

Apparate.

A. Krieger, *Flasche mit durchlochtem Glasrand*. In den Rand von Standgläsern sind zwei oder mehrere Löcher gebohrt, durch die die Schnur gezogen werden kann. Die Enden werden auf dem Stopfen verknüpft und mit Siegel oder Plombe gesichert. Der Vertrieb der Flaschen erfolgt durch die Firma Dr. GOERKI, Dortmund, Saarbrückener Straße. (Chem.-Ztg. 40. 210. 8/3.) JUNG.

Wm. Mansfield Clark, *Ein Wasserstoffelektrodengefäß*. Es handelt sich um ein Schüttelgefäß nach dem Vorgange von HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. 49. 451; C. 1913. I. 1728). Die wesentlichste Änderung besteht in einer annähernd horizontalen Lagerung der Längsachse, wodurch es ermöglicht wird, schon bei sehr geringen Schüttelbewegungen eine ausgiebige Berührung der Fl. mit dem H₂ herbeizuführen. Dadurch wird u. a. das Schäumen eiweißhaltiger Lsgg. (der App. soll besonders zur Erforschung der H-Ionenkonzentration in Bakterienkulturen dienen) vermieden. Zur Gleichhaltung der Temp. dient ein Luftbad, isoliert durch eine zweizöllige Korksicht, in dem die Luftzirkulation durch einen Siroccoventilator und die Temp., erzeugt durch elektrische Heizung eines Nichromdrahtes, durch einen Regulator nach MYERS und ACREE (Amer. Chem. Journ. 50. 396; C. 1914. I. 2136) auf $\pm 0,003^\circ$ geregelt ist. Die Abbildung des App. und die Beschreibung der Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. of Biol. Chem. 23. 475—86. Dezember [15/10.] 1915. Washington. Untersuchungslab. der Abteilung für Milchwesen. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Animal Industry.) SPIEGEL.

F. Emich, *Über Mikrowagen und ihre Anwendung in der chemischen Analyse*. Vf. bespricht die Bedeutung der Mikrowage für die analytische Chemie und beschreibt dann die verschiedenen Arten von Mikrowagen: Hebelwagen, Federwagen und elektromagnetische Wagen. (Die Naturwissenschaften 3. 693—98. 24/12. 1915. Graz.) PFLÜCKE.

J. Trambics, *Dampfentwickelapparat mit stetigem Wassernachfluß*. Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Chem.-Ztg. 40. 128—29. 5/2.) RÜHLE.

R. W. Hilgenstock, *Neue Apparate zur Herstellung von Salmiakgeist aus rohem Gaswasser*. Es wird eine von der Firma POETTER, G. m. b. H., Düsseldorf, gebaute Apparatur zur Gewinnung von Salmiakgeist an Hand von Abbildungen und einer Zeichnung beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 709—14. 27/11. 1915. Düsseldorf.) PFLÜCKE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bruni, *Eine Methode zur Unterscheidung tautomerer und polymerer Substanzen von polymorphen Verbindungen*. Zu der kürzlich erschienenen Arbeit von SIDGWICK (Journ. Chem. Soc. London 107. 672; C. 1915. II. 299) über den genannten Gegenstand teilt Vf. mit, daß er die gleiche Methode schon vor 5 Jahren (Atti e memorie della R. Accad. di Scienze in Padova 26. 257 [1910]) vorgeschlagen hat. (Gazz. chim. ital. 46. I. 60—61. 18/1. Padua.) POSNER.

W. E. S. Turner und **J. D. Cauwood**, *Der Molekularzustand von Salzen in Lösung*. Das Jodat, Oxalat, Chlorid, Bromid, Bromat, Chlorat, Sulfat, Jodid, Benzozat, Nitrat, Perjodat, Thiocyanat, Fluorid des Tetrapropylammoniums zeigen in Chlf. ein hohes Mol.-Gew. Bei der gleichen Konzentration steigt die Assoziation in der angeführten Reihenfolge. (Chem. News 112. 152. 24/9. 1915.) JUNG.

A. Anderson und **J. E. Bowen**, *Über eine Methode zur Messung von Oberflächenspannung und Capillarwinkeln*. Die Methode beruht auf der Messung des Krümmungsradius des Meniscus in einer Röhre, die in ein Gefäß mit der betreffenden Fl. taucht, u. der Messung der Höhendifferenz zwischen dem Zentrum des Meniscus und der freien Oberfläche der Fl. Die Methode ist unabhängig von der Korrektion für die M. des Meniscus u. von dem Umstand, ob die Fl. das Glas benetzt. Die Kurve, die den Krümmungsradius mit dem Radius der Röhre verknüpft, kann zur Berechnung des Capillarwinkels dienen. Die Methode wird auf *W., Olivendöl, Hg, Glycerin, Terpentin* angewandt. (Philos. Magazine [6] 31. 143—48. University College. Galway.) BYK.

W. E. S. Turner, *Ionisation in Lösungsmitteln von niedriger Dielektrizitätskonstante*. Aus Gefrier- u. Siedepunktsbest. schließt der Vf., daß die Annahme SSACHANOWS (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 441; C. 1914. II. 108) nicht richtig ist, sondern daß in Lösungsmitteln mit kleinen DEE. durch Zusatz eines zweiten Elektrolyten der Assoziationsgrad wächst. (Chem. News 112. 151—52. 24/9. 1915.) JUNG.

W. Nernst, *Zur Registrierung schnell verlaufender Druckänderungen*. (Vgl. PIER, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 897; C. 1910. II. 1797.) Es ist PIER gelungen, durch Benutzung eines Membranmanometers die Explosionsmethode der Best. spezifischer Wärmen zu einem hohen Grad von Sicherheit zu bringen. Bisweilen, z. B. bei Ggw. überschüssigen Sauerstoffs, traten starke Schwingungen der Membran auf, die die Sicherheit der Messung beeinträchtigten. Vf. will das Auftreten solcher Schwingungen theoretisch erörtern. Er denkt sich das explodierende Gas in einer Kugelschale von dünnem, elastischem Material befindlich. Eine bestimmte Annahme über den Anstieg des Explosionsdrucks wird aus der Betrachtung zahlreicher Druckdiagramme abgeleitet. Die erhaltene Schlußgleichung umfaßt die Theorie aller mit schwingenden Zeigern versehenen Meßinstrumente, insofern als es sich um die Frage der Beziehung der jeweiligen Ablesung zum wahren Werte der zu messenden Größe handelt. Auch für die Theorie der elektrischen Schwingungen kann sie verwandt werden. Bei der Explosion sind für die Anwendung der Gleichung zwei extreme Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Druck sehr rasch oder relativ langsam ansteigt. Der letztere Fall trifft bei den Verss. von PIER u. seiner Nachfolger zu. Nach den beobachteten Kurven treten die Schwingungen, wo sie überhaupt erkennbar sind, immer erst in der Gegend des halben Druckanstiegs oder noch später auf. Die Darlegungen beziehen sich auch auf den

Fall des durch Sprengstoffe hervorgerufenen Drucks u. seiner Registrierung. Brisanze und relativ langsam verpuffende Sprengstoffe unterscheiden sich dabei in charakteristischer Weise. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1915. 896 bis 901. 9/12. 1915. Berlin.) BYK.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie*. XXXIV. Kornoberflächenbeeinflussung. Vf. beschreibt einen Vers., nach welchem durch Ammoniummolybdat das latente Bild für die physikalische Entw. viel weiter abgeschwächt wird als für die chemische. Dies erklärt sich dadurch, daß die Kornoberflächenentw. (physikalische) viel mehr von einem Angriff des latenten Bildes beeinflußt wird, als die Korntiefenentw. (chemische). Ammoniummolybdat ist auch geeignet, das latente Bild schon im Entstehen zu beeinflussen. Mit NH_3 geräucherte Reifungsbilder werden im Gegensatz zu den beschriebenen Erscheinungen durch Ammoniummolybdat verstärkt. Wie Ammoniummolybdat verhält sich auch Kaliumbichromat. Es verhindert das Zustandekommen des chemischen Bildes noch viel weitgehend als das Molybdat, unterstützt aber die Entw. des Reifungsbildes mindestens ebenso stark wie das Molybdat. Kornlose, mit Natriumnitrit imprägnierte Bromsilberplatten wurden der Entw. mit NH_3 unterworfen. Dabei wurde gegen die Erwartung des Vfs. das Zustandekommen des Zerstäubungsbildes nicht beeinträchtigt, sondern beträchtlich gefördert, und zwar weit stärker als durch Molybdat oder Bichromat.

XXXV. Zur Thiocarbamidpseudosolarisation. Badet man SCHLEUSZNERsche Bromsilberdispositivplatten nach der Belichtung eine Minute lang in 0,1%ig. Thiocarbamidlg. und entwickelt im Hydrochinon-Pottascheentwickler, so erhält man ein solarisiertes Bild. Vf. erklärt diese „Pseudosolarisation“ durch die größere Deckkraft des bei Ggw. von Thiocarbamid entstehenden kolloiden Ag im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Negativsilber.

XXXVI. Anfärbung des Bromsilbers mit Berlinerblau. Die vermutete Sensibilisation wurde bei der Anfärbung von AgBr mit kolloidalem Ferrocyaneisenoxyd nicht gefunden. (Kolloid-Zeitschrift 17. 135—39. Nov./Dez. [24/8.] 1915. Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSZNER A.-G.) BYK.

