränderungen in der Morphologie des Blutes festgestellt. Es zeigte sich direkt nach der Bestrahlung oder nach einer gewissen Latenzzeit häufig eine Hyperleukocytose, während gleichzeitig ein Lymphocytenschwund und Vermehrung der neutrophilen Leukocyten, sowie gelegentlich gehäuftes Auftreten von Knochenmarkzellen beobachtet wurde. (Münch. med. Wchsehr. 63. 149—54. 1/2. Leipzig. Chirurg. Abt. des städt. Krankenhauses zu St. Georg.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimitteln und pharmazeutische Spezialitäten. *Arsen-Fortonal* heißen Tabletten, von denen jede außer *Fortonal* (Eisenlecithin) 0,00037 g As, jedoch nicht als freie arsenige S. enthält. — *Eucharin* ist eine 3% Hg enthaltende Lsg. des mercurisalicylsauren Na mit 0,5% Acoin. — *Merzalin* wird eine Kunstvaseline der Firma MERZ & Co. in Frankfurt a. M. genannt. — *Pikrasine* wird eine Mischung von 2 g Pikrinsäure mit 98 g *Glykusine*, einer weichen, reizlosen, im wesentlichen aus stearinsäuren Alkalien u. Glycerin bestehende Salbe genannt. — *Vernisanum purum*, ein neues Mittel zur Hautdesinfektion und Wundbehandlung, ist eine Verb. von Jod, Phenol und Campher, von eigentümlichem, campherartigem Geruch, die unverdünnt auf die Haut gepinselt u. eventuell leicht eingerieben wird. — *Arsinosolvin* dürfte identisch mit dem Atoxyl sein; soll zur Behandlung der Brustseuche der Rinder dienen. — *Neohormonal* wird ein verbessertes Hormonal genannt, welches die schädlichen Nebenwrkgg. des letzteren nicht besitzt. *Hormonal* ist bekanntlich ein aus der Milz gewonnenes Hormon, dem eine die Darmpéristaltik anregende Wrkg. zukommt. — *Pelliform*, eine Tetrachlorkohlenstoffeisenlsg., wird von C. BRUCK zur Behandlung ausgedehnter Staphylodermien des Stammes, bei dem die Anwendung der Histopinsalbe, einer ein steriles Extrakt pathogener Staphylokokken enthaltenden Salbe, auf Schwierigkeiten stößt, empfohlen. Leistet auch gegen tierische Parasiten gute Dienste. — *Regipan* werden Tabletten genannt, welche u. a. 56,88% Nucleineiweiß, 0,817% Phosphorsäure, 0,56% Fe u. 1,2% Kalk enthalten. — *Somakola* ist ein Anregungs- u. ein Kräftigungsmittel in Tablettenform, welches Cola, Coca, Ca, Tee etc. enthalten soll. — *Vaccineurin*, ein Bakterienautolysat nach DOELLKEN, soll in erster Linie zur Behandlung der Neuralgien, mit Ausnahme derjenigen, welche ätiologisch auf Hysterie zurückzuführen sind, Ischias etc. dienen.

Alival ist das 3-Jod-1,2-dihydroxypropan (α -Joddihydroxypropan), $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, erhalten durch Umsetzung des Chlorhydrins mit Jodalkalisalzen, nahezu geruchlose, weiße Nadeln oder farblose Krystalle, F. 48—49°, ll. in W., A., Essigester, enthält 62,8% Jod. Dient innerlich und äußerlich zur Bekämpfung der tierischen Lues. — *Antagran*, ein Mittel gegen Gicht und Rheumatismus, besteht aus 2 Fl. Fl. I. enthält im wesentlichen Campherspiritus und Salicylsäure, Fl. II. ist ein Jodstickstoffpräparat. — *Bursal* wird ein aus *Capsella Bursa pastoris* gewonnenes trocknes Extrakt genannt, welches die wirksamen Bestandteile der Pflanze enthält und secaleähnlich wirken soll. — *Nervagenin* ist ein fl. Mittel gegen Neuralgie, Nervosität etc. — *Rurex* ist ein Mittel gegen Darmkrankheiten in Tablettenform, welches Opium, Ratanhia, Cascarilla und Benzonaphthol enthalten soll. —

Vulnussan ist eine Mischung aus je 5 Tln. Tierkohle und weißem Ton, 2,5 Tln. $MgSO_4$ und 1 Tl. Chlorkalk. — *Benegran* wird ein neues Wundheilmittel genannt, das einen KW-stoff von niedrigem F. darstellt, eine wachsartige M., die in geschmolzenem Zustande aufgepinselt wird, und der je nach dem gewünschten Zweck verschiedene Arzneistoffe beigemischt werden. — *Citobarium* ist ein neues Röntgenkontrastmittel, das fl. getrunken werden kann, einen guten Geschmack besitzt und die Suspension dauernd hält. — *Dispargen* ist ein neues kolloidales Silberpräparat, welches besonders als Ersatz für die französische Spezialität Electrargol Clin dienen soll. Es wird auf chemischem Wege gewonnen und enthält als Schutzkolloid ein Abbauprod. des Glutins. In trockner Form enthält das Dispargen 30% Ag. — *Gelopol* werden Geloduratkapseln genannt, welche Phenylecinchoninsäure enthalten. — *Aguttan* ist der geschützte Name für Oxychinolinsalicylsäureester. — *Krcolac-sirup* ist ein Ersatzpräparat für die französische Spezialität Sirop Famel. — *Mekonal*, ein neues Schlafmittel in Tablettenform, enthält pro Stück 0,003 g Morphinchlorhydrat, 0,15 g diäthylbarbitursäures Na, 0,3 g Acetylsalicylsäure. — *Noventerol*, ein neues Darmadstringens, soll das Al-Salz einer Tannin-Eiweißverb. sein; es enthält 50% Tannin und 4% Al und ist in Wasser und den organischen Lösungsmitteln unl. — *Paralaudin* ist Diacetyldihydromorphin und soll wie das Dihydromorphin selbst als Morphinersatzmittel dienen. — *Perodont* wird eine neue Sauerstoffzahnpaste genannt.

Cymarin ist ein Dauerhefepräparat, welche keine gärungsfähigen Kohlenhydrate enthält. — *Pyrochinin* ist ein Chinin-Pyramidondoppelsalz der Camphersäure, das 26% Camphersäure, 43% Chinin und 30% Pyramidon enthält. — *Wisbola-Fußstrepulver* ist ein Wismut-Bolus-Salicylpräparat. — *Panchelidon* soll sämtliche Alkaloide des Chelidonium majus, ferner ein an der Wrkg. ebenfalls beteiligtes Harz enthalten. — *Katacidtabletten* werden Tabletten genannt, welche eine H_2O_3 -Carbamidverb. enthalten und zur Trinkwassersterilisation im Felde empfohlen werden. Nach P. KÖTHNER besitzen die Tabletten die angegebene Wrkg., in 15 Min. das W. keimfrei zu machen, nicht. — *Theacylon* ist Acetylsalicyltheobromin, eine einheitliche, gegen schwache SS. beständige, den Magen im allgemeinen unzersetzt passierende Verb., welche durch schwache Alkalien, also im Darm, leicht gespalten wird. (Pharmaz. Ztg. 60. 223. 3/4.; 298. 5/5.; 339. 22/5.; 369. 5/6.; 409—10. 23/6.; 439. 7/7.; 456. 14/7.; 488. 28/7.; 496. 31/7.; 520. 11/8.; 539. 18/8.; 569—70. 1/9. 1915.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und F. Schirmer, *Abetolpillen*. Diese von der Pharmakon-Gesellschaft, Frankfurt a. M., als Mittel gegen Rheumatismus, Ischias, Gicht etc. in den Handel gebrachten Pillen enthalten als wirksamen Bestandteil Natrium-salicylat, und zwar 7,1 g pro 100 Pillen, die mit 6,50 Mark verkauft werden. (Apoth.-Ztg. 31. 67—68. 9/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Edward John Russell, *Die Grundlagen der Ernteerzeugung*. Bericht über den Stand der agrikulturchemischen Forschung. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1838—58. Dezember. [18/11.*] 1915. Vortr. vor der Chem. Soc.) FRANZ.

Bronislaw Niklewski, *Der Einfluß der Verteilung von stickstoffhaltigen Düngemitteln und Stroh im Boden auf die Pflanzenproduktion*. Es wurden Verss. angestellt über die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanze aus wss. Lsg., insbesondere über die Wrkg. einiger N-Dünger auf die Entw. der Pflanzen in Beziehung zu der Menge Erde, mit der sie vermischt werden. Die Ergebnisse der mit Hafer

durchgeführten Düngungsverss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Bei N-Düngung bestimmt neben der absol. Menge die Konzentration des Nährstoffs im Boden wesentlich die Pflanzenproduktion. Durch Unterbringung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in einer Schicht wurde derselbe Mehrertrag erzielt, wie durch die doppelte Menge des mit Erde vermischten Düngers. Der Einfluß der Verteilung ist bei den N-Düngern recht verschieden; er hängt mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Körper im Boden zusammen. Der größte Einfluß zeigt sich bei *Pepton*, der geringste bei *Salpeter*, die Mitte hielt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und der Jauche-N. Durch entsprechende Verteilung des Düngers kann der Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit gemindert werden, wodurch sich der Wert des Düngemittels ändern kann. Durch Vermischung mit Erde, in niederer Konzentration wirkte am besten Salpeter, schwächer NH_3 , am schwächsten Pepton. In einer Schicht untergebracht, wirkte am besten Pepton, am schwächsten Salpeter, NH_3 hielt die Mitte. Die Konzentration des Düngemittels scheint den Verlauf mikrobiologischer Prozesse stark zu beeinflussen. Strohzusatz wirkt auf die Ausnutzung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei niedriger Konzentration des Salzes ungünstig, bei höherer Konzentration günstig. Auf die Ausnutzung des Salpeters in niedriger Konzentration wirkt das Stroh günstig, bei höherer Konzentration war es unwirksam. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 674—90. Dez. 1915. Dublany-Lemberg.) SCHÖNFELD.

O. Reitmair, *Die Talbotschlacke als Düngemittel*. (Unter Mitwirkung von Th. Alexander.) Feldmäßige Verss. ergaben, daß die Wrkkg. von Phosphatmehl aus Talbotschlacke und aus Thomasschlacke als einander gleichwertig zu betrachten sind. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 14—44. Januar.) SCHÖNFELD.

E. Rost, *Zur Physiologie und Toxikologie des Eosins*. SCHANZ (Münch. med. Wehschr. 62. 979) hat es als Tatsache hingestellt, daß mit Eosingerste gefütterte Schweine infolge der Eigenschaft des Eosins, als Photosensibilisator zu wirken, bei Belichtung schwere Gesundheitsschädigungen erleiden. Die an mehreren Tierarten vorgenommenen Verss. haben bewiesen, daß eine derartige Wrkg. des Eosins nicht besteht. Am Menschen angestellte Unterss. lassen denselben Schluß auch für diesen zu. Die Fähigkeit des Eosins, unter bestimmten Verhältnissen sich mit Lichtenergie zu beladen und auf Zellen und Zellkomplexe in Ggw. von O_2 überraschende physiologische Wrkkg. auszuüben, besitzt für praktische Verhältnisse keine toxikologische Bedeutung. (Med. Klinik 11. 994—96. 5/7. 1915. Berlin.) BORINSKL.

Fritz Schanz, *Zur Eosinfärbung der Futtergerste*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Erwiderung auf die vorstehend referierten Ausführungen von ROST. (Med. Klinik 11. 1403—24. Sep.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Ed. Liesegang, *Vom Malachit. Nebst allgemeinen Bemerkungen über Metamorphosenbildung*. Wenn der Malachit das eine Mal in vollkommenen Pseudomorphosen nach den Krystallen seiner Vorstufen auftritt, das andere Mal nierige Gestalt zeigt, so ist bei physikalisch-chemischer Betrachtung sehr wohl eine Verwandtschaft zwischen den Pseudomorphosen und den Nierenformen vorhanden, wie folgende Verss. zeigen. Ein Steinsalzwürfel wird in verd. Silbernitratlg. geschüttelt, es entsteht eine Trübung und dann ein Nd. von Chlorsilberpulver. Wird dagegen konz. Silbernitratlg. genommen und als Reserve noch festes Silbernitrat zugefügt, so entsteht eine Pseudomorphose. Quantitative, nicht qualitative Unterschiede

führen also zur Pseudomorphose oder zu einer andersgelagerten Fällung. In schwacher Silbernitratlösung reagiert NaCl als Lsg., sind aber mehr Silbernitratmoleküle stets vorhanden, als NaCl-Moleküle in Lsg. gehen, so erfolgt Pseudomorphosenbildung. Bei mittleren Konzentrationen entsteht auf dem Krystall eine zusammenhängende Chlorsilberkruste, durch die weiterhin das gelöste NaCl dem Silbernitrat entgegenwandert. Entstehen in geeigneten Fällen semipermeable Membranen, d. h. solche, welche das W. viel leichter durchlassen, als das eine oder andere der Salze, so kommt es zu einem Turgor, der die Membran sprengt und die innere Fl. vortreibt, welche alsdann wieder durch eine Haut umschlossen wird (Beispiel die Silicatschläuche). Auf diesem Wege gelangt man zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen echten und Umhüllungspseudomorphosen und weiterhin nierenförmigen Gebilden. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 264—70. 14/12. 1915.)

ETZOLD.

A. Schoenflies, *Über Krystalstruktur* (II). Die früheren Ausführungen (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 545; C. 1915. II. 93) werden auf regelmäßige Strukturen von allgemeinerem Bau, z. B. solche, zu deren Deckoperationen keine Drehungen, sondern nur Schraubungen gehören usw., ausgedehnt. Zunächst werden geometrische Hilfsätze behandelt, dann die Deckoperationen und der Symmetriecharakter der Punktsysteme unter Anführung von Beispielen besprochen. Hierauf wird der Begriff des Fundamentalbereichs bei den Gruppen allgemeiner Art, sowie des Symmetriecharakters und der Atomqualität behandelt. Die Schlußkapitel beschäftigen sich mit den enantiomorphen Strukturen und den Übersymmetrien. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 321 bis 352. 15/2. Frankfurt a. M.)

ETZOLD.

A. Beutell und Fr. Lorenz, *Synthese von Speiskobalt und Löllingit*. Die Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 359; C. 1915. II. 284 als wünschenswert bezeichneten Synthesen wurden entsprechend der Darst. der Desminhydrate (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 4; C. 1915. I. 397) durchgeführt. Chemische Verbb. mußten sich nach völliger Sättigung durch Gewichtskonstanz in einem mehr oder weniger ausgedehnten Temperaturintervall bemerkbar machen. Die Verss. wurden im zugeschmolzenen, vorher mit der BEUTELLSchen Quecksilberluftpumpe evakuierten Rohr vorgenommen. Versuchstemp. 275—618°. Apparatur und Tabelle über Arsentension siehe im Original. Die Ergebnisse stellen Vff. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die unter dem Namen Speiskobalt und Chloanthit zusammengefaßten Mineralien entsprechen keiner einfachen Formel, sondern sind Mischungen von verschiedenen Arseniden. — 2. Die langsame Oxydation mit Luft gestattet eine quantitative Trennung dieser Mischungskomponenten. — 3. In dem untersuchten Speiskobalt Varietät 2 von Riechelsdorf, dem die empirische Zus. $As_{1,87}Co$ zukam, wurden die Arsenide As_3Co , As_2Co_2 u. As_2Co nachgewiesen, welche in folgender Weise gemischt sind: 63% As_3Co , 30% As_2Co_2 u. 7% As_2Co . — 4. Durch Synthese neu dargestellt sind die Arsenide $AsCo$, As_2Co_3 , As_2Co , As_2Co_2 u. As_2Co . — 5. Nach den synthetischen Verss. erscheint es möglich, daß außer den 3 im Riechelsdorfer Speiskobalt gefundenen Arseniden auch $AsCo$ u. As_2Co_2 auftreten. — 6. Die Synthese der Kobaltarsenide läßt die Entstehung des Speiskobalts auf pyrogenem Wege zu; bei gesättigtem Arsendampf besitzen die höchsten Arsenide die höchsten Bildungstemp. — 7. Freies As ist im Speiskobalt nicht enthalten. — 8. Der Tesseralkies stellt ein Gemisch von As_3Co mit niederen Arseniden dar und gehört daher in die Gruppe des Speiskobalts. — 9. Der Reichensteiner Löllingit entspricht keiner bestimmten Formel, sondern besteht wesentlich aus einer Mischung von As_2Fe_2 (ca. 61%) und As_2Fe (ca. 36%), die Anwesenheit von As_2Fe_4 ist nicht sichergestellt. — 10. Durch Synthese neu dargestellt ist das Eisen-

arsenid As_2Fe_2 . — 11. Die Ggw. von $AsFe$ muß in den Löllingiten angenommen werden, welche weniger als 66% As enthalten. — 12. Der S -Gehalt des Löllingits rührt von beigemengtem Arsenkies her. — 13. Die beiden Hauptkomponenten des Löllingits (As_2Fe_2 n. As_2Fe) sind auch mikroskopisch festzustellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 10—22. 1/1. Breslau.) ETZOLD.

Hans Leitmeier, *Über das Tonmineral Montmorillonit und das Tonerdephosphat Planerit*. Krystallisierter *Montmorillonit* begleitet bulgarische Kupfererze (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 562; C. 1910. II. 1324) und bildet unregelmäßig geformte, sehr weiche, dem Ansehen nach dichte MM. mit teilweise pisolithartiger Struktur, lichtgelblichgrauer Farbe, ausgesprochenem Fettglanz auf den muschelförmigen Bruchflächen. Die Substanz war 1909 vollkommen isotrop (Gel), 1912 aber erwies sie sich größtenteils als doppeltbrechend (Krystalloid), hatte also eine Umwandlung durchgemacht, wie sie von gleicher Kürze im Bereich der Silicate wohl noch nicht beobachtet worden ist. Nach weiteren drei Jahren fehlten kolloide Partien fast vollständig. Die mikroskopische Prüfung ergab ein teils faseriges, teils körniges Gefüge sehr kleiner Teilchen. Vor dem Lötrohr wird ohne Veränderung der Form und ohne Aufschäumen das W. abgegeben und tritt mittelschwer Schmelzung zu einem im Innern durchsichtigen, gelben Glas ein. Eine 1912 durchgeführte Analyse ergab die unter 1. stehenden Zahlen, aus denen, wenn Fe_2O_3 als Vertreter des Al_2O_3 angenommen wird, die Formel $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ oder $Al_2Si_4O_{11} \cdot 6H_2O$ (Montmorillonit) folgt. Der Montmorillonit war bisher nur in Gelform bekannt, muß aber nach den jetzigen Befunden wohl als eine chemische Verb. betrachtet werden. Dafür, daß kein Gelgemenge vorliegt, spricht neben anderem auch die schwere Löslichkeit in HCl , im übrigen stimmt das bulgarische Mineral vollständig mit dem Montmorillonit überein (vollkommene Löslichkeit in H_2SO_4). Bezüglich der Natur der Gele hält Vf. die Erklärung von WEIMARNS für die einfachste, nach der Gläser und Gele nur viel höher disperse Systeme sind, als die betreffenden Kolloide, und von selbst durch Kornvergrößerung niedriger dispers werden. — *Planerit*. Auf der Manganlagerstätte der Arschitza bei Jakubeny in der Bukowina resultieren aus der Zers. von Kieselmanganlinsen im Glimmerschiefer Manganoxyde, Limonit u. ein weißes oder durch Kupfergehalt blaues Mineral. Letzteres ist ein stark an der Zunge klebendes Gel, dessen Härte etwas unter 2 liegt. Die blaue Substanz ergab die Zus. 2., aus der Vf. herleitet, daß bei 100° chemische Identität mit dem *Cöruleolactin* herrscht. Auf die Formel desselben $CuO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 4P_2O_5 \cdot 20H_2O$ wird man auch durch HERMANN'S Analyse für den Planerit geführt, wenn man annimmt, daß CuO zum Teil durch FeO vertreten ist. Vf. gelangt dazu, daß *Cöruleolactin* und *Planerit* identisch sind, erstere Bezeichnung als die jüngere daher fallen gelassen werden muß, u. daß sein Phosphat von Jakubeny die Gelform des Planerits ist. Das weiße Mineral der letzteren Lagerstätte hat Zus. 3., aus der sich gleichfalls das Verhältnis $Al_2O_3 : P_2O_5 = 3 : 2$ ergibt, so daß kupferfreies Gel vom Planerit vorliegt. Durch den Vers. ließ sich nachweisen, daß die weiße Substanz 5,8% CuO zu adsorbieren vermag (verwendet wurde 2%ige Lsg. von Kupferammoniumsulfat), im blauen Planerit von Jakubeny ist der stöchiometrische Gehalt an CuO demnach ein zufälliger. Nach alledem „erscheint der Schluß wohl berechtigt, daß Planerit (also auch der von diesem irrtümlich abgetrennte *Cöruleolactin*) ein Tonerdephosphat, chemisch vom Wavellit-typus, sei, das mechanisch CuO beigemengt enthält und sowohl in krystallisierter Form, als auch als Gel vorkommt. Die Beschreibungen der krystallisierten Planerit-vorkommen lassen es als wahrscheinlich erkennen, daß auch diese Vorkommen ursprünglich kolloider oder, besser gesagt, dispersoider Natur waren“.