A. Ll. Hughes, Über die Geschwindigkeiten der beim normalen und beim selektiven photoelektrischen Effekt emittierten Elektronen. Um den Grad der Zusammengehörigkeit des normalen und des selektiven photoelektrischen Effekts aufzuklären, vergleicht Vf. die Verteilung der Geschwindigkeit u. der Richtung der Elektronen in beiden Fällen. Zu diesem Zweck wird eine K-Na-Legierung als Kathode in einem evakuierten Glasgefäß einer Anode gegenüber gestellt und bestrahlt, wobei an die Anode Spannungen zwischen 0 und 400 Volt angelegt werden. Die Kurve „photoelektrischer Strom-Spannung“ wird für beide Effekte aufgenommen. Die Kurven verlaufen in beiden Fällen sehr ähnlich, mit dem Unterschied, daß der Photostrom für den selektiven Effekt etwas größer ist als für den normalen, daß aber das Verhältnis der Größe des selektiven Effekts zum normalen mit wachsender Spannung sinkt. Ob dieser Unterschied auf eine verschiedene Verteilung der Geschwindigkeit oder der Richtung in beiden Fällen zurückzuführen ist, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Jedenfalls spricht das recht ähnliche Verhalten der beiden Effekte in der beschriebenen Beziehung für eine nahe Verwandtschaft derselben. (Philos. Magazine [6] 31. 100—107. Februar 1916. [28/10. 1915.] Houston. Texas. The Rice Institute.) BYK.

C. D. Child, Die Erzeugung von Licht durch Wiedervereinigung von Ionen. STRUTT hat (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 92; C. 1915. I. 118) auf Grund

seiner Verss. am leuchtenden Hg-Dampf angenommen, daß das Licht von den positiven Ionen herrührt, während Vf. die Lichtemission dem Akt der Wiedervereinigung der Ionen zuschreibt. Vf. sucht nachzuweisen, daß auch die Verss. von STRUTT durch seine Auffassung besser erklärt werden. (Philos. Magazine [6] 31. 139—43. Februar 1916. [August 1915.] Colgate Univ. U. S. A.) В.к.

Anorganische Chemie.

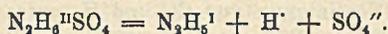
Fritz Sommer und Kurt Weise, *Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate. III. Die Sulfate des Hydrazins unter besonderer Berücksichtigung ihrer Doppelsalzbildung. (Mit Beiträgen zur Komplexchemie des Hydrazins.)* (Forts. von SOMMER, Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 71; C. 1914. I. 1329.) Das Hydrazin fungiert bei n. Neutralisation trotz seiner Zus. als Diamin vornehmlich als Monamin. Erst ein Zusatz von S. über den Neutralisationspunkt hinaus führt zu zweiwertigen Salzen, die aber nur in festem Zustand existieren, da sie in W. wegen der Unbeständigkeit des zweiwertigen Ions in das entsprechende einwertige Salz und freie S. zerfallen. In denjenigen Verbb., in denen es als Neutralteil im Sinne der WERNERSchen Koordinationslehre an ein anderes Ion gebunden ist, fungiert es dagegen stets als Diammin. Um Verwechslungen auszuschließen, unterscheidet Vf. die beiden Wertigkeitsstufen durch Beifügung des Index (I), bezw. (II).

Hydrazinium(I)sulfat existiert in zwei Modifikationen, *Monohydrat*, $(\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (große, klare, flache, doppelbrechende, sechseckige, an der Luft beständige, in W. sl. Tafeln), u. *wasserfreies Salz*, $(\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4$ (lange, farblose, in W. sl. Prismen, F. 118,9°), welche durch einen reversiblen Umwandlungspunkt (bei 47,3° nach thermischen und dilatometrischen Messungen) miteinander verknüpft sind. Zur Darst. neutralisiert man eine h. wss., von umkrystallisiertem Hydrazinium(II)sulfat annähernd mit BaCO_3 und läßt das stark eingeeengte Filtrat bei 0° unter Umrühren krystallisieren. Die Löslichkeit des Hydrazin(I)sulfats, von 25—60° bestimmt (bei 25° 66,91%, bei 50° 82,33%), ist größer als die des Ammoniumsulfats. Nach Best. der Gefrierpunktserniedrigung ist das Hydrazin(I)sulfat in wss. Lsg. etwas weniger stark als Ammoniumsulfat dissoziiert.

Doppelsalze des Hydrazinium(I)sulfats. Durch Einengen synthetischer wss. Lsgg. über H_2SO_4 konnten Vf. folgende, den entsprechenden Salzen des Ammoniums analoge Doppelsalze darstellen: *Lithiumhydrazinium(I)sulfat*, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4$ (farblose, große, an der Luft beständige, ll. Prismen); *Magnesiumhydrazinium(I)sulfat*, $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (farblose, klare, in W. ll. Prismen, die an der Luft allmählich verwittern); *Calciumhydrazinium(I)sulfat*, $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4$ (scheidet sich beim Abkühlen h. gesättigter Lsgg. zwischen 30 und 35° ab; viereckige, farblose Tafeln, die sich an der Luft und mit W. leicht zersetzen); *Hydrazinium(I)aluminiumalaun*, $(\text{N}_2\text{H}_6)(\text{I})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (farblose, klare, große, oktaederförmige Krystalle, die an der Luft verwittern und in W. bei 25° leichter als Ammoniumaluminiumalaun l. sind); *Hydrazinium(I)chromalaun*, $(\text{N}_2\text{H}_6)(\text{I})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (violette Oktaeder; aus grünen Lsgg. scheidet sich kein Alaun aus). Hydrazinium(I)doppelsalze mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat konnten nicht erhalten werden. Von diesen Salzen, welche im wesentlichen den entsprechenden Doppelsalzen des Ammoniums gleichen, weichen die bisher bekannten, stets swl. Salze des Typus $\text{Me}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_6)_2(\text{I})\text{SO}_4$ mit den zweiwertigen Metallen Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd in Zus. und Eigenschaften stark ab. Vf. glauben deshalb, daß hier sogen. innere Komplexsalze vorliegen, bei denen die nicht ionogen gebundene Amingruppe des einwertigen Hydraziniums durch Nebenvalenzen im Sinne WERNERS an das Metallatom gebunden ist. Verss., diese Konstitutionsauffassung

direkt experimentell zu beweisen, schlugen bisher infolge der Schwerlöslichkeit dieser Verb. fehl. — *Hydrazinatotriaquonickelosulfat*, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (tiefblaue, flache, sechseckige Tafeln; unl. in W. und A.; an der Luft beständig; verliert bei 100° alles W.), bildet sich beim Eindunsten w. verd. Lsgg. von 2 Mol. Nickelsulfat + 1 Mol. Trihydrazinatnickelosulfat über H_2SO_4 .

Hydrazinium(II)sulfat, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4$ (farblose, rhombische Tafeln oder Prismen, unl. in A.). Die Löslichkeit in W., von $20-80^\circ$ bestimmt, ist weit niedriger als von Ammoniumsulfat; bei 25° 3,302%, 50° 6,538%. Zusatz von Essigsäure, HCl und besonders H_2SO_4 erniedrigen die Löslichkeit stark. Nach kryoskopischen Messungen zerfällt es in 3 Ionen nach der Gleichung:



Nach elektromotorischen Messungen wird das Hydrazinium(II)sulfat auch in konz. Lsg. weitgehend in Hydrazinium(I)sulfat und freie H_2SO_4 , bzw. deren Ionen gespalten. Verb. des Hydrazinium(II)sulfats lassen sich daher nur darstellen, wenn man entweder ohne W. oder mit einem großen Überschuß der anderen Salzkomponeute arbeitet. — *Saures Hydrazinium(II)sulfat*, $\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (klare, farblose, lange, hygroskopische Prismen, die sich mit W. und an feuchter Luft zersetzen) beim Abkühlen h. Lsgg. von Hydrazinium(II)sulfat in überschüssiger konz. H_2SO_4 . — *Doppelsalze des Hydrazinium(II)sulfats* sind bisher nicht erhalten worden. Durch Zugabe von festem Hydrazinium(II)sulfat zu einer h. konz. Lsg. von überschüssigem Ammoniumsulfat wurde eine Lsg. erhalten, aus der bei 0° ein *Hydrazinium(II)ammoniumsulfat*, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (durchsichtige, derbe Krystalle, die sich mit W. zersetzen, aber an der Luft haltbar sind), auskrystallisierte. (Ztschr. f. anorg. Ch. 94. 51—91. 18/1. 1916. [19/10. 1915.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

GROSCHUFF.

A. Debierne, *Untersuchungen über die Erzeugung von Helium durch radioaktive Substanzen*. Ausführliche Besprechung des Themas, unter besonderer Berücksichtigung eigener Arbeiten; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 333; C. 1905. II. 881, sowie CURIE, DEBIERNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 386; Le Radium 7. 38; C. 1910. I. 1689. (Ann. Phys. [9] 2. 428—77. Nov. 1914.) BUGGE.

A. Debierne, *Verschiedene Versuche über die Erzeugung von Helium*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt Vers., welche die Frage beantworten sollten, ob Helium auch bei irgend welchen Rkk. oder Umwandlungen nichtradioaktiver Natur entstehen kann. So wurde z. B. der Nachweis von Helium versucht in nichtradioaktiven Mineralien (Flußspat), in den Gasen, die bei der Zers. von W. durch Elektrolyse oder durch durchdringende Radiumstrahlen gebildet werden, in Gasen oder Dämpfen, welche einer disruptiven Entladung ausgesetzt waren, und in den Gasen, die aus einer längere Zeit im Betrieb gewesenen CROOKESschen Röhre stammten. Alle Vers. hatten ein negatives Ergebnis. Da sie schon in den Jahren 1904—1905 ausgeführt worden sind, wäre eine Nachprüfung mit den inzwischen verfeinerten Methoden erwünscht. (Ann. Phys. [9] 2. 478—88. Nov./Dez. 1915.) BUGGE.

K. Arndt, *Elektrolytische Gewinnung von Perborat*. Als Elektrolyt benutzt Vf. ein Gemisch von Borax mit Soda, das des besseren Leitvermögens halber möglichst konzentriert gewählt wird. Anode ist ein Pt-Drahtnetz; die Kathode ist aus Sn-Rohr zieckzackförmig gewunden; sie umschließt beiderseits die Anode u. wird von Kühlwasser durchflossen. Man kann die 86 cm große Anode mit 20 Ampère belasten, ohne daß die Temp. des Bades über 18° steigt. Die im schmalen Raume zwischen den Elektroden aufsteigenden Gasblasen führen das an der Anode ge-

bildete Persalz rasch aus dem gefährlichen Raum fort. Sobald der Gehalt des Bades an aktivem O_2 auf 2 g im Liter gestiegen ist, unterbricht man den Strom und hebt die Elektroden heraus. Das Perborat scheidet sich aus der übersättigten Lösung ab. Die Badspannung beträgt etwa 6 Volt. Fettet man die Anode mit Vaseline ein, so gelangt man bei befriedigender Stromausbeute bis über 27 g Perborat im Liter. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 63—64. 1/2. 1916. [18/10. 1915.] Charlottenburg. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
BYK.

M. Bodenstein, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*. (Vgl. TAYLOR, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 24; C. 1915. I. 975.) Die experimentellen Resultate von Taylor über die Vereinigung von Cl_2 und H_2 unter Einfluß von α -Strahlen werden nochmals angeführt. Für die Deutung dieser Verss. wie auch der rein photochemischen Vereinigung von Cl_2 und H_2 will Vf. nicht mehr seine früher (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 836; C. 1914. I. 9) aufgestellte Theorie der primären und der sekundären photochemischen Rkk. benutzen, da inzwischen die Grundlage hierfür, daß nämlich photochemische Rk. und Ionisation des Gases aneinander gebunden sind, sich als unzutreffend erwiesen hat. Nach wie vor sollen die Lichtreaktionen in primäre und sekundäre geschieden werden; nur werden für die ersteren nicht mehr die positiven Reste der Molekeln, für die letzteren nicht mehr die Elektronen verantwortlich gemacht, sondern man muß andere Formen der Stoffe suchen, denen man die beobachteten Umsetzungen zuschreiben darf. Als primären Vorgang nimmt Vf. bei dem lichtempfindlichen Cl_2 die Lockerung eines Valenzelektrons durch Aufnahme eines Quantums Energie an, so daß hierbei intermediär eine zweite energiereichere Modifikation von Cl_2 entsteht. Bei der Rk. dieser Art von Cl_2 mit H_2 soll eine ebenfalls energiereichere Modifikation von HCl entstehen. Diese HCl-Molekeln zweiter Art sind nach der Annahme des Vfs. imstande, gewöhnliche Cl_2 -Molekeln, mit denen sie kollidieren, durch Übertragung ihrer Schwingungsenergie wieder zu aktivieren. Nach den gefundenen Einflüssen der Konzentration der einzelnen reagierenden Substanzen ist anzunehmen, daß die Schwingungsenergie auch an O_2 -Molekeln, nicht aber an Molekeln von H_2 oder N_2 übertragen werden kann. Damit diese Übertragungen stattfinden können, ist nötig, daß die intramolekularen Schwingungen der Atome bei dem Energie abgehenden und dem aufnehmenden Stoff synchron erfolgen. Ein solcher Vorgang erscheint nach den bekannten Absorptionen der verschiedenen Gase möglich. Vf. leitet unter seinen Annahmen die Gleichungen für die Chlorknallgasbildung und die Vereinigung von CO und Cl_2 her. Es sind dieselben, die er früher unter der Annahme der Aktivierung durch die Elektronen abgeleitet hat. Nur tritt in den Gleichungen jetzt neu die Konstante der Geschwindigkeit des Abklingens der Schwingungen der aktiven Modifikation des Cl_2 auf. Doch bedeutet dies nur einen verhältnismäßig kleinen Korrektionsfaktor.

Auf Veranlassung des Vfs. haben Melander und Sachtleben die allmähliche Vereinigung des Chlorknallgases im Dunkeln in der Wärme untersucht, die durch O_2 gehemmt wird; infolgedessen werden sehr unregelmäßige Resultate erhalten, solange die Konzentration des O_2 nicht genau fixiert ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist den Konzentrationen von Cl_2 und H_2 direkt, der des O_2 umgekehrt proportional. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 53—61. 1/2. 1916. [18/10. 1915.] Hannover. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule; Berlin. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsengesellschaft.)
BYK.

Hilary Lachs, *Das Produkt der Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums*. Vf. erörtert die Möglichkeit eines radioaktiven Zerfalls des Kaliums u. Rubidiums, bei dem nach der Theorie ein Calcium vom At.-Gew. 39,15, bzw. ein Strontium

vom At.-Gew. 85,45 entstehen müßte (die Änderung der Atommasse des K u. Rb durch Abgabe eines β -Teilchens ist so klein, daß sie vernachlässigt werden kann). Gelänge es, bei einem Ca und Sr von möglicherweise radioaktiver Herkunft Abweichungen von den heute angenommenen At.-Geww. im Sinne oben genannter At.-Gew.-Werte festzustellen, so wäre damit der Nachweis der Radioaktivität der beiden Elemente erbracht. Außerdem ist noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß neben dem gewöhnlichen Kalium und Rubidium isotope Elemente mit den At.-Geww. des Ca und Sr (40,08, bzw. 87,63) existieren. (Sonderdruck aus den Berichten der Warschauer Wissenschaftl. Gesellsch. 1915. 151—58. März.)

BUGGE.

E. G. Bilham, *Über einen Vergleich der Bogen- und Funkenspektren von Nickel unter Druck*. (Vgl. DUFFIELD, Philos. Magazine [6] 30. 385; C. 1915. II. 1175.) Aus einer Zusammenstellung seiner Messungen mit denen von DUFFIELD und anderer Autoren schießt Vf., daß das Verhalten leicht umkehrbarer Linien gegen Druck im Bogen und im Funken nahezu dasselbe ist. Dagegen zeigen unumkehrbare Linien in dieser Beziehung Unterschiede. Das Resultat ist demjenigen, zu dem DUFFIELD gelangt, direkt entgegengesetzt. Aufklärung dieses Widerspruches wird von einer genaueren experimentellen Abtrennung des reinen Druckeinflusses auf die Spektrallinien von der gleichzeitig eintretenden Änderung der Emissionsbedingungen erwartet. (Philos. Magazine [6] 31. 163—70. Februar 1916. [November 1915.] Kew Observatory.)

BYK.

Ferruccio Zambonini, *Über die festen Lösungen der Verbindungen von Calcium, Barium, Strontium und Blei mit denen der seltenen Erden*. Die an anderer Stelle (S. 653) ausführlich erörterten Versuchsergebnisse werden abgekürzt zusammengestellt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 206—64. Nov./Dez. 1915.) ETZOLD.

R. Ed. Liesegang, *Über Verteilungsformen des metallischen Silbers*. Beim Entgegenwandern von Hydrochinon und Silbernitrat in Gelatinegallerte zeigt sich, daß bei gewissen Konzentrationsverhältnissen der PRINGSHEIMSche Satz keine Gültigkeit hat, nach welchem eine Niederschlagsmembran nicht gleichzeitig nach beiden Seiten wachsen kann. Füllt man ein Reagensglas mit Gelatinegallerte, welche Ferrosulfat enthält, und läßt Silbernitratlsg. eindringen, so entsteht je nach der Konzentration des Ferrosulfats ein zusammenhängender Silberniederschlag, der in der Aufsicht tief schwarz ist oder bei geringer Konzentrationserhöhung des Ferrosulfats eine Bänderung des grauen u. grünen Silbers, die einen außergewöhnlich komplizierten Bau hat, oder schließlich makroskopische silberglänzende Flitter. Letztere enthalten das dichteste Ag. Die schwarze Form ist die lockerste. Bei einer entsprechenden Umsetzung mit Ferrochlorid kann neben der reichlichen AgCl-Bildung die Reduktion zu so hochdisperssem Ag führen, daß letzteres der Beobachtung entgehen kann. (Kolloid-Zeitschrift 17. 141—45. Nov.-Dez. [15/11.] 1915. Frankfurt a. M.) BYK.

E. Rimbach und **K. Fleck**, *Über Stanno- und Plumboalkalidoppelsalze*. Die Unsicherheiten über Zus., Eigenschaften, oft sogar Existenz mancher Doppelsalze rühren hauptsächlich daher, daß sie sich bei der Arbeitstemp. innerhalb ihres Umwandlungsintervalles (MEYERHOFFER, Ztschr. f. physik. Ch. 5. 109; VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897) befanden. Die *Reindarst. wasserersetztlicher Doppelsalze* gelingt dadurch, daß man zunächst eine „inkongruent“ gesättigte Lsg. (d. h. eine Lsg., welche an dem Doppelsalz und der Komponente, die bei der Zers. sich bildet, zugleich gesättigt ist) herstellt und nun ein der Zus. des Doppelsalzes entsprechendes Gemenge der Komponenten durch Auflösen in dieser Lsg. zu dem Doppelsalz umsetzt. Zur *Charakterisierung*

eines wasserzersetzlichen Doppelsalzes genügt im allgemeinen die Ermittlung der Zersetzungsgrenze, d. h. der Grenze des Umwandlungsintervalles, wo die kongruent gesättigte Lsg. in die inkongruent gesättigte übergeht. Bei den hier untersuchten Doppelsalzen ist diese Grenze eine „obere“ Grenze.

I. *Stannoverbb.* Vff. stellten einige *Ammonium- und Kaliumdoppelhalogenide des zweiwertigen Zinns* dar und bestimmten bei den wasserbeständigen die Temperaturlöslichkeitskurve, bei den zersetzlichen angenähert die obere Grenze des Umwandlungsintervalles. — 1. *Stannomonokalihalogenide, SnHal₂M.* *Stannomonomoniumchlorid*, $\text{SnCl}_2\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (feine Nadeln), verliert sehr leicht das Krystallwasser oder enthält überhaupt nur $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; oberhalb ca. 20° unzers. in W. l., während unterhalb Doppelsalz und NH_4Cl Bodenkörper sind. Die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes in W. wird zwischen 16 und 81° angenähert durch die lineare Interpolationsformel $P = 57,374 + 0,3598 t$ wiedergegeben ($P =$ Gewichtsteil wasserfreies Salz in 100 Gewichtsteilen Lsg.). — *Stannomonokaliumchlorid*, $\text{SnCl}_2\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (haarähnliche Krystalle), verliert sein Krystallwasser erst bei 100°; in W. unzers. l.; Löslichkeit zwischen 3,2 und 71° $P = 23,186 + 0,83063 t$. — *Stannomonomoniumbromid*, $\text{SnBr}_2\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (haarförmige Krystalle), oberhalb ca. 50° unzers. l.; unterhalb 50° enthält der Bodenkörper daneben Stannobromid, $\text{SnBr}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. — *Stannomonokaliumbromid*, $\text{SnBr}_2\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (nadelförmige Krystalle), oberhalb ca. 45° unzers. in W. l., während unterhalb als zweite feste Phase $\text{SnBr}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ auftritt.