	MgO	CuO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ (l.)	P ₂ O ₅	H ₂ O	Unl.	Summe
1.	2,28	—	1,26	19,74	4,14	50,14	—	22,61	—	100,17
2.	0,18	3,81	—	30,46	0,54	0,16	29,06	34,07	1,49	99,77
3.	0,36	—	Sp.	31,00	0,92	0,21	28,84	34,78	2,55	98,66.

(Ztschr. f. Krystallogr. 55. 353—71. 15/2. Wien.)

ETZOLD.

A. H. Means, *Neue Mineralvorkommen im Tintic Distrikt, Utah*. Geokronit, Adamit, Daubreit, Bismut werden kurz erwähnt, dann wird ausführlicher auf den *Bismutit* eingegangen, der in der Victoriamine zusammen mit Quarz, Baryt, Argentit, Hornsilber und etwas gediegen Gold vorkommt. *Arsenobismutit*, ein neues Mineral, tritt in der Mammoth Mine in großen Mengen vergesellschaftet mit Limonit, Baryt, Erinit und Mixit auf. Durch Zerkleinern, Sieben und Schütteln wurde Material für die Analyse erhalten, welche den in HCl unl. Teil darstellt. Von dem W. können nach Verss. 0,38% als hygroskopisch betrachtet werden. Wenn man nun die durch die Formeln geforderten Abzüge für beigemengten Anglesit, Mixit und Limonit macht, das verbleibende Fe₂O₃, CaO, Sb₂O₃ und Al₂O₃ als isomorph mit Bi₂O₃ auffaßt und das hygroskopische W. in Abzug bringt, so erhält man die Formel 4Bi₂O₃·3As₂O₅·5H₂O (bei Einrechnung des gesamten W. lautet die Formel 2Bi₂O₃·As₂O₅·2H₂O). Das Mineral hat gelbgrüne Farbe mit einem Stich ins Braune, es bildet kryptokrystalline Aggregate, hat Härte ca. 3, D. 5,70. Die seither bekannten Bi-Arsenate Atelestite und Rhagit weichen in den Eigenschaften und der chemischen Zus. so erheblich ab, daß Vf. die neue Bezeichnung für hinreichend begründet hält.

Bi ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	CaO	MgO	SO ₃	H ₂ O —	H ₂ O +	P ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	PbO	Summe
28,17	10,59	3,88	0,44	0,12	0,62	Sp.	0,46	1,09	1,43	0,04	1,26	1,12	99,14.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 41. 125—30. Januar. Boston, Mass.) ETZOLD.

E. Wittich, *Die Salzlager am Ojo de Liebre an der Westküste von Niedercalifornien*. Die Salzlager entstehen unter unseren Augen im Wüstenklima, indem sich der Stille Ozean zurückzieht, und eine vorgelagerte Barre vor starken Überflutungen schützt. Unter der am Meere dünnen, in größerer Entfernung bis 30 cm starken Schicht von kristallisiertem Salz (Zus. unten) befindet sich ein Salzschlamm, der reich an organischen Resten ist und auffallenderweise vollkommen klare, große Gipskrystalle enthält. Aus ihm erneuert sich unter gegebenen Bedingungen die Salzschiebt, deren jetziger Inhalt auf 14000000 Tonnen geschätzt wird.

NaCl	CaSO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	Organ. Subst.	Unl.	Summe
77,41	7,14	3,66	5,16	1,14	5,19	99,70.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 25—32. 15/1. Mexiko.)

ETZOLD.

A. Becker und P. Jannasch, *Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal*. Vf. untersuchten eine homogene, von Begleit-substanzen freie Pechblende. Die radioaktiven Messungen (Messung der Emanation mit dem Emanometer) wurden mit Lsgg. und mit Schmelzen ausgeführt. Ergebnis der chemischen Analyse (zwei Versuchsreihen): U₃O₈ 76,41, 76,82%; Fe₂O₃ 4,15, 4,00%; PbO 4,67, 4,63%; Bi₂O₃ 0,63, 0,67%; As₂O₅ 0,99, 0,82%; Sb Spuren; ZnO 0,08, 0,22%; MnO 0,13, 0,04%; SiO₂ 5,57, 5,07%; CaO 3,03, 2,45%; MgO 0,13, 0,19%; K₂O 0,16, 0,28%; Na₂O 1,21, 1,19%; seltene Erden 0,43, 0,52%; H₂O 3,25%; S 1,37, 1,15%; Summe (abzüglich S : O = 0,68, 0,57%): 101,53, 100,73%. Für den

Zusammenhang zwischen *Uran-* u. *Radium*gehalt der untersuchten Pechblende ergibt sich folgendes: Nimmt man den Mittelwert der chemischen Analysen für U_3O_8 zu 76,61%, und setzt man für das At.-Gew. des Urans den Wert von HÖNIGSCHMIDT (238,17), so ergibt sich ein Urangelalt von 64,97%. Durch Hinzunahme des gefundenen Ra-Gehaltes ergibt sich aus Lsgg. Ra : Ur = $3,383 \times 10^{-7} \pm 1,0\%$, aus Schmelzen Ra : Ur = $3,415 \times 10^{-7} \pm 0,7\%$. Den letzteren Wert betrachten Vff. als endgültiges Ergebnis. Die Zerfallskonstante des Urans berechnen Vff. unter der Voraussetzung, daß Ur u. Ra sich in der untersuchten Pechblende im Gleichgewicht befinden, zu $\lambda_{Ur} = 4,53 \times 10^{-18} [\text{sec}^{-1}]$ und die Halbwertszeit T_{Ur} zu $4,85 \times 10^9$ Jahre. Eine Erörterung der zeitlichen Verhältnisse beim Zerfall des Urans zeigt, daß Ur u. Ra zur Herst. des Gleichgewichtes einer Zeit von $1,5 \times 10^7$ Jahren benötigen. Da dieser Wert gegenüber dem geologischen Alter der hier in Betracht kommenden Formationen klein erscheint, so ist kaum am tatsächlichen Vorhandensein des Gleichgewichtes in den primären Uranmineralien zu zweifeln. Für das Verhältnis Pb : Ur ergeben die Analysen den Wert 0,0664, in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Unterss. Zur B. der beobachteten Bleimenge müßte eine Zeit von mindestens $0,5 \times 10^9$ Jahren erforderlich sein. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 1—34. 27/4. [7/1.] 1915. Heidelberg. Univ. Radiolog. Inst.)
BUGGE.

Analytische Chemie.

H. S. Grindley und M. E. Slater, *Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren der Futtermittel mittels der Methode von van Slyke*. Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1778; C. 1915. II. 673.) Mitbearbeitet von H. C. Eckstein und J. C. Ross. Die erhaltenen Resultate in bezug auf den Gehalt an Aminosäuren stimmen im allgemeinen mit den von NOLLAU (Journ. of Biol. Chem. 21. 611; C. 1915. II. 853) nicht überein. Aus den angestellten Verss. folgt, daß der Gehalt an freien, bezw. gebundenen Aminosäuren ausgedrückt in Prozenten des gesamten N bei den verschiedenen *Futtermitteln* stark variiert. Ausgedrückt in Prozenten des Futtermittels variiert die Verteilung des N in freien u. gebundenen Aminosäuren ebenfalls sehr stark. Die hohen Resultate für Humin-N, die bei der direkten Analyse der Futtermittel nach der VAN SLYKESchen Methode erhalten werden, sind wahrscheinlich, wenigstens teilweise, durch das Vorhandensein von Kohlenhydraten während der Proteinhydrolyse bedingt. Zum Teil kann der hohe Humin-N-Gehalt auch durch das Vorhandensein von Cellulose bedingt sein, die in mechanischer Weise die völlige Proteinhydrolyse verhindert. Die hohen Humin-N-Resultate stellen eine Fehlerquelle dar bei der direkten Anwendung der Methode von VAN SLYKE zur Best. der freien und gebundenen Aminosäuren, sowie der Amide der Futtermittel. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2762—69. Dezember. [4/10.] 1915. Urbana. Univ. of Illinois. Dept. of Animal Husbandry.)
STEINHORST.