2. *Stannodialkalihalogenide, SnHal₂M₂.* *Stannodialammoniumchlorid*, $\text{SnCl}_2(\text{NH}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich durch plötzliches Abkühlen einer heißgesättigten Lsg. der Komponenten ab. Löslichkeit zwischen 1,6 und 79° $P = 27,479 + 0,5816 t$; Bodenkörper ist hier jedoch wahrscheinlich das Dihydrat, $\text{SnCl}_2(\text{NH}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Stannodikaliumchlorid*, $\text{SnCl}_2\text{K}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich ebenfalls durch plötzliches Abkühlen einer heißen Lsg. der Komponenten ab. Bei längerem Verweilen in der Mutterlauge bildet sich das Dihydrat, $\text{SnCl}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Löslichkeit zwischen 35,6 und 77,3° $P = 26,705 + 0,4829 t$; Bodenkörper ist vermutlich das Dihydrat. Unterhalb 35° befindet es sich im Umwandlungsintervall. — *Stannodialammoniumbromid*, $\text{SnBr}_2(\text{NH}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (anscheinend rhombisch), zers. sich mit W. unterhalb ca. 80° unter Abscheidung des Stannomonomoniumbromids, $\text{SnBr}_2\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. — *Stannodikaliumbromid*, $\text{SnBr}_2\text{K}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rhombische Krystalle), zers. sich mit W. unter Abscheidung des Stannomonokaliumbromids, $\text{SnBr}_2\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3. *Stannotetraalkalihalogeneide, SnHal₂M₄.* Von diesem bisher nicht sicher nachgewiesenen Typus konnten 4 Salze dargestellt und charakterisiert werden. *Stannotetraammoniumchlorid*, $\text{SnCl}_2(\text{NH}_4)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Inkongruent gesättigte Lsg. bei 20° 4,09% $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 27,24% NH_4Cl . Bodenkörper im Umwandlungsintervall Stannochlorid + Doppelsalz; obere Grenze des Umwandlungsintervalles nicht weit oberhalb 70°. — *Stannotetrakaliumchlorid*, $\text{SnCl}_2\text{K}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Inkongruent gesättigte Lsg. bei ca. 16° 3,25% $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 24,78% KCl. Bodenkörper im Umwandlungsintervall Doppelsalz + Stannochlorid; Ende des Umwandlungsintervalles ca. 70°. — *Stannotetraammoniumbromid*, $\text{SnBr}_2(\text{NH}_4)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Inkongruent gesättigte Lsg. bei 16° 4,39% $\text{SnBr}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und 39,14% NH_4Br . Bodenkörper im Umwandlungsintervall Doppelsalz + Stannobromid; bei 92° ist das obere Ende des Umwandlungsintervalles noch nicht ganz erreicht. — *Stannotetrakaliumbromid*, $\text{SnBr}_2\text{K}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Inkongruent gesättigte Lsg. bei 16° 5,82% $\text{SnBr}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und 37,97% KBr. Bodenkörper im Umwandlungsintervall Doppelsalz + Stannobromid; Umwandlungsgrenze bei ca. 70°.

II. *Plumboverbb.* Als charakteristische, durchgängig bei wss. Lsgg. auftretende Typen von Doppelchloriden darf man die folgenden ansehen: Plumbomonokalichloride, PbCl_2M , Plumbodialkalichloride, PbCl_2M_2 , Diplobomonokalichloride, $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{M}$. — *Plumbotetraalkalihalogeneide* aus wss. Lsg. sind mit Sicherheit nur von

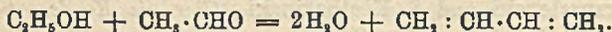
Caesium bekannt. Den Vf. gelang die Darst. von *Bleitetraammoniumchlorid*, $\text{PbCl}_2(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches mit W. leicht Bleichlorid abspaltet. Statt des analogen Kaliumsalzes wurde stets (neben KCl) *Plumbomonokaliumchlorid*, PbCl_2K , und statt des gesuchten Rubidiumsalses *Diplumbomonorubidiumchlorid*, $\text{Pb}_2\text{Cl}_6\text{Rb}$, erhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 94. 139—56. 18/1. 1916. [21/10. 1915.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Richard Zsigmondy, *Über einige bemerkenswerte Reaktionen des kolloiden Goldes*. (Vortrag auf der 22. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellschaft für angew. physik. Chemie, Berlin 18/10. u. 19/10. 1915.) Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur, daß alle Kolloidlgg. sich durch Schütteln mit organischen, in W. unl. Fl. koagulieren lassen, beobachtete Vf., daß gut bereitete hochrote Goldlgg. selbst bei 80-stünd., kräftigem Schütteln mit reinem Bzl., Toluol, Ä. usw. unverändert bleiben. Dagegen gelingt die Koagulation beinahe momentan mit Ä., wie er sich häufig im Laboratorium findet. Nach Entfernung der sauren Oxydationsprodd. mit KOH verliert der Ä. die koagulierende Wrkg. Aber auch bei reinem Ä. tritt schnell Koagulation ein, wenn man statt der nach der Formolmethode des Vfs. hergestellten Goldlgg. ein nach DONAU hergestelltes Hydrosol verwendet und das Probierglas beim Umschütteln mit dem Finger verschließt; verschließt man mit Kork oder Glas, so bleibt auch hier die Koagulation aus. Nicht die H^+ -Ionen, sondern die vom Finger abgegebenen, durch H^+ -Ionen veränderten Eiweißstoffe zerstören das Goldsol. In gleicher Weise wirken Gelatine, Casein, Pepton, Albumin usw. (bereits in 2—3-hunderttausendstel % Verdünnung), während stickstofffreie Schutzkolloide, wie Dextrin, Gummi, auch saure Goldlgg. unverändert lassen. Alle untersuchten Eiweißstoffe wirken bei gleichem Prozentgehalt annähernd gleich stark füllend, unabhängig von ihrer molaren Konzentration, ihrer Teilchenzahl und ihrem Verhalten als Schutzkolloid gegenüber alkal. oder neutraler Goldlgg. Die Grenze der Beständigkeit reiner oder schwach saurer Goldlgg. gegen Ausschütteln mit Bzl. liegt bei etwa $200 \mu\mu$. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 102 bis 104. 1/3. Göttingen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

I. Ostromysslenski und S. Kielbasinski, *Über die Kondensation eines aus Aldehyd und Alkohol bestehenden Gemisches zu Erythren*. (Vgl. S. 780.) Die in Ggw. von wasserentziehenden Stoffen verlaufende Kondensation von A. und Acetaldehyd wurde quantitativ untersucht. Die Ausbeute an *Erythren* ist von den folgenden äußeren Bedingungen abhängig: 1. Natur der wasserentziehenden Substanz. 2. Form u. physikalischer Zustand des Katalysators. 3. Dauer der Einw. des Katalysators; seine Ermüdung. 4. Reaktionstemp.; Einfluß des vorangehenden Erhitzens des Gemisches: A. † Aldehyd. 5. Material der Reaktionsröhre, Dicke der Wände. 6. Durchmesser des Rohres; Länge der Katalysatorschicht. 7. Menge des Reaktionsgemisches in der Zeiteinheit (Reaktionsgeschwindigkeit). 8. Menge und Natur fremder Beimengungen, insbesondere des W. 9. Relative Mengen A. und Aldehyd. 10. Druck im App. — Es werden zunächst nur Verss. beschrieben, bei denen als Katalysator *Tonerde* angewandt wurde. Die Wirkung des Al_2O_3 hängt von seiner Zus. und Herkunft ab. Bei Anwendung von chemisch reiner Tonerde erhält man bedeutende Mengen *Methylallen*. Am günstigsten wirkte gefälltes Al_2O_3 ; vielleicht wird hier das entstehende Methylallen in statu nascendi isomerisiert. Diese Isomerisation erfolgt jedenfalls unter dem Einfluß der im gefällten Tonerdepräparat erhaltenen Beimengungen. Tontellerstückchen usw. liefern

Erythren mit sehr geringer Ausbeute. — Die Form und der Feinheitsgrad der Tonerdeteilchen üben keinen merklichen Einfluß aus. Verss. ergaben, daß die Rk. nicht allein auf der Oberfläche des Katalysators, sondern innerhalb der ganzen Katalysatormasse erfolgt. Die verwendete Tonerde muß deshalb genügend porös und hygroskopisch sein. Die Tonerde „ermüdet“ bei dieser Rk. sehr rasch. Eine Tonerdeschicht von 58 cm Länge und 22 mm Durchmesser wird bereits nach Verarbeitung von 200 g des Ausgangsgemisches merklich vergiftet; die Erythrenausbau nimmt merklich ab; es treten andere KW-stoffe auf usw. Diese Ermüdung wird durch die B. von Harzen usw., welche die Poren des Katalysators verstopfen, hervorgerufen. Der vergiftete Katalysator kann leicht regeneriert werden, wenn man ihn auf freier Flamme bis zum Verschwinden der Harze usw. glüht und dann mit W. anrührt. Die Temp. der Tonerde ist in bedeutendem Betrage für die Ausbeute an Erythren und den ganzen Reaktionsverlauf maßgebend. Unterhalb 350 bis 440° (in Abhängigkeit vom Material der Röhre) bilden sich nur Spuren von Erythren und von gasförmigen Reaktionsprodd. Oberhalb 460—480° wird das Erythren durch andere KW-stoffe verdrängt; zwischen 360—460° erhält man die beste Erythrenausbau. Bei Anwendung von glasiger Phosphorsäure findet die Umwandlung von A. + Aldehyd in Erythren bereits bei 300° statt. — Vorhergehendes Erhitzen des Ausgangsgemisches übt auf die Erythrenausbau einen ungünstigen Einfluß aus. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man das Gemisch unmittelbar auf die erforderliche Rk. erhitzt, d. h. wenn man es möglichst auf einmal der auf 360—460° erhitzten Tonerde zuführt und die Reaktionsprodd. sofort aus dem Bereich der hohen Temp. entfernt. Das Material des Reagierrohres beeinflußt in bestimmter Weise das Reaktionsergebnis. In einem Glas- oder Quarzrohr bildet sich Erythren bereits bei 360°; in einem Ni-Rohr bei 440°, in einem Al-Rohr bei ca. 500° usw. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Länge der Tonerdeschicht abhängig; der Durchmesser der Tonerdeschicht ist dagegen von untergeordneter Bedeutung. Bei einer Länge der Katalysatorschicht von 58 cm u. Rohrdurchmesser von 22 mm erhält man die besten Erythrenausbauen bei Zugabe von 15—20 g A. + Aldehydgemisch in der Stunde. W. übt auf die Erythrenausbau einen günstigen Einfluß aus. Dabei ist es einerlei, ob man das W. zum Gemisch von absol. A. + Aldehyd zugibt, oder ob man was. Präparate verwendet usw. Selbst bei Verwendung von 65%ig. A. sinkt die Erythrenausbau nicht. — Das verwendete Gemisch reagiert im Sinne der Formel:



Beträgt der Aldehydgehalt des Gemisches mehr als 49—50%, so sinkt die Menge des gebildeten Erythrens. Bei weiterer Erhöhung des Aldehydgehaltes sinkt die Ausbeute an Erythren ununterbrochen. Reiner Aldehyd liefert keine Spuren von Erythren. Erhöht man dagegen den Alkoholgehalt, so nimmt die Erythrenausbau ununterbrochen zu, bis zu einem Gehalt von etwa 51—52% A. Das äquimolekulare Gemisch von A. und Aldehyd liefert die maximale Erythrenausbau. Merkwürdigerweise nimmt aber die Ausbeute an Erythren nicht ab, wenn man den Alkoholgehalt des Gemisches bis auf 67—68% erhöht. Die Verss. wurden im schwach verd. Raume, bei ca. 680—710 mm Druck, ausgeführt. — Betreffs Einzelheiten über den für die Verss. verwendeten App. und über die Versuchsordnung sei auf das Original verwiesen. Die Ergebnisse der quantitativ durchgeführten Verss. sind in Tabellen zusammengestellt. Aus 100 Gewichtsteilen A. + Aldehyd erhält man 24 Gewichtsteile Rohprod. mit ca. 58% Erythren. Aus dem Rohprodukt erhält man 14 g ausgezeichneten Kautschuk. Die Ausbeute an vulkanisiertem Kautschuk beträgt ca. 18%. Außerdem erhält man eine ganze Reihe wertvoller Nebenprodukte. Die Rk. empfehlen Vf. als die bequemste und

billigste Methode zur Darst. von Erythren u. von Kautschuk. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1509—29. 27/9. 1915. Moskau.)
SCHÖNFELD.

P. B. Davis, W. S. Putnam und Harry C. Jones, *Leitfähigkeit und Viscosität von Elektrolytlösungen in Formamid*. (Vgl. S. 133.) Formamid zeigt ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten als Lösungsmittel wie die übrigen von JONES und seinen Mitarbeitern früher untersuchten Substanzen. Beobachtet wurden für NaBr , NaJ , Natriumchromat , KCl , KJ , Kaliumsulfocyanat , NH_4Br , NH_4J , $\text{Tetramethylammoniumchlorid}$, $\text{Tetramethylammoniumjodid}$, RbCl , RbBr , RbJ , RbNO_3 , CsCl , CsNO_3 , LiNO_3 , CsNO_3 , BaCl_2 , HgCl_2 , Kobaltbromid molekulare Leitfähigkeit und Dissoziation, Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, Viscosität und Fluidität, Temperaturkoeffizient der Fluidität. Der Vergleich mit den früher untersuchten Lösungsmitteln zeigt, daß die dissoziierende Kraft mit der D.E.K. ansteigt. Je größer der Assoziationsfaktor des Lösungsmittels, desto größer ist seine dissoziierende Kraft. Es sind Anzeichen für die B. von Solvaten bei denjenigen Salzen vorhanden, die auch Hydrate bilden. Solvatierte Salze besitzen größere prozentuale Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit als nicht solvatierte Salze. Die Größenordnung der prozentualen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ist annähernd proportional der Viscosität der Lsgg. Formamid ist das erste der untersuchten Lösungsmittel, in dem für keines der untersuchten Salze negative Viscositäten auftreten. Dies hängt mit dem ungewöhnlich hohen Assoziationsfaktor von Formamid zusammen. In bezug auf Leitfähigkeit, Dissoziation und Einfluß auf die Viscosität stehen Cs-Salze den Rb-Salzen sehr nahe. HgCl_2 ist in Formamid stärker dissoziiert als in W. (Journal of the Franklin Institute 180. 567—601. Nov. [15/5.] 1915. JOHNS HOPKINS Univ.)
ВЫК.

C. Ulpiani, *Über die Konstitution der Fulminursäuren*. VIII. Mitteilung. *Über Metafulminursäure*. (VII. Mitt. s. Gazz. chim. ital. 42. I. 503; C. 1912. II. 241.) Bei der Einw. von HCl auf eine wss. Lsg. von Natriumfulminat erhielt NEF (LIEBIGS Ann. 280. 316) das explosive *Formylchloridoxim*, $\text{HCIC}:\text{NOH}$, und bei der Einw. von Ammoniak auf die äth. Lsg. des letzteren das Ammoniumsalz der *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$. WIELAND und HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1366; C. 1909. I. 1745) haben dann gefunden, daß die *Metafulminursäure* mit 1 Äqu. NaOH quantitativ in Cyanisonitrosoacethydroxamsäure übergeht, und daß man aus dem Natrium- oder Ammoniumsalz der Metafulminursäure mit SS . nicht letztere zurückerhält, sondern Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. In vorliegender Arbeit zeigt Vf., daß diese Umwandlung der Metafulminursäure nicht nur bei der Einw. von Alkalien, sondern auch freiwillig vor sich geht. Dieselbe läßt sich weder in festem Zustande, noch in Lsg. unverändert aufbewahren, sondern erleidet nach einiger Zeit eine Umwandlung, welche durch Wärme u. durch Alkalien beschleunigt wird. Die erste Stufe dieser Verwandlung ist die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, die im Exsiccator unverändert haltbar ist. Unter anderen Bedingungen (im verschlossenen Glase oder offen) findet weitere Umwandlung in Isofulminursäure statt. Gewisse Unstimmigkeiten in den Angaben der Eigenschaften der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure hatten es zweifelhaft gemacht, ob die mit diesem Namen bezeichneten Präparate verschiedener Herkunft identisch wären. Vf. konnte die Identität nachweisen u. die Unstimmigkeiten auf die Veränderlichkeit der S. zurückführen. Die weitere Umwandlung der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure kann in drei verschiedenen Richtungen verlaufen. In wss. Lsg. oder in organischen Lösungsmitteln entsteht die *sirupöse Fulminursäure* von EHREMBERG, die noch nicht rein erhalten werden konnte. Die anhydriische Form der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure geht beim Erwärmen auf 70° in α -Amino-

β -nitroisoxazol (I.) über. Läßt man dagegen die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure in hydratischer oder anhydrischer Form offen oder im verschlossenen Glase stehen, so geht sie in *Isofulminursäure* über, die als Oxyfurazancarboxamid (II.) aufzufassen ist. Für die orangefarbige S., die als zweites Umwandlungsprod. der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure bei Ggw. von Alkali auftritt, nimmt Vf. Stereoisomerie (amphi-Form) mit der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (syn-Form) an, ebenso wie die beiden Amidine, die aus dieser S. mit Ammoniak entstehen, anscheinend Stereoisomere sind. Für die *Metafulminursäure* nimmt Vf. die von WIELAND und HESS vorgeschlagene Formel III. an.