F. Liebert, *Scheinbarer Umschlag von Indicatoren* (vgl. DE VRIES, S. 360). Vff. macht auf die Färbungen einiger *Farbstoffe* mit konz. Laugen u. mit konz. H_2SO_4 aufmerksam, welche in manchen Fällen den zu erwartenden Färbungen gerade entgegengesetzt sind. Die Angabe im Lehrbuch von TREADWELL, daß konz. Alkalilsgg. mit *Phenolphthalein* nicht titriert werden können, weil der Indicator entfärbt und zers. wird, und daß bei Verd. die rote Farbe nicht mehr erscheint, ist nicht ganz richtig. KOH 1 : 1 entfärbt den Farbstoff augenblicklich, bei unmittelbar darauffolgender Verd. tritt die Farbe nach einiger Zeit teilweise zurück; bei vorsichtigem Zusatz von S. zur entfärbten alkal. Lsg. tritt die rote Farbe in voller

Stärke zurück. Aber auch konz. H_2SO_4 kann einen scheinbaren Umschlag geben mit Phenolphthalein, Dimethylamidoazobenzol und Methylorange, indem sie sich mit diesen rot, bezw. gelb färbt, d. h. eine alkal. Rk. zeigt. Bei Verd. tritt die n. Farbe zurück. In der nachstehenden Tabelle sind die Färbungen der Farbstoffe 1. mit konz. H_2SO_4 (Gruppenfarbe), 2. bei Verd. der sauren Lsgg., 3. die Färbungen der alkal. gemachten verd. Lsgg. angegeben:

Farbstoff	Gruppenfarbe	Bei Verd.	Alkal. Farbe
Methylenblau	grün	blau	grün → farblos
Sapbranın	"	rot	rot
Neutralrot	"	"	gelb
Rubrin	gelb	"	rosa → farblos
Fuchsin	"	braunrot	rosa → farblos
Krystallviolett	"	grün	violett
Gentianaviolett	"	"	"
Auramin G	hellgelb	gelb	gelb → farblos
Phenolphthalein	gelbrot	farblos	rot
Rosolsäure	gelb	gelb	"
Benzopurpurin	blau	hellblau	hellrosa
Kongorot	"	blau	rot
Tropäolin	blauviolett	rot	gelb
Tropäolin O	orange gelb	orange gelb	rotorange
Dimethylamidoazobenzil	gelb	rot	gelb
Methylorange	"	"	"

Die scheinbar alkal. Rk. einiger Indicatoren mit konz. H_2SO_4 tritt danach in den Fällen auf, wenn die Gruppenfarbe mit der alkal. Farbe identisch, und der Farbstoff gegen Alkali unbeständig ist. — Bei einem *Chinonimidfarbstoff* ist die scheinbar alkal. Rk. mit konz. H_2SO_4 dann zu erwarten, wenn der Farbstoff alkal. unecht, und wenn seine alkal. Farbe grün ist; *Di- und Triphenylmethanfarbstoffe* zeigen die Erscheinung, wenn sie alkal. unecht und in alkal. Lsg. gelb oder gelbrot sind. Für Azofarbstoffe läßt sich noch keine Regel aufstellen. (Chemisch Weekblad 12. 1088—91. 11/12. [9/11.] 1915. Helder, Hydrograph. Lab. d. Reichsinst. f. Fischereiuinters.)
SCHÖNFELD.

G. Tschermak, *Über die möglichen Fehler der Silicatanalysen und das Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiuaugite*. Zu seiner Auffassung (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 225; C. 1915. I. 1182) und den Einwendungen BOEKES (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 422; C. 1915. II. 433) zeigt Vf. an Beispielen, daß nicht bloß ältere, sondern auch aus jüngster Zeit stammende Silicatanalysen infolge von Beobachtungsfehlern und Unreinheit des Materials gegenüber den Forderungen der Theorie erhebliche Differenzen ergeben können. Sodann geht Vf. auf die alkalifreien Aluminiuaugite ein, unterwirft die Analysen einer Kritik, zeigt, daß die bei weitem größte Zahl derselben zugunsten des von ihm aufgestellten Mischungsgesetzes spricht, und daß letzteres daher so gut, als jetzt möglich, begründet ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 1—9. 1/1.) ETZOLD.

J. P. Bonardi und C. James, *Die Trennung von Yttrium aus Yttriumerden*. Teil III. (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1418; C. 1914. II. 804.) Es wird eine Reihe von fraktionierten Ausfällungsmethoden der *Yttriumerden* zur

Isolierung u. Reindarstellung des *Yttriums* beschrieben. In bezug auf die Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. Zu den Ausfällungen sind verwendet: Ammoniumsebacat, Azobenzolsulfosäure, Kaliumsulfit, Natriumcitrat, Natriumwolframat, Natriumtartrat, Natrium-m-nitrobenzoat, Ammoniumcamphorat, Natriumphenoxyacetat und Kaliumcobalticyanid, zur Herst. reinen Yttriums ist die Verwendung des Kaliumcobalticyanids eine der geeignetsten u. schnellsten Methoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2642—45. Dezember. [11/10.] 1915. Durham. New Hampshire. Col. Chem. Lab.)

STEINHORST.

G. Röhl, *Über die Titanbestimmung in Ferrotitanen*. Es wurden an *Ferrotitanen* die bekannten gravimetrischen *Ti-Bestst.* durchgeprüft und dabei festgestellt, daß die Methode nach GOOCH unter Verwendung der von THORNTON angegebenen Zerstörung der Weinsteinsäure die zuverlässigsten Resultate gibt, wobei jedoch auf die Abtrennung von Al und P in den meisten Fällen Rücksicht zu nehmen ist. Gegenüber den titrimetrischen Methoden ergeben sich zu niedrige Werte. Die Methylenblaumethode nach MURPHY (Diss. Darmstadt 1913) und die Titration mit Eisenchloridlsg. und Methylenblau als Indicator nach KNECHT (Chem.-Ztg. 38. Repert. 114) geben sehr gut übereinstimmende Resultate; die letztere ist besonders empfehlenswert wegen der einfachen Feststellung des Wirkungswertes der Titerfl. (Chem.-Ztg. 40. 105—6. 2/2. Mülheim-Ruhr.)

JUNG.

Jaroslav Milbauer, *Beitrag zur raschen Beurteilung des sogen. Antimonglases*. Verss. über die zur Beurteilung des *Antimonglases* empfohlene qualitative Probe mit verd. HCl oder Weinsäure haben ergeben, daß sich am besten zur Sb-Best. in Glas eine mit 4 Teilen H₂O verd. HCl eignet. (Chem.-Ztg. 40. 108. 2/2. Prag.)

JUNG.

Emile Saillard, *Einwirkung der Kupferlösungen auf die Saccharose. Bestimmung des Invertzuckers in Gegenwart von Saccharose*. (Vgl. L. MAQUENNE, S. 362.) Die reduzierenden Zucker können in Ggw. von Saccharose nicht ohne weiteres mittels Kupferlsg. bestimmt werden, weil die Saccharose von der Kupferlsg. ebenfalls angegriffen wird, und zwar um so stärker, je mehr freies Alkali die Kupferlsg. enthält. Unter bestimmten Reduktionsbedingungen (Temp., Art der Kupferlsg. etc.) ist die Einw. der Kupferlsg. auf die Saccharose nicht konstant, sondern bei gleichbleibender Saccharosemenge von der Menge an vorhandenem Invertzucker abhängig. — Zur ersten Versuchsreihe wurde BERTRANDSche Kupferlsg. benutzt. Angewandt wurden je 20 ccm der blauen Lsg., der alkal. Lsg. und der wechselnde Mengen von reiner Saccharose und reinem Invertzucker enthaltenden Zuckerlsg. Erhitzt wurde 10 Minuten im sd. Wasserbade; die Filtration erfolgte ohne vorherige Abkühlung. Zur zweiten Versuchsreihe wurde eine Lsg. von 69,26 g Kupfersulfat pro l und eine Lsg. von 346 g Seignettesalz und 130 g NaOH pro l benutzt. Verwendet wurden je 10 ccm der blauen und alkal. Lsg. und 50 ccm Zuckerlsg. Erhitzt wurde 22 Minuten im Wasserbade auf 62—64°; die Filtration erfolgte ohne vorherige Abkühlung.

In der ersten Versuchsreihe vermindert eine Zunahme des Invertzuckergehaltes die Einw. der Kupferlsg. auf die Saccharose, letztere scheint also durch den Invertzucker geschützt zu werden. Die zweite Versuchsreihe führt zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen. Letztere ermöglichte die folgende Methode zur Best. des Invertzuckers in den Prodd. der Zuckerfabrikation. Man geht von der normalen, filtrierten und mit Bleizucker gereinigten, saccharimetrischen Lsg. aus, polarisiert sie, fällt einen ev. Bleiüberschuß durch etwas trockene Soda, filtriert und bestimmt in 50 ccm Filtrat den reduzierenden Zucker nach der zweiten Versuchsreihe. Handelt es sich um Zuckerrüben, so verwendet man sehr feinen Brei und reinigt

den Saft mit Bleizucker oder mit SO_2 u. trockenem CaCO_3 . — Will man erfahren, ob ein Zucker reduzierende Stoffe enthält, so erhitzt man das blaue Filtrat der ersten Reduktion nochmals 22 Minuten. Liefert das zweite Erhitzen weniger Cu als das erste, so enthält der Zucker reduzierende Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 591—93. [15/11.* 1915].)

DÜSTERBEHN.

O. Schumm, *Untersuchungen über den Zuckergehalt des Blutes unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen*. III. Mitteilung. (I. und II. Mitteilung: SCHUMM und HEGLER in den Mitteilungen aus den Hamburger Staatskrankenanstalten 1913. Bd. XII. Heft 13 und Bd. XIII. Heft 15.) Die sogenannte Restreduktion des Blutes ist nicht, wie GRIESBACH und STRASZNER (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 199; C. 1914. I. 576) angeben, lediglich ein Prod. der alten BANGSschen Methode. Vf. hat in vergorenen Blutauszügen auch mit der Methode von LEHMANN-MAQUENNE reduzierende Substanz nachweisen können. Die benutzte Bäckerhefe lieferte bei der Digestion mit W. ausnahmslos wasserlösliche, reduzierende Substanz. Es ist nicht bekannt, ob und in welchem Umfange die neben dem Traubenzucker vorhandenen reduzierenden Bestandteile der eiweißfreien Blutauszüge bei den Gärungsvorgängen zerstört werden. Die in früheren Arbeiten des Vfs. angegebenen Maximalzahlen für die Restreduktion sind insofern zu hoch, da ein ziemlich bedeutender Anteil der unvergärbaren reduzierenden Substanz aus der Hefe stammt. Aus den gleichen Gründen muß der in früherer Arbeit angenommene Wert für den Gehalt des Blutes an vergärbarem Zucker bei gesunden Menschen als zu niedrig gelten. Bei der Anwendung von BERTRANDS Methode auf vergorene eiweißfreie Blutauszüge entging sogar ein Teil des in der vorgeschriebenen Zucker-Kupferlg. (MÖCKEL) enthaltenen Traubenzuckers der Best. — Außerdem zeigten vergleichende Unterss. über die *Blutzuckerbest.* von BANG, BERTRAND und LEHMANN-MAQUENNE, daß BANGS Mikromethode bei normalem menschlichen Blute ebenso hohe Werte wie BANGS alte Methode ergibt. Es empfiehlt sich, bei BANGS Mikromethode die Titration unter Einleiten von CO_2 auszuführen. Diese Methode bietet bei Best. der zwischen 0,05 u. 0,1 mg liegenden Reduktionswerte z. B. zum Studium der Hypoglykämie beträchtliche Schwierigkeiten. Die Methode von LEHMANN-MAQUENNE ist ebenso für die Unters. des menschlichen Blutes sehr geeignet. Sie ergab jedoch bei niedrigen Blutzuckerwerten durchweg etwas niedrigere Werte als die alte BANGSche Methode. Die alte BANGSche Methode besitzt eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit. Es ist ratsam, sie nur auf gut enteiweißte Blutauszüge anzuwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 204—35. 16/12. [6/11.] 1915. Chem. Lab. des Allgem. Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.)