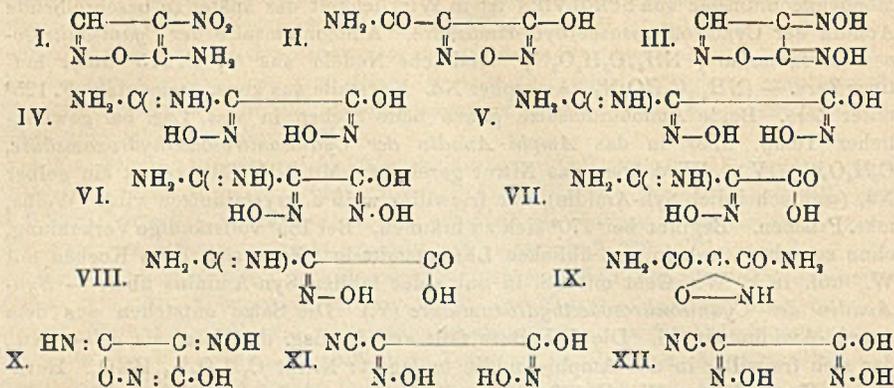
Experimenteller Teil. *Metafulminursäure*, $C_3H_3O_3N_3$ (+ $2H_2O$) (III.). Aus Quecksilberfulminat in wss. Suspension mit 4%ig. Natriumamalgam. Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus W., F. 86°, unl. in Bzl. Verliert im Exsiccator das Krystallwasser. Die wasserfreie Form ist nicht explosiv. F. (wasserfrei) 102°. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ scharlachroten, mit Mercuronitrat chromgelben, mit Bleiacetat curcumagelben Nd. Als Nebenprod. bei der Darst. der *Metafulminursäure* entsteht eine andere Säure $C_3H_3O_3N_3$, die vielleicht ein neues Polymeres der Fulminursäure ist. Krystalle aus W. oder A., F. 151° unter Zers., wl. in W., A. u. Ä. *Metafulminursäure* lagert sich beim Stehen im Exsiccator oder auch in wss. Suspension um in *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $C_3H_3O_3N_3$ (+ $3H_2O$ oder + $\frac{1}{2}H_2O$) = $NC \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)OH$. Aus *Metafulminursäure* durch Lösen in sd. Aceton und Fällen mit Chlf. Hexagonale Krystalle mit 3 Mol. H_2O aus Wasser. Erweicht gegen 45°. Bei ca. 80° vollständig geschm. Verliert im Exsiccator $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und schm. dann bei 105°; wl. in k. W., ll. in W. von 40°, ll. in A., zwl. in k. Aceton, wl. in Ä., Chlf. u. Bzl. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ intensive rotviolette Färbung, die bei Zusatz einiger Tropfen HCl erhalten bleibt (Unterschied von *Metafulminursäure*). Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen gelben, allmählich scharlachrot werdenden Nd. Kupferacetat gibt grünen, Mercuronitrat hellgelben, Bleiacetat sahnenfarbenen Nd. — *Monoacetylverb.*, $C_6H_5O_2N_3$ + H_2O . Aus Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. Quadratische Tafeln aus W. oder Ä., F. ca. 99°, wl. in k. W., zwl. in Ä., ll. in A., unl. in Chlf. $FeCl_3$ gibt intensive Violettfärbung. Silbernitrat gibt nach einiger Zeit scharlachroten, Bleiacetat keinen Nd. Kupferacetat gibt grüne Färbung. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* zurück. — *Triacetylverb.*, $C_9H_5O_6N_3$. Aus *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Ä., F. 55—57°. Die wss. alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit Violettfärbung, mit Bleiacetat, Kupferacetat und Mercuronitrat nach einiger Zeit Ndd., mit Silbernitrat keinen Nd. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* zurück. — *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* liefert mit Natriumnitrit *Cyanisonitrosoessigsäure*, $C_3H_3O_3N_3$ = $NC \cdot C(:NOH) \cdot COOH$. Prismen aus Ä. + Bzl., F. 103°. Entsteht auch aus Isonitrosocyanessigester durch Verseifung. Kupferacetat gibt grüne Färbung, $AgNO_3$ weißen, $HgNO_3$ gelben, Bleiacetat keinen Nd. FeO_3 gibt gelbe, Eisenvitriol und Natriumacetat blutrote Färbung. — $NH_4C_3HO_3N_3$ + $2H_2O$. Rechtwinklige Krystalle aus W. — $AgC_3HO_3N_3$. Weißer Nd. *Metafulminursäure*, sowie *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* gehen beim Aufbewahren im offenen oder verschlossenen Gefäß in *Isofulminursäure* (II.) vom F. 204° über, während die *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* sich im Exsiccator nicht weiter verändert. In sd. W. geht *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* anscheinend in *sirupöse Fulminursäure* über. Die feste, wasserfreie *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* liefert beim Erwärmen auf 70° das schon früher (l. c.) beschriebene α -Amino- β -nitroisoxazol (I.). Prismatische Krystalle aus W., F. 247°.

Metafulminursäure (III.) geht mit Ammoniak augenblicklich in ein Ammonium-

salz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure über. Das früher von SCHOLVIEN (Journ. f. prakt. Ch. 32. 461) beschriebene Diammoniumsalz der Metafulminursäure ist in Wirklichkeit das entsprechende Salz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Das Monoammoniumsalz von SCHOLVIEN ist in Wirklichkeit das später zu beschreibende Amidin der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Ammoniumsalze der *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $\text{NH}_4, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 115° unter heftiger Zers. — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Amorpher Nd. Krystalle aus konz. Ammoniak, F. 125° unter Zers. Beide Ammoniumsalze gehen beim Stehen in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. über in das *Amphi-Amidin der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ (IV.). Wird über das Nitrat gereinigt. Mit NH_3 fällt zuerst ein gelber Nd. (wahrscheinlich Syn-Amidin), der freiwillig weiß u. krystallinisch wird. Weiße, mkr. Prismen. Beginnt bei 170° sich zu bräunen. Bei 185° vollständige Verkohlung, ohne zu schm., unl. in den üblichen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Kochen mit W., unl. in k. W. Geht mit SS. in Salze des labilen Syn-Amidins über. — *Syn-Amidin der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* (V.). Die Salze entstehen aus dem Amphi-Amidin mit SS. Die freie Base fällt aus der Lsg. der Salze als gelber Nd., der sich freiwillig in das Amphi-Amidin umlagert: Nitrat $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4, \text{HNO}_3$. Hexagonale Krystalle aus W., F. $119-120^\circ$, zll. in A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 blutrote, mit Kupferacetat grüne Färbung. — Sulfat. Weiße Nadeln aus A. + W., F. 153° , ll. in W. Das Diammoniumsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure liefert beim Stehen mit konz. Ammoniak im verschlossenen Gefäß das *Anti-Amidin der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ (VI.). Gelbe Nadeln, zll. in sd. W., zwl. in h. A., unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln, ll. in konz. Ammoniak. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 intensive Rotviolett färbung, mit Kupferacetat amorphen, dunkelgrünen Nd., mit Mercurinitrat orangegelben, mit Bleiacetat hellgelben Nd. Mit AgNO_3 entsteht ein Nd., der beim Kochen Silber abscheidet. — $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4, \text{HNO}_3$. Nadeln oder rhombische Tafeln, F. 120° . Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 blutrote, mit Kupferacetat grüne Färbung. — Sulfat. Würfelförmige Krystalle aus W., F. 145° unter Zers.

Die Salze des vorstehend beschriebenen Anti-Amidins liefern mit Natriumnitrit das *Amidin der Anti-Cyanisonitrosoessigsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (VII.). Mkr. Nadeln aus W. Zers. sich über 200° unter Verkohlung und Dest. einer dunklen Fl., wl. in k., ll. in sd. W., ll. in Ammoniak, zll. in verd. Salzsäure. Beide Lsgg. hinterlassen beim Verdunsten unverändertes Amidin. FeCl_3 gibt schwache Gelbfärbung. Kupferacetat, Bleiacetat, Silbernitrat u. Mercurinitrat geben keine Ndd. Ferrosulfat mit einer Spur Ammoniak oder Kalium gibt intensive Blaufärbung. Die Salze des Syn-Amidins der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure liefern mit Natriumnitrit ebenfalls das eben beschriebene Amidin der Anti-Cyanisonitrosoessigsäure, daneben aber das in sd. W. unl. *Amidin der Syn-Cyanisonitrosoessigsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ (VIII.). Mikroskopische Prismen aus schwach ammoniakal. W. Verkohlt gegen 300° , ohne zu schm. Fast unl. in sd. W., l. in ammoniakal. W., l. in verd. Salzsäure. Die Lsg. hinterläßt beim Verdunsten unveränderte Substanz. Die wss. Lsg. gibt mit Ferrosulfat und Natriumacetat (oder Ammoniak oder Kalium) intensive Blaufärbung. Mit Metallsalzen keine Ndd. — Das *Amidin der Anti-Cyanisonitrosoessigsäure* lagert sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in das *Amidin der Syn-Cyanisonitrosoessigsäure* um. — Die in vorliegender Verb. als stereoisomere *Amphi- und Anti-Amidine der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* aufgefaßten Verb. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ sind von WIELAND und HESS aus Formylchloridoxim mit Ammoniak erhalten und als strukturisomer, nämlich aus *Isonitrosomalonydroxamsäureamidin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$, bezw. als *Isonitrosomalonsäureamidoxim*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$, beschrieben worden. Entsprechend haben WIELAND und HESS die aus diesen beiden Körpern mit Natriumnitrit entstehenden

Verbb. $C_5H_5O_3N_3$, die in vorliegender Arbeit als *Amidine der Syn- u. Anti-Cyanisonitrosoessigsäure* beschrieben werden, als *Isonitrosomalonsäuremonamidin*, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot C(:NOH) \cdot COOH$, bezw. als *Nitriloxymalonsäurediamid* (IX.) aufgefaßt.