PFLÜCKE.

Siegmund Holzmann, *Ein für die annähernde Wasserbestimmung in Würsten brauchbares Verfahren*. Die von FUNKE, Berlin, in den Handel gebrachte Butterwasserwage „Fucoma“ läßt sich für eine annähernde Best. des Wassergehaltes von Würsten gut verwenden. Das 10 g-Gewicht der Butterwasserwage wird durch ein 7,5 g-Gewicht ersetzt und damit genau 2,5 g des vorbereiteten Wurstbreies eingewogen. Nach Abnehmen des 7,5 g-Gewichtes wird die fehlende Menge durch Erdnuß- oder Sesamöl auf 10 g ergänzt. Mittels der beigegebenen Zange wird nun der Aluminiumbecher in einer klein brennenden Bunsenflamme unter Umschwenken kurz erhitzt, bis die Wurstmasse im Öl gleichmäßig verteilt, und das Entweichen des Wasserdampfes eingeleitet ist. Für die weitere Austreibung des W. wird die Fucomazange mit dem Becher in ein Gestell eingespannt und in geneigter Stellung etwa 15 Minuten in einer Höhe von etwa 10—15 cm über der klein brennenden Bunsenflamme sich selbst überlassen. Das W. entweicht hierbei

unter ganz ruhigem Kochen. An dem Verhalten des sich bildenden Schaumes ist das herannahende Ende der Wasserverflüchtigung deutlich zu erkennen. Man nimmt nun den Becher mit Zange vom Gestell ab und erhitzt noch einige Male in der Flamme selbst. Das Auftreten einer kleinen Menge Öldampf zeigt die Beendigung des Vorganges an. Nach dem Erkalten des Bechers wird gewogen und das Gewicht mit 4 multipliziert. — Empfehlenswert ist, die Fucomawasserbest. in Wurstwaren vorerst nur als Ausscheidungsverf. für zu beanstandende Proben zu benutzen und unzulässig hohe Wassergehalte nach einem amtlichen Verf. nachzuprüfen. Das Verf. ist bisher hauptsächlich bei billigen Brühwurstwaren zur Anwendung gekommen. (Pharm. Zentralhalle 57. 1—3. 6/1. 1916. [11/12. 1915.] München.)

DÜSTERBEHN.

H. Winkelmann, *Die Verwendung und Bewertung starrer Maschinenfette in chemischen Betrieben*. Der Vf. bespricht die Anforderungen, die an *starre Maschinenfette* zu stellen sind, und die Methoden zur Feststellung des Gehaltes an W. und Beschwerungsstoffen, der Konsistenz, des Schmelzpunktes, des Verharzungsvermögens u. des Schmierwertes. (Chem. Apparatur 2. 295—98. 25/12. 1915.) JUNG.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten*. V. (Vgl. Seifenfabrikant 35. 578; C. 1915. II. 983.) Unterss. über die Analyse eines hochsulfurierten Türkischrotöles. (Seifenfabrikant 35. 846—48. 13/10. 861—64. 20/10. 1915. Wien.)

SCHÖNFELD.

W. Hartmann, *Die annähernde Bestimmung der flüchtigen Säure des Weines im alkoholischen Destillat*. Vf. hat die Angabe des „Schweizerischen Lebensmittelbuches“ (vgl. KLEIBER, Schweiz. Wechr. f. Chem. u. Pharm. 39. 295; C. 1901. II. 240) nachgeprüft, nach der das mit 2 vervielfachte Säureergebnis von $\frac{2}{3}$ des Destillates aus 100 ccm Wein einen annähernden Wert für die flüchtige S. gibt (vgl. auch WINDISCH u. ROETTGEN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 278; C. 1905. I. 1054). Nach den Unterss. an 32 Äpfel- u. Traubenweinen erhält man danach für die meister Fälle hinreichend genaue Werte für die flüchtige S.; die Unterschiede zwischen diesem und dem amtlichen Verf. schwankten zwischen $-0,02$ und $+0,013$. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 10—12. 1/1. 1916. [12/11. 1915.] Erlangen. K. Unters.-Ants. für Nahrungs- und Genußmittel.)

RÜHLE.

P. Szeberényi, *Einfaches Verfahren zum Nachweise von Ameisensäure in Essig*. 20 ccm des zu untersuchenden Essigs (mit 6—8% S.) werden mit 20 ccm konz. H_2SO_4 gemischt und unmittelbar darauf 2—3 ccm einer 50%ig. Chromsäurelsg. zugefügt. Ameisensäure wird an der unter CO_2 -Entw. eintretenden Grünfärbung der Lsg. erkannt. Weinessig oder stark extraktthaltiger Essig kann hiernach nicht untersucht werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 16. 1/1. 1916. [11/11. 1915.] Nagyvárad. Städt. Lab.)

RÜHLE.

T. Folpmers, *Zur direkten Wasserbestimmung in Gewürzwaren*. Für eine Anzahl Gewürze wurden die Unterschiede zwischen der indirekten (Trocknen bei 102—105°) und der direkten (Dest. mit einem KW-stoff) Wasserbest. festgestellt. Bei weißem und schwarzem Pfeffer, Gewürznelken und Muskatblüte wurden vergleichende *Wasserbest.* mit Benzol, Toluol und Xylol ausgeführt. Die Dest. mit Xylol lieferte mehr W. als die mit Bzl. oder Toluol, bei weißem und schwarzem Pfeffer sogar mehr als nach der indirekten Methode. Auch reagierte das mit Xylol destillierte W. bei Pfeffer stärker alkal. und bei Gewürznelken stärker sauer als bei der Dest. mit Bzl. oder Toluol. Als Ursache der alkal. Rk. wurde NH_3 nachgewiesen. Piperidin wurde nicht gefunden. Die saure Rk. war durch Essigsäure

verursacht, die wahrscheinlich durch Spaltung aus Aceteugenol entstanden war. Die Anwendung von Xylol bei der Destillationsmethode ist deshalb weniger erwünscht, da die Destillationstemp. zu hoch ist. Bzl. und Toluol liefern bei äth. Öl enthaltenden Gewürzen brauchbare Resultate. (Chemisch Weekblad 13. 14—16. 1/1. 'sGrevenhage.)
SCHÖNFELD.

Wolter, *Der Eiweißnachweis im Harn mit der Salpeterkochprobe*. Im Anschluß an die Mitteilung von DROSTE (S. 441) legt Vf. die Gründe dar, welche ihn zur Ablehnung der Salpeterkochprobe bestimmten. (Pharm. Zentralhalle 57. 13. 13/1. Düsseldorf.)
DÜSTERBEHN.

C. P. Mom, *Die quantitative Bestimmung von Harnstoff*. Die Tatsache, daß man mit Sojabohnen Harnstoff spalten konnte (vgl. TAKEUCHI, Chem.-Ztg. 35. 408; C. 1911. I. 1530), ist vielleicht nicht auf den Ureasegehalt zurückzuführen, sondern darauf, daß auf den Bohnen harnstoffspaltende Bakterien vorkommen können, die im Boden sehr verbreitet sind. Auf Buchweizen fand z. B. Vf. mehrere Urokokken und Urobacillen. Einfach und zufriedenstellend ist folgende Methode. Zunächst wird der in jedem fruchtbaren Ackerboden vorkommende *Urobacillus Pasteurii* nach BEIJERINCK in folgender Weise isoliert. 50 cem Fleischbouillon werden mit 10% Harnstoff versetzt, mit 2—3 g Erde infiziert und bei 30° stehen gelassen, indem man für Luftzutritt Sorge trägt. Nach einem Tage sind bereits 2—2,5% Harnstoff in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ umgesetzt; durch die Wrkg. des letzteren werden viele andere Bodenbakterien abgetötet, und die Rk. geht ungestört weiter. Nach 2 Tagen sind 5—6,5% Harnstoff umgesetzt, wodurch auch die schwächeren harnstoffspaltenden Bakterien abgetötet werden, und sich in der Folge nur noch U. Pasteurii vermehren kann. Nach 2 weiteren Tagen findet man in der Fl. eine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Menge, die ca. 8% Harnstoff entspricht. Die übrigen 2% haben sich verflüchtigt. Die stark ureasehaltige Fl. kann zur *Best. von Harnstoff* verwendet werden. Zwecks Harnunters. werden gleiche Vol. Harn und U. Past.-Kultur vermischt; im Gemisch wird $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bestimmt (Überschuß an S., Erwärmen, Zurücktitrieren mit einer Base). Nach 1—2stdg. Erwärmen auf 50° wird nochmals titriert und der Harnstoffgehalt berechnet. Durch starke Antiseptica wird die Wrkg. behindert. Spuren von SS. vernichten völlig die Aktivität der Urease. Die Aktivität der Urease nimmt mit der Zeit derart ab, daß man nach 2 Wochen keine befriedigenden Resultate mehr erhalten kann. Die Regenerierung erfolgt durch Impfen des alten Kulturstammes in eine neue Menge 2%ig. Harnstoffbouillon. (Chemisch Weekblad 13. 72—75. 15/1. Delft. Mikrobiolog. Lab.)
SCHÖNFELD.