Metafulminursäure (III.) geht auch mit NaOH, ebenso wie mit Ammoniak, sofort in ein Salz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure über. Na-Salze der *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $NaC_5H_5O_3N_3$, Hellgelber Nd. aus alkoh. Lsg. Läßt sich nicht umkrystallisieren, l. in W. Verändert sich in wss. Lsg. (s. unten). — $Na_2C_5HO_3N_3 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Nd. aus alkoh. Lsg. Verändert sich ebenfalls in wss. Lsg. — Das Mono- und das Dinatriumsalz der *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* gehen beim Stehen mit wenig W. in einigen Stunden in rote Salze über, die mit HCl eine orangefarbige S. $C_5H_5O_3N_3$ liefern. Diese orangefarbige S. ist von WIELAND und HESS als *1-Oxy-2-isonitrosoisoxazonimid* (X.), d. h. als strukturisomer mit der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure angesehen worden. Vf. sieht diese beiden Verbb. als stereoisomer an und bezeichnet die orangefarbige Verb. als *Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* (XII.). Die bisher als *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* bezeichnete S. ist danach als *Syn-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* (XI.) zu bezeichnen. — Die Na-Salze der *Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* (XII.) entstehen also aus den Na-Salzen der *Syn-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* beim Stehen mit W. Die freie S. bildet einen orangefarbenen Nd., unl. in W. — $NaC_5H_5O_3N_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rotes Pulver, unl. in organischen Fll., zll. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Braunfärbung, mit Kupferacetat grünen, mit $AgNO_3$ rötlichen, mit Mercuronitrat dunkelgelben, mit Bleiacetat hellgelben Nd. Bei längerem Stehen mit W. geht das rote Salz in ein schwarzes, lackartiges Salz gleicher Zus. über, dessen wss. Lsg. mit HCl eine grüne Färbung, aber keine isolierbare S. gibt. — $Na_2C_5HO_3N_3 + 2H_2O$. Feuriggelbe Tafeln aus W., wl. in k. W. Ist in festem Zustande beständig. Geht in wss. Lsg. in einigen Tagen in das Salz der *Isofulminursäure* (II.) über. Die freie *Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* geht beim Stehen mit W. in *sirupöse Fulminursäure* über. Die wss. Lsg. der letzteren gibt mit $FeCl_3$ rotvioletten, mit $FeCl_2$ u. Natriumacetat blauen, mit $AgNO_3$, $HgNO_3$ und Bleiacetat gelben Nd., mit Kupferacetat einen in Eg. unl. Nd. Die freie *Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* liefert mit Natriumnitrit eine Verb. $C_5H_5ON_3 + H_2O$ (anscheinend *Isonitrosoacetamid* oder *Isonitrosoacetoamid* oder ein Polymeres derselben). Krystalle aus W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Bei 270° noch nicht geschmolzen. Die wss. Lsg. ist neutral und gibt weder mit $FeCl_3$ eine Färbung, noch mit Metallsalzen Ndd. Die *Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* geht mit W. und wenig NH_3 in das *Amidin der Amphi-Cyanisonitrosoacethydroxamsäure* (IV.), mit konz. Ammoniak nach mehrtägigem Stehen in

das Amidin der *Anti-Cyanisonitrosoacetylhydroxamsäure* (VI.) über. (Gazz. chim. ital. 46. I. 1—48. 18/1. 1916. [10/10. 1915.] Portici. R. Scuola sup. d' Agricoltura.)

POSNER.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung organischer Säuren, welche eine dreifache Bindung enthalten (Acetylenreihe)*. Vf. hat vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. 39. I. 46; C. 1909. I. 643) die elektrolytische Zers. der höheren homologen Dicarbonsäuren mit normaler Kette untersucht, um festzustellen, ob auch bei Verlängerung der Kette die B. von KW-stoffen stattfindet, und ob hier die B. cyclischer KW-stoffe auftritt. Die B. cyclischer KW-stoffe konnte aber niemals beobachtet werden, und auch die Ausbeute von KW-stoffen der Äthylenreihe nimmt mit der Verlängerung der Kette schnell ab, während komplexere Zerss. eintreten. Im Anschluß hieran hat Vf. jetzt einige Acetylen-carbonsäuren untersucht.

(Mit **G. B. Fasoli**.) *Acetylendicarbonsäure* lieferte bei der Elektrolyse ihres neutralen K-Salzes ohne poröse Scheidewand neben wechselnden Mengen CO_2 , CO und O_2 kleine Mengen von *Acetylen*. Bei der Elektrolyse mit poröser Scheidewand ergab sich, daß das Acetylen von der Anode her stammt. Auch kleine Mengen Fumarsäure konnten isoliert werden, niemals aber *Mellitsäure*. Nach einigen Stunden ist die Acetylendicarbonsäure völlig verschwunden, und es findet nur noch Elektrolyse des Kaliumhydrats oder -carbonats statt. Verss. mit sehr reiner Acetylendicarbonsäure zeigten, daß diese kein Acetylen liefert, sondern daß letzteres anscheinend von einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Fumar- oder Maleinsäure herrührt. Auch die B. farbloser oder farbiger Suspensionen, die **BORGO** früher beobachtete und auf die B. von freiem Kohlenstoff zurückführte, konnte nicht bestätigt werden. Es findet offenbar nur Abscheidung der COO -Gruppen und Oxydation der mittleren Kohlenstoffatome zu CO statt.

(Mit **C. L. Spica**.) *Phenylpropionsäure* liefert bei der Elektrolyse ihres K-Salzes kein Kohlenoxyd, sondern an Gasen nur Sauerstoff und Kohlendioxyd, deren Verhältnis zeigt, daß das CO_2 nicht nur von der Abspaltung der COO -Gruppe, sondern auch von einer Oxydation herrührt. Acetylen konnte nicht nachgewiesen werden. Im Anfang der Elektrolyse tritt Geruch nach Acetophenon auf, das wahrscheinlich aus Phenylacetylen durch Wasseranlagerung entsteht. Die Abscheidung erkennbarer Mengen gelang nicht. Die Phenylpropionsäure ist sehr beständig gegen Elektrolyse und nähert sich in dieser Beziehung der Benzoesäure. Hier konnte die B. brauner, wahrscheinlich humoser Prodd. beobachtet werden. (Gazz. chim. ital. 46. I. 49—59. 18/1. 1916. [10/11. 1915.] Padua. Inst. f. allg. Chemie d. Univ.)

POSNER.

C. Paal, *Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XV. Die Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von kolloidalem Platin, Iridium und Osmium*. (Vgl. hierzu **HOFMANN**, **SCHNEIDER**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1592; C. 1915. II. 1088.) Bei *Einw. von* nach dem **PAALSCHEN** Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 126. 137; 40. 1392; C. 1904. I. 572; 1907. I. 1396) dargestellten *Hydrosolen des Platins, Iridiums und Osmiums auf Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff* konnte bei allen Verss. B. von Kohlendioxyd nachgewiesen werden, während mit Platinschwarz ein negatives Resultat erhalten wurde. Vf. erörtert die Möglichkeit, daß für die Überführung des CO in CO_2 in Ggw. von Platin die von **WIELAND** für das Palladium gegebene Erklärung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 679; C. 1912. I. 1177) zutreffen kann; dagegen ist es im Falle des Iridiums und Osmiums, infolge der leichten Oxydierbarkeit dieser Metalle in kolloidalem Zustande durch gasförmigen Sauerstoff, wahrscheinlicher, daß die Oxydation des Kohlenoxyds durch unmittelbare Übertragung des vom Iridium, bezw. Osmiumhydrosol aufgenommenen gasförmigen Sauerstoffs auf das Kohlenoxyd zustande kommt. Infolge ihrer großen Oberflächenentw. übertreffen die untersuchten Hydrosole an Wirksamkeit erheblich

die von HOFMANN gebrauchten, durch Reduktion mit Ameisensäure hergestellten, feinverteilten Metalle der Platingruppe.

Oxydation des Kohlenoxyds in Ggw. von Platinschwarz und Platinhydrosol. (Mitarbeitet von J. Gerum.) Bei Ggw. von Platinschwarz, das durch Reduktion einer alkal. gemachten Platinchloridlsg. mit Hydrazinhydrat erhalten war, fand bei vierwöchentlicher Aufbewahrung bei Zimmertemp. keine B. von CO_2 aus CO und O_2 statt. Bei dem Vers. mit *Platinhydrosol* in der Gasbürette diente ein in W. leicht und vollständig l. Präparat von kolloidalem Platin, das in trockenem Zustande 20% Pt und 80% protalbinsaures Na als Schutzkolloid enthielt. Innerhalb 74 Stdn. wurden in der Hg als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette von 48 cem Kohlenoxyd, das mit 24 cem O_2 zusammengebracht war, 24,3 cem zu Kohlendioxyd oxydiert. Nebenher traten 6 cem O_2 anderweitig, vermutlich zur Oxydation metallischer Verunreinigungen des Hg, in Rk. — In einem Kontrollvers. wurde ermittelt, daß der Adsorptionskoeffizient des Kohlendioxyds in 1%ig. wss. Lsg. von protalbinsaurem Natrium (= 0,9339) fast identisch mit dem für reines W. (= 0,9333) ist.

Oxydation des Kohlenoxyds in Ggw. von Iridiumhydrosol. (Mitarbeitet von Ferd. Biehler.) Das als Katalysator verwendete, in W. leicht und vollständig zum Hydrosol l. Iridiumpräparat enthielt 29,84% Ir u. 70,16% protalbinsaures Na als Schutzkolloid. Das aus Ameisensäure und konz. H_2SO_4 hergestellte Kohlenoxyd hatte einen Reinheitsgrad von 98,4%. Bei dem Vers. in der Gasbürette, bei dem gleiche Volumina CO und O_2 zusammengemischt waren, ging das Anfangsvolumen der Mischung innerhalb 138 Stdn. von 45,3 cem auf 26,44 cem (0°, 760 mm) herunter; im ganzen waren 20 cem CO_2 entstanden; auch hier war mehr O_2 verbraucht, als der Menge des entstandenen CO_2 entspricht. Bei einem Vers. mit der Schüttelente, bei dem gleiche Volumina 98,1%ig. Kohlenoxyds und Sauerstoffs zusammengebracht wurden, bestanden von den nach 48-stdg. Schütteln verbleibenden 141,8 cem 48 cem aus CO_2 , 32 cem aus O_2 , 48,8 cem aus CO und 13 cem aus nicht absorbierbarem Gasrest. Zu den gefundenen 48 cem CO_2 sind 4 cem CO_2 hinzuzurechnen, die im Iridiumhydrosol gel. waren.