Paul Weyrich, *Der Nachweis von Catechu in Seidenschwarzfärbungen*. Vf. benutzte die Methode von RISTENPART (Färber-Ztg. 18. 273. 294; C. 1907. II. 1761) zum Abziehen der Gerbstofferschwerung und der mineralischen Erschwerung von der Faser und die Rk. von STYASNY (C. 1906. II. 1887) zum Nachweis von Catechu in Monopolschwarzfärbungen. Die Seidenprobe wird 1 Stde. mit 10%ig. HCl und 5 Minuten mit $\frac{1}{1}$ -n. KOH behandelt. Der alkal. Auszug wird mit HCl angesäuert, wobei ein schwarzvioletter Nd. entsteht. Auf Zusatz von konz. HCl verschwindet der Nd., wobei die Farbe der Lsg. in Tiefrot umschlägt. Nach Aufkochen und Filtrieren versetzt man das Filtrat mit etwas Formaldehyd und kocht wieder; bei Ggw. von Catechu entsteht ein gelblicher Nd. Zum Nachweis des Catechus in Eisen-Borlinerblau-Schwarzfärbungen ist die Rk. nicht geeignet, weil die Gerbstoff-Fe-Verb. sich von der Faser nicht abziehen läßt. (Färber-Ztg. 26. 317—19. 1/12. 1915.)
SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Zur Bestimmung des Säuregrades oder Alkaligehaltes organischer Farbstofflösungen*. Bei der maßanalytischen Methode des Vfs. wird der Neutra-

lisationspunkt nicht mit Hilfe von Farbstoffindiatoren, sondern mit reiner, in W. l. Seife erkannt. Eine wss. Fettsäureemulsion wird bei der Neutralisation mit Alkali klar. Ein Tropfen einer verd. S. trübt die Lsg. von neuem. Der Indicator wird aus reiner Fettsäure durch Neutralisation mit KOH hergestellt. Einen sehr empfindlichen Indicator erhält man, wenn man 1 g Schellack in 100 ccm A. unter Zusatz von etwas KOH in der Wärme löst, filtriert und mit verd. HCl neutralisiert. Von dieser Lsg. gibt man 1 ccm auf 100 ccm der Farbstofflsg. (Farbenzeitung 21. 323. 1/1. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

A. Cardoso Pereira, *Über die Reinigung der Verdunstungsrückstände der Äther- und Chloroformauszüge bei dem forensischen Nachweis der Alkaloide.* (Vorläufige Mitteilung.) Die in Gemeinschaft mit Cordeiro Casqueiro ausgeführten Verss. haben gezeigt, daß es möglich ist, beim Alkaloidnachweis mit Perhydrol-Merck die Verdunstungsrückstände der Äther- u. Chloroformauszüge von Ptomainen ganz zu befreien, sogar wenn man mit Gehirnmassen in hochgradiger Verwesung zu arbeiten hat. Die mit Ä. ausgeschüttelte wss. weinsäure Lsg. wird von Ä. getrennt, mit Natronlauge alkal. gemacht und mit einigen ccm Perhydrol versetzt, die Mischung wird zum Sd. erwärmt, erkalten gelassen und die Analyse in üblicher Weise fortgeführt. In ähnlicher Weise gelingt es auch, den s. Ätherrückstand vollständig zu reinigen. (Chem.-Ztg. 40. 39. 8/1. Lissabon.) JUNG.

P. Bohrisch und F. Kürschner, *Zur Gehaltsbestimmung der Opiumtinktur.* (Vgl. Apoth.-Ztg. 30. 213—14; C. 1915. II. 51.) Vff. haben das von FROMME im Jahresbericht von CAESAR und LORETZ beschriebene essigsäure Tonerdeverfahren nach THOMSEN u. HESSELBO nachgeprüft und gefunden, daß es keine Verbesserung gegenüber der modifizierten Methode des D. A. B. 5 bedeutet. Im Gegenteil können verschiedene Manipulationen direkt als Nachteile bezeichnet werden, so das 10 Minuten lange Schütteln des Opium-Ammoniakgemisches in einem Erlenmeyerkolben, das langsamere Filtrieren des Essigestergemisches, das Lösen des Morphins in $\frac{1}{10}$ -n. HCl unter Erwärmen und das Filtrieren der salzsauren Morphinslg. durch einen Wattebausch. Auf jeden Fall nimmt das neue Verf., vor allem, wenn man ohne Saugpumpe zu arbeiten gezwungen ist, beträchtlich mehr Zeit in Anspruch als die modifizierte Methode des D. A. B. Daß die neue Methode auch einige kleine Vorteile aufweist, geben Vff. gern zu, jedoch liegen diese nicht in dem Zusatz von essigsaurer Tonerde, den Vff. für völlig unnötig halten, sondern in verschiedenen anderen kleinen Änderungen. So kann das Eindampfen der Tinktur auf 20 g unter zeitweiligem Umrühren für empfehlenswert gelten, ebenso spart man durch das sofortige Filtrieren des Essigestergemisches nach Zusatz von 20 ccm Essigester und leichtem Umschwenken des Gemisches $\frac{1}{4}$ Stde., ohne daß das Resultat ungünstig beeinflußt wird. Endlich ist der nochmalige Zusatz von 10 ccm Essigester zu der morphinhaltigen Fl. überflüssig. In diesem Sinne wird das modifizierte Verf. des D. A. B. von den Vff. abgeändert. (Apoth.Ztg. 31. 53—55. 2/2.) DÜSTERBEHN.

Ed. Graefe, *Zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt.* Wenn man Asphaltproben in einem Reagensglas, in das man mit einem Kork einen Streifen Bleipapier eingeklemmt hat, im Ölbad auf 200—250° 5 Minuten lang erhitzt, zeigen Naturasphalte eine deutliche Schwärzung des Bleipapiers, künstliche Ölasphalte gar keine oder nur eine geringe. Mischung von Natur- und Kunstasphalten reagieren wie Naturasphalte, aber etwas schwächer. In einem solchen Falle sind andere Kennzeichen, wie Aschengehalt, mit heranzuziehen. Eine Art Naturasphalte, die Glanzpeche oder Asphaltite, reagieren auf Bleipapier nicht. Die Bitumina der As-

phaltgesteine gaben die Rk. der Naturasphalte. Die *Pech*e zeigen kein einheitliches Verhalten. Ein Vergleich des Schwefelgehaltes mit den Rkk. auf Bleipapier zeigt, daß das Auftreten der Rk. nicht von der Höhe des Schwefelgehaltes, sondern von der Art der Bindung des S im Mol. abhängt. Dem Fachmann kann der beim Erhitzen auftretende eigenartige Geruch der Naturasphalte beim Unterscheiden von Natur- und Kunstasphalten gute Dienste leisten. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 21—25. 25/1. 1916. [11/12. 1915.] Dresden.)
JUNG.

M. Gary, *Asphaltprüfung*. Es wird die Prüfung der reinen Asphalte (der Rohstoffe) auf physikalische Eigenschaften, insbesondere auf Weichheit, Durchdringungsfähigkeit und auf Streckbarkeit und die Erprobung der zur Best. dieser beiden Eigenschaften empfohlenen Apparate, die in Deutschland von der Firma GUSTAV HEYDE in Dresden N. zu beziehen sind, besprochen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 210—20. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].)
RÜHLE.

Alfons Langer, *Untersuchung kautschukähnlicher Massen*. Zur Feststellung, ob natürlicher, bezw. künstlicher Kautschuk oder ein Kautschukersatzmittel vorliegt, untersucht man das Prod. vor allem auf sein Verhalten gegen Bzl., Chlf., CCl_4 , 10%ig. Kalilauge und konz. H_2SO_4 . Der Parakautschuk löst sich in Bzl., Chlf. und CCl_4 im Laufe von 10—12 Stdn. auf, wird durch ad. 10%ig. alkoh. Kalilauge kaum angegriffen und färbt diese, sowie k. konz. H_2SO_4 kaum an. Es werden die Ergebnisse der Untersuchung von 2 Kautschukersatzmitteln mitgeteilt. (Pharmaz. Ztg. 61. 14. 5/1.)
DÜSTERBEHN.

Eisen-Elarsontabletten. Die graubraunen, etwa 0,09 g schweren Tabletten enthalten pro Stück 0,5 mg As in Form von Elarson und 30 mg Fe als Ferrum reductum; sie werden von den Elberfelder Farbenfabriken in den Handel gebracht. Zur Gehaltsbest. behandelt man 30 Tabletten zur Zerstörung der organischen Substanz mit 25 ccm konz. H_2SO_4 und 15—25 ccm rauchender HNO_3 , gibt nach dem Erkalten weitere 5 ccm rauchender HNO_3 und vorsichtig etwa 50 ccm W. hinzu, kocht auf dem Drahtnetze, bis das in Lsg. gegangene Ferrisulfat wieder auszufallen beginnt, und zugleich Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem völligen Erhitzen setzt man 100 ccm W. und bei etwa 50° noch 40 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zu, läßt etwa 3 Stdn. stehen, beseitigt das ausgeschiedene J durch $\frac{1}{10}$ -n. Sulfatlsg., filtriert das SrSO_4 ab und wäscht es mit verd. H_2SO_4 aus. In dem Filtrat wird das As in üblicher Weise als As_2S_3 gefällt. Das Filtrat der Arsenfällung verd. man mit W. auf 1000 ccm und bestimmt in 200 ccm das Fe, welches zuerst mit Schwefelammonium in Ggw. von Weinsäure gefällt werden muß. (Apoth.-Ztg. 31. 34. 22/1.)
DÜSTERBEHN.

B. Fischer, *Über den Ausfall der Wassermannschen Reaktion bei Verwendung größerer Serummengen*. Eine Nachprüfung der von KROMAYER-TRINCHESE angegebenen Modifikation der WASSERMANNschen Rk. mit erhöhten Serummengen. Es wurde beobachtet, daß in vielen Fällen bei vorhandener Lues eine bei Verwendung von 0,1 ccm Serum negative Rk. bei Verwendung von 0,4 ccm Serum positiv wurde. Die abgeänderte Methode ließ ferner in vielen Fällen eine minimale Hemmung durch Verstärkung derselben als spezifisch oder nicht spezifisch erkennen. Sie dient schließlich als wesentlicher Indicator bei der Behandlung insofern, als diese erst dann aufhören soll, wenn die Rk. auch bei 0,4 ccm Serum negativ geworden ist. Alle bei Verwendung von 0,4 ccm Serum erzielten Hemmungen sind als spezifisch zu betrachten. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 135—37. 3/2. Rostock. Univ. Hautklinik.)
BORINSKI.

Technische Chemie.

W. P. Dunbar, *Neue Methoden zur Abwasserreinigung. Die Abwasserbehandlung der Stadt Straßburg i. E.* Von den neueren Vorschlägen zur Reinigung von Abwässern verdient besonderes Interesse das *biologische Verf. mit aktiviertem Schlamm* und das *Hofersche Fischteichverf.* Das letztere wird eingehend geschildert. Es basiert auf der natürlichen Selbstreinigungskraft des W., welche nach HOFER im wesentlichen als eine Transformation lebloser organischer Substanz in lebende Organismen aufzufassen ist. Deshalb besitzt nicht das stark fließende Gerinne der Gebirgsbäche, sondern das stehende oder sich sehr langsam bewegende W. eines Teiches die höchste selbstreinigende Kraft. Während bei der Berieselung höchstens die Abwässer von 200 Personen pro Hektar gereinigt werden, leistet das Fischteichverf. das Zehnfache, d. h. es genügt ein Hektar für 2000—3000 Personen. Das Verf. ist in Straßburg i. E. mit Hilfe einer größeren Versuchsanlage mit bestem Erfolg durchgeprüft worden. Anlage und Verss. werden geschildert. (Gesundheitsingenieur 39. 69—76. 5/2. Hamburg.)
BORINSKI.

F. W. Dafert und **Alfred Uhl**, *Zur Frage der Nutzbarmachung des Harnstickstoffs auf industriellem Wege.* Vf. berichten über Verss. zur Gewinnung von NH_3 aus Harn mit Hilfe von Spaltpilzen und durch Behandeln von Harn, bezw. Harnstoff mit Ätzkalk. Erstere Methode eignet sich nicht zur praktischen Nutzbarmachung des Harn-N; bessere Aussichten bietet die Behandlung des Harns mit h. CaO. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 1—13. Januar. K. K. Landw. Versuchsstation Wien.)
SCHÖNFELD.

Robert Dralle, *Gewinnung von Ammoniumsulfat und Teer aus den Generatorgasen der Glasfabriken.* Vf. erörtert die Produktionsmöglichkeit von Ammoniumsulfat und Teer aus Generatorgasen von deutschen Glasfabriken, die Rentabilität des Verf. usw. (Sprechsaal 48. 399—400. 11/11. 407—9. 18/11. 415—16. 25/11. 423—24. 2/12. 431. 9/12. 439—41. 16/12. 446—47. 23/12. 1915. Hameln a. d. W.)
SCHÖNFELD.

A. Frank und **N. Caro**, *Zur Geschichte des Kalkstickstoffs.* Richtigstellung der in dem Fortschrittsberichte über Elektrochemie von K. ARNDT (vgl. Chem. Ind. 38. 306; C. 1915. II. 868) befindlichen Angaben über die Geschichte des Kalkstickstoffs. (Chem. Ind. 38. 445—46. Oktober 1915.)
PFLÜCKE.

K. Arndt, *Zur Geschichte des Kalkstickstoffs* (vgl. vorstehendes Referat). Erwiderung auf die Ausführungen von A. FRANK und N. CARO. (Chem. Ind. 38. 446—47. Oktober 1915.)
PFLÜCKE.

P. Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit der Tone, Kaoline, Talke.* Vf. erörtert die Adsorptionsfähigkeit der Tierkohle, Tone, Kaoline, Talke u. Kieselsäure gegenüber künstlichen und natürlichen Farbstoffen, Gerüchen und Toxinen. Nach den Unterss. des Vfs. sind die Bolusarten und Kaoline kolloidal veranlagt u. besitzen im lufttrockenen Zustande gewissermaßen versteckt kolloide Stoffe, die Hydroxyle des Si, Al, Fe und organische Stoffe und bilden sie in Berührung mit W. oder Feuchtigkeit aus. Nicht jede Bolusart ist zu dermatologischen Zwecken verwendbar; die verwendbaren besitzen folgende Eigenschaften: 1. In Ggw. von W. zerfallen sie von selbst zu einem feinen Pulver. — 2. In Berührung mit Hydroxylionen erfolgt eine Ausflockung der Tonteilchen, die mit einer vorübergehenden Raumvergrößerung verbunden ist. — 3. Sie absorbieren kompliziert zus. Farbstoffe, kolloid gel. Stoffe, Kolloide und starke Gerüche. Die Prüfung, ob sich ein Kaolin

oder Kolloidton für dermatologische Zwecke eignet, kann bequem durch eine quantitative Best. der Kolloide mit Hilfe der Adsorption gegenüber Methylenblau ermittelt werden. (Apoth.-Ztg. 31. 40—42. 25/1. Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Reinhold Rieke und Walter Steger, Über den Einfluß des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses auf das Verhalten von Porzellanglasuren. Die Unters. bezweckte die Feststellung der Grenzen innerhalb deren man bei einem gegebenen einfachen Flußmittelverhältnis von $0,3\text{K}_2\text{O} : 0,7\text{CaO}$ den Gehalt an Al_2O_3 und SiO_2 variieren kann, um bei SK 15 gut ausgeflossene Glasuren zu erzielen. Ferner wurde geprüft, ob das Auftreten von Glasurrissen in einem direkten Zusammenhang mit der Größe des Ausdehnungskoeffizienten steht. Es wurden Porzellanglasuren mit $0,3\text{K}_2\text{O}$, $0,7\text{CaO}$, $0,3-2,0\text{Al}_2\text{O}_3$ und $6-16\text{SiO}_2$ hergestellt und bei SK 15 auf Porzellan aufgebrannt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Al_2O_3 -armen u. dabei SiO_2 -reichen Glasuren u. ebenso die Al_2O_3 -reichen u. SiO_2 -armen Glasuren bleiben hierbei ungeschmolzen. Selbst bei hohem Al_2O_3 -Gehalt erhält man glänzend ausgeschmolzene Glasuren, wenn der SiO_2 -Gehalt entsprechend groß ist. Glasuren mit mehr als 9—10 Mol. SiO_2 zeigen emailartige Trübung; das Gebiet der durchsichtig geschmolzenen Glasuren ist verhältnismäßig eng begrenzt. Haarrisse treten vorwiegend bei Glasuren mit 6—8 Mol. SiO_2 oder mit nur 0,3 bis 0,4 Mol. Al_2O_3 auf. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Glasuren zwischen $20-100^\circ$ liegen bei $294 \cdot 10^{-8}$ bis $532 \cdot 10^{-8}$; sie nehmen unabhängig vom $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Verhältnis mit steigendem Gehalt an Flußmitteln (K_2O und CaO) zu. Ist der Ausdehnungskoeffizient wesentlich größer als $400 \cdot 10^{-8}$, so neigen die Glasuren zum Reißen. (Sprechsaal 48. 381—82. 28/10. 1915. 390—92. 4/11. 1915. Chem.-techn. Vers.-Anst. Kgl. Porzellan-Manuf. Charlottenburg.) SCHÖNFELD.

V. Rodt, Über das Verhalten von Portlandzementmörteln in verschiedenen Salzlösungen. Um einen Einblick in die Angreifbarkeit von Zementbauten durch natürliche Wässer zu erhalten, wurde das Verhalten von normengemäß angefertigten Zugfestigkeitskörpern in Lsgg. von NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 u. MgSO_4 beobachtet. Um den Verhältnissen von Bauten in feuchtem Boden ohne besonders starke Grundwasserströmung nahe zu kommen, wurden die Verss. in ruhenden Fll. ausgeführt, deren Gesamtvolumen im Vergleich zur Menge des Mörtels gering war; auch wurden die Salzlsgg. mit Leitungswasser hergestellt. Die Zeitdauer der Einw. betrug ein halbes Jahr, nur bei den Sulfatlsgg. war meist eine längere Einw. nötig. Der Einfluß der Lsgg. auf die Festigkeitskörper wurde an deren Aussehen und an dem Gehalt der Lsgg. an CaO und der Alkalität festgestellt. Die Angaben über die Anstellung der Versuche im einzelnen, sowie über die Ergebnisse der Versuche sind in Tabellen zusammengestellt. Die Ergebnisse, zusammengefaßt, sind: Die Lösungen von NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 und MgSO_4 wirken auf fetten (1 : 3-Normsand) und mageren (1 : 6-Normsand) Zementmörtel nicht zerstörend. CaSO_4 birgt bei fettem Zementmörtel die Möglichkeit einer Zerstörung in sich und bewirkt bei magerem Zementmörtel durchgreifende Zerstörung. Die Treiberscheinungen zeigen kein gesetzmäßiges Verhalten u. haben meist eine örtliche Begrenzung. CaCl_2 u. MgCl_2 führen zu einer erhöhten Auslaugung von CaO aus der Zementmasse, besonders wenn die Lsgg. konz. und die Zementmischungen mager sind. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 229—40. Abt. f. allgem. Chemie.) RÜHLE.

Heyer, Zerstörung von Beton durch Schwefelwasserstoff. Aus Kanalschächten entnommene Proben von Auswitterungen, Ausblühungen und zerstörter Betonmasse zeigten bei der Unters. einen hohen Schwefelsäuregehalt, der auf die Einw. der

stark schwefelwasserstoffhaltigen Abwässer einer Brauerei zurückzuführen ist. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt auf das im Beton enthaltene Calciumoxyd u. Calciumcarbonat unter B. von Schwefelcalcium u. schließlich von Calciumsulfat, wodurch der Beton zermürbt u. zerstört wird. (Chem.-Ztg. 40. 102. 29/1.) JUNG.

Krummhaar, *Über die Widerstandsfähigkeit neuerer Emailen und Lacke gegenüber chemischen Agenzien*. Vf. erörtert die Beständigkeit der alkali- und säurefesten Emailen und Lacke gegen chemische Eingriffe, ihre rostschützenden und bakteriziden Eigenschaften, ihre Anwendungsmöglichkeit in der Praxis usw. (Farbenzeitung 21. 366—68. 15/1. 390—92. 22/1.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson und G. Meyerheim, *Die in den Fetten vorkommenden Sterine und ihr Verhalten beim Hydrieren*. Die Ergebnisse der Unterss. sind von den Vf. bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 201; C. 1914. I. 2210) veröffentlicht worden; sie stehen mit den Feststellungen BÖMERS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 104; C. 1912. II. 945), wonach beim Hydrieren der Fette die Sterine unangegriffen bleiben, insofern nicht im Widerspruch, als BÖMER hauptsächlich nach WILBUSCHEWITSCH hergestellte gehärtete Fette untersucht hat, bei denen auch Vf. eine Veränderung nicht haben feststellen können. Dagegen konnten Vf. in den nach NORMANN hergestellten Erzeugnissen Umwandlungsprodd. der Sterine mit Sicherheit nachweisen. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 221—26. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

L. Hamburger, *Über die Hydrogenisation von Ölen*. In dem vom Vf. konstruierten *Apparat zur Ölhärtung* (s. Abb. im Original) bei 9 Atm. H-Druck kann man den Einfluß der Temp., des Druckes, des Verteilungsgrades des Katalysators in Öl auf den Härtungsverlauf untersuchen. Der H wird nach Reinigung über erhitzten Cu oder Pd-Asbest, über CaCl₂ und Natronkalk von unten in das Reaktionsgefäß geleitet, welches hauptsächlich nach dem Prinzip von STUCKERT u. ENDERLI (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 571; C. 1913. II. 733) angefertigt wurde. Das Reaktionsgefäß ist in ein Ölbad eingebaut. Härtungstemp. 160—180°. Für die Dichtung des Rührers wurde besonders gesorgt. Oberhalb der Achse des Rührers ist ein kleines Näpfchen angebracht, um die von der Dichtung herrührenden Verunreinigungen aufzufangen. Der Deckel mit dem Rührer ist durch Kugelschluß abgedichtet. Das H-Zuleitungsrohr ist so lang, daß der H vor der Einw. auf das Öl vorgewärmt wird. Die Regulierung erfolgt durch ein DESAGASches Ventil. Die Reduktionen der reinen Öle, welche in Ggw. von fein verteiltem Ni ausgeführt wurden, verliefen in dem App. sehr schnell. Ebenso gute Resultate erzielte Vf. bei der Härtung der aus unreinen Fetten hergestellten u. mit Wasserdampf im Vakuum gereinigten Fettsäuren. Der *Katalysator* wurde hergestellt durch Reduktion von auf Bimsstein niedergeschlagenem Nickeloxyd bei 260—280°. Er wurde in einem besonders für diesen Zweck konstruierten *App.* hergestellt, der den Luftzutritt bei der Überführung des Katalysators in den Autoklaven verhindert. Geringe Luftmengen scheinen den Katalysator sehr nachteilig zu beeinflussen. Es wurde ferner ein *Hochdruckapparat* konstruiert für die Hydrogenisation bei 200 Atm. H-Druck (s. im Original). — Das *Okklusionsvermögen verschiedener Metalle für Gase* wurde im Anschluß an die Unterss. von WEBER näher untersucht. Das Metall wurde in Form eines spiralförmigen, 0,25 mm dicken Drahtes in einen evakuierten Raum gebracht. Bei bestimmten Temp. wurde das Gasvolumen gemessen, welches im Hochvakuum austritt. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm (s. im Original) wiedergegeben. Bei *Mo* und *W* erfolgt die Gasentw. bei so hohen Temp., daß sie für die Fetthärtung nicht in Betracht kommen können. Die Messungen müssen

mit großer Vorsicht ausgeführt werden; ist die Metalloberfläche nicht ganz rein, so erhält man ganz andere Werte. — Die mit *Th*, *U*, *Zr*, *Ti*, *V* und *Mn* ausgeführten Hydrogenisationsverss. verliefen negativ; die Metalle wurden durch Reduktion der Chloride mit Na hergestellt. In fein verteilterm Zustande erhält man die Metalle, wenn man von Chloriden mit einem gewissen Wasser- (bezw. Oxychlorid-) Gehalt ausgeht. Niemals hat Vf. mit den Metallen, im Gegensatz zu den Angaben des U. S. A. P. 1026156/1912 von ELLIS eine nennenswerte katalytische Wrkg. erzielt, nicht einmal bei 200 Atm. H-Druck. Auch mit *W* und *Mo*, welche durch Reduktion der Oxyde mit H hergestellt wurden, wurde keine Kontaktwrkg. erzielt. Stellt man aber das *Mo* in sehr feiner Verteilung her, so kann man eine gewisse Wrkg. zwischen *Mo* und H wahrnehmen. Das nach LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1139; C. 1915. II. 518) hergestellte Metall löst bei Zimmertemp. H auf u. gibt ihn bei 300° wieder ab. — Die Temp. bei der *Härtung mit Nickeloxiden* nach BEDFORD und ERDMANN konnte nach Erhöhung des Druckes auf 12 Atm. nicht merklich erniedrigt werden (240—260°). Auch ist die nachträgliche Trennung des Katalysators vom Fett, insbesondere, wenn die Hydrogenisation vor vollendeter Härtung unterbrochen wird, nicht ohne Mühe auszuführen. Verwendet man bei der Herst. des Katalysators durch Zers. einer viel Zucker enthaltenden Nickelnitratlg. (BEDFORD, ERDMANN, Holl. Pat. 1411) eine zu hohe Temp., so wird das Aktivierungsvermögen sehr vermindert. — In dem vom Vf. verwendeten App. kann man die Ni- und Nickeloxydkatalysatoren zu wiederholten Malen gebrauchen, vorausgesetzt, daß die Öle rein sind. (Chemisch Weekblad 13. 2—13. 1/1. Eindhoven. Lab. d. N. V. Philips-Glühlampenfabriken.) SCHÖNFELD.

J. Boes und H. Weyland, *Über Seifenpräparate mit Rohrzuckerzusatz*. Die Ergebnisse der Arbeit werden in folgendem zusammengefaßt: Der Gebrauchswert einer Seife ist bestimmt durch das Verhältnis von Waschkraft zum Schädigungsgrad. Die Waschkraft geht kaum aus den Zahlen der chemischen Analyse (Fettgehalt, Gehalt an freiem Alkali etc.) hervor; eine weit zuverlässigere Beurteilung erlaubt die Best. der Schaumkraft und der inneren Reibung. Will man nicht die Ätzwrkg. des freien Alkalis als Waschkraft bezeichnen, so ist diese ein kolloidchemischer Vorgang, der auf der B. von Adsorptionsverb. beruht. Die chemische Waschkraft des freien Alkalis hängt allein von seiner Hydroxylionenkonzentration ab und damit auch die den Stoff und die Farbe schädigende Wrkg. Dem nicht dissoziierten Alkalisaccharat kommt keinerlei Waschkraft zu, ebensowenig wie dem Rohrzucker. Die Zufügung freien Alkalis zur Seife und die nachträgliche teilweise Neutralisation mit Zucker beruht daher auf ganz falschen Voraussetzungen. Die Zuckerseife hat keine Vorteile, sondern hat wegen ihrer sehr geringen Schaumkraft und geringen inneren Reibung ganz erhebliche Nachteile. Der so erwiesene geringe Gebrauchswert der Zuckerseife läßt ihre Verwendung an Stelle der üblichen Kernseifen ausgeschlossen erscheinen. (Chem. Ind. 38. 447—54. Oktober 1915.)

PFLÜCKE.

E. K. Halle, *Die Färberei im zweiten und dritten Vierteljahr 1915*. Fortschrittsbericht. (Färber-Ztg. 26. 303—6. 15/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Fortschritte in der Herstellung und Anwendung von Küpenfarbstoffen während des letzten Jahres*. Bericht über das Jahr 1915. (Färber-Ztg. 26. 334—37. 15/12. 1915. Wien.) SCHÖNFELD.

Rud. Matthiae, *Die Verwertung von Braunkohlen zur Montanwachsgewinnung*. Beschreibung der Fabrikation des Montanwachses aus der leichten Braunkohle des Halleschen Kohlenbeckens. (Chem. Apparatur 3. 1—3. 10/1. und 13—15. 25/1 Grimma.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290597 vom 19/3. 1914. [7/3. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286338; C. 1915. II. 506.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Präparaten für Indigogärungsküpe*, darin bestehend, daß an Stelle der Malztreber andere eiweißhaltige Körper, die an sich für die Indigogärungsküpe nicht geeignet sind und die bei wss. Extraktion keine für die Küpenführung brauchbaren Extrakte liefern, Verwendung finden.

Kl. 12a. Nr. 290656 vom 25/4. 1914. [9/3. 1916].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 2/5. 1913 ist beansprucht.)

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig a. E., Böhmen, *Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft*, dadurch gekennzeichnet, daß kohlenstoffhaltige Substanzen, wie Holz, Cellulose, Stärke, Kohle, tierische Abfälle usw., der Einw. von Zinkchlorid in der Wärme unterworfen werden, bezw. erschöpfte Entfärbungskohle beliebiger Herkunft oder Mischungen erschöpfter Entfärbungskohle mit Cellulose usw. zusammen mit Zinkchlorid erhitzt werden. Infolge der stark wasserentziehenden und dadurch verkohlend wirkenden Eigenschaften des letzteren wird Kohlenstoff in einer außerordentlich feinen, stark entfärbenden, aktiven Form abgeschieden.

Kl. 12i. Nr. 290657 vom 1/12. 1914. [10/3. 1916].

Wilibald Näher und Martin Nöding, Pforzheim, *Retortenöfen mit äußerer Beheizung zur Darstellung von Wasserstoffgas aus Eisen und Wasserdampf*. Der Ofen besteht aus einer Anzahl kreisförmig mit einem kleinen Abstand gegeneinander um eine Teerölflamme angeordneten Retorten, die ausgewechselt werden können.

Kl. 12k. Nr. 290577 vom 11/6. 1914. [8/3. 1916].

Torfentgasung Stauber, G. m. b. H., Berlin, *Ofen zur Herstellung von Ammoniak durch Schwelen bituminöser Stoffe bei niedriger Schmelztemperatur*, dessen Inneres durch eine eingesetzte Rohrwand in zwei nebeneinanderliegende Räume geteilt ist, gekennzeichnet durch die Anordnung eines aus senkrechten Stäben bestehenden Gitters zu beiden Seiten der Rohrwand, zu dem Zwecke, den Schwelprozeß zu beschleunigen.

Kl. 12o. Nr. 290702 vom 27/8. 1912. [10/3. 1916].

Wallace A. Beatty, New York, *Verfahren zur Herstellung organischer Säureanhydride*, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der entsprechenden organischen SS. mit Phosgen und einem oder mehreren Chloriden der Schwefelsäure behandelt werden. Durch Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse kann zunächst ein organisches Säurechlorid erzeugt und dieses alsdann mit einem oder mehreren Salzen der organischen S. behandelt werden. In den Beispielen zur Darst. von Essigsäureanhydrid wird die Mischung von Phosgen und Schwefelsäurechloriden durch Rk. zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid hergestellt.

Kl. 22h. Nr. 290544 vom 13/11. 1913. [7/3. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Lack aus Polymerisationsprodukten organischer Vinylster*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von polymerem Vinylacetat und von polymerem Vinylchloracetat.