Oxydation des Kohlenoxyds in Ggw. von Osmiumhydrosol und Osmiumtetrahydroxydhydrosol. (Mitarbeitet von Christian Goes.) Für die Verss. dienten ein Präparat von kolloidalem Osmium und eines von kolloidalem Osmiumtetrahydroxyd, die protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthielten. Das Osmiumtetrahydroxydhydrosol wurde durch schwaches Erwärmen einer wss.-alkoh. Lsg. von Osmiumtetroxyd und protalbinsaurem Natrium gewonnen. Bei dem 2. Vers. mit Osmiumhydrosol, bei dem die Katalysatormenge doppelt so groß wie beim 1. war, und bei dem das Volumen des O_2 ungefähr das Doppelte von dem des CO betrug, verlief die Oxydation des Kohlenoxyds in dem sauerstoffreichen Gasgemisch viel langsamer und unvollständiger wie beim 1. Vers., bei dem ungefähr gleiche Volumina O_2 und CO angewandt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also von der Konzentration des Kohlenoxyds in höherem Maße abhängig wie von der des Sauerstoffs. Beim 1. Vers. mit Osmiumhydrosol, bei dem je 30 cem Kohlenoxyd und Sauerstoff und 0,045 g Os angewandt wurden, wurden in $4\frac{1}{2}$ Tagen 14,2 cem (19°, 722 mm) in Kohlendioxyd übergeführt. Beim 2. Vers., der mit einer Schüttelente ausgeführt wurde und derartig angeordnet war, daß der Sauerstoff stets in großem Überschuß zum Kohlenoxyd vorhanden war, wurden aus 70 cem CO und 140 cem O_2 während $7\frac{1}{2}$ Tagen 4,75 cem CO_2 gebildet. Beim Vers. mit Osmiumtetrahydroxydhydrosol, bei dem je 25 cem 98%ig. CO und O_2 bei Ggw. von 0,01 g $\text{Os}(\text{OH})_4$ zusammengebracht waren, trat innerhalb 7 Tage nur eine Volumverminderung von 3,1 cem ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 548—60. [28/1.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

FÜRSTER.

Ernesto Puxeddu, *Über die reduzierenden Eigenschaften des Phenylhydrazins*. Nach einer ausführlichen Übersicht über die bisher bekannten Umsetzungen, bei denen das *Phenylhydrazin* die Rolle eines Reduktionsmittels spielt, macht Vf. vorläufige Mitteilungen über eine noch nicht vollendete Unters. über den genannten Gegenstand. Bei der Reduktion von Disazoverbb. können je nach dem Verlauf der Reduktion entweder Diaminophenole oder Aminoxyazoverbb. entstehen. Es ergab sich, daß *Disazocarvacrol* von Phenylhydrazin vollständig, d. h. zu *Diaminocarvacrol* reduziert wird. Letzteres ist eine sehr unbeständige Verb., die durch Eisenchlorid zu *Oxythymochinon* oxydiert wird. Analog verhält sich *Disazothymol*. Andere Disazoverbb., deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist, geben dagegen anscheinend Aminoxyazoverbb. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Azoderivate von aromatischen Oxyaldehyden findet Reduktion der Azogruppe und gleichzeitig Kondensation mit der Aldehydgruppe statt. Aus *Benzolazosalicylaldehyd* entsteht z. B. mit Phenylhydrazin *Aminosalicylaldehydphenylhydrazon*. Bemerkenswert ist, daß nicht nur die freien Oxyazoverbb., sondern auch ihre Acetyl-derivate mit Hilfe von Phenylhydrazin reduziert werden können. Die genannten Acetyl-derivate liefern bei der Reduktion freie Aminophenole, müssen die Acetylgruppe also an Stickstoff gebunden enthalten. Vf. zählt dann noch eine Reihe von Vorzügen des Phenylhydrazins anderen Reduktionsmitteln gegenüber auf. (Gazz. chim. ital. 46. I. 62—70. 18/1. Cagliari. Inst. für allg. Chemie.) POSNER.

Ernesto Puxeddu, *Verhalten einiger Metalloxyde gegen Phenylhydrazin*. (Vorläufige Mitteilung.) Das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Quecksilberoxyd ist schon von FISCHER (LIEBIGS Ann. 199. 320) untersucht worden. Vf. hat diese Unters. wiederholt und auf andere Metalloxyde ausgedehnt. Phenylhydrazin reagiert mit den verschiedenen Quecksilberoxyden mit verschiedener Lebhaftigkeit; am heftigsten mit frisch gefälltem, gelbem, am wenigsten lebhaft mit kristallinischem roten Oxyd, doch sind diese Unterschiede nur auf die Feinheit der Verteilung zurückzuführen. Von den Bleioxyden reagiert rotes Pb_3O_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber schwarzes PbO_2 . Die Rk. zwischen Phenylhydrazin und PbO_2 ist je nach der Temperatur verschieden.

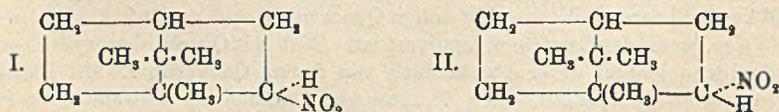
Phenylhydrazin reagiert mit frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd ohne Lösungsmittel lebhaft unter Abscheidung von Quecksilbertropfen. In ätherischer Lsg. scheidet sich das freie Quecksilber in feinsten Verteilung als blaugraues Pulver ab. Die äther. Lsg. enthält *Quecksilberdiphenyl*. Fast weiße, prismatische Nadeln, F. 120 bis 123°. Mit älterem gelben Quecksilberoxyd verläuft die Rk. weniger lebhaft. In Lösungsmitteln entsteht hier eine in perlmutterglänzenden Schuppen vom F. ca. 250° krystallisierende Verb. Mit rotem Quecksilberoxyd verläuft die Rk. in ähnlicher Weise, wenn das Oxyd fein gepulvert ist. Auch mit Quecksilberoxydul reagiert Phenylhydrazin lebhaft unter Abscheidung von freiem Quecksilber. Mit Bleisuperoxyd reagiert Phenylhydrazin unter 17° unter Abscheidung von schwammigem Pb_2O_3 ; bei ca. 60° unter Abscheidung von Bleiglätte; bei höherer Temperatur entstehen nachweisbare Mengen von metallischem Blei. Mit Mennige reagiert Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen entsteht Pb_2O . (Gaz. chim. ital. 46. I. 71—76. 18/1. Cagliari. Inst. für allgemeine Chemie.) POSNER.

J. Aloy und Ch. Rabaut, *Verseifung der benzylierten Cyanhydrine durch Essigsäure in Gegenwart von Metallsalzen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1547; C. 1913. II. 239.) Die Cyanhydrine des Benzaldehyds, p-Oxybenzaldehyds und Anisaldehyds lassen sich durch Essigsäure in Ggw. von Zn glatt zu den entsprechenden Amidn verseifen. *Amid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Krystalle, F. 155°, unl. in W., l. in A. und Chlf., wl. in Ä. Das Zn kann auch

durch ZnO oder Zinkacetat ersetzt werden; die Verwendung einer größeren Menge von ZnO (auf 4 g Cyanhydrin 1 g ZnO) ist zu empfehlen, in Ggw. einer geringen Menge ZnO muß bedeutend länger erhitzt werden. Die Ausbeute übersteigt in der Regel 50%. — Die Verseifung der Cyanhydrine durch Essigsäure gelingt auch in Ggw. der Oxyde des Hg, Ag, Ni, Co und Cu, nicht aber in Ggw. der Oxyde des Cd, Pb, Al, Fe, Cr, Th, der Alkalien und Erdalkalien. Manganoxyd begünstigt die Rk. nur wenig. Bei den positiv wirkenden Metallen können auch andere Salze, z. B. ZnSO₄ und CuSO₄, verwendet werden; CoCl₂ ist jedoch ohne Wrkg. Essigsäure allein führt in keinem Falle zum Ziel. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 44—46. Febr.) DÜSTERSBEHN.

S. Nametkin, *Über bicyclische Kohlenwasserstoffe von gesättigtem Charakter*. Vf. untersuchte das Verhalten von *Camphan*, *Camphenilan* u. *Isocamphan* gegen verd. HNO₃. Sie werden erst bei hoher Temp., bei ca. 140°, durch verd. HNO₃ nitriert. Die N-haltigen Hauptreaktionsprodd. bestehen aus sek. Nitroverb. Tertiäre Nitroverbl. wurden nicht erhalten (vgl. KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 932; C. 1903. I. 512). Auch Isocamphan, das ein typisches tertiäres C-Atom enthält, liefert keine tertiäre Nitroverb.; statt dieser wurde hier die B. von *Camphenilnitrit* festgestellt. HNO₃ wirkt im Falle der bicyclischen KW-stoffe gleichzeitig auf beide Ringe ein, unter B. von isomeren Nitroverb. Die bicyclischen KW-stoffe zeigen ferner die Fähigkeit, Nitroverb. in zwei verschiedenen Modifikationen zu liefern, die als Stereoisomere zu betrachten sind. Bei der Oxydation mit KMnO₄ liefern nämlich beide Modifikationen das gleiche Keton. Die N-freien Reaktionsprodd. (mit HNO₃) bestehen vorwiegend aus den entsprechenden Ketonen. Diese sind mit den durch Oxydation mit KMnO₄ aus den Nitroverb. erhaltenen Ketonen identisch. Zusammenfassend wurden also außer den Nitroverb. drei neue bicyclische Ketone, und zwar *β-Isocamphenilon* und 2 *Isocamphone* erhalten; außerdem wurde *Apofenchocamphersäure* (das Isomere der Apocamphersäure) und *Isocamphocamphersäure* erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 405—9. 10/4. 1915. Organ.-chem. Lab. Höhere Frauenkurse. Moskau.) SCHÖNFELD.

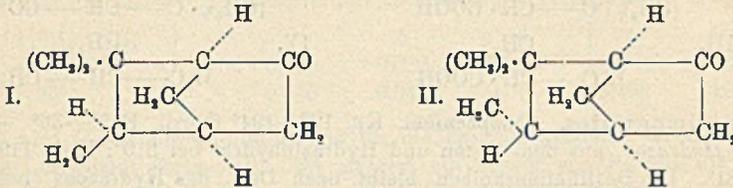
S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Camphan*. (Unter Mitwirkung von M. Dobrowolskaja und M. Oparina.) Bei der Einw. von verd. HNO₃ auf *Camphan* (vgl. KONOWALOW, KIKINA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 935; C. 1903. I. 512 und vorst. Ref.) bilden sich zwei stereoisomere Nitroverb. *α-* und *α'-Nitrocamphan* (I. und II.) neben *i-Camphersäure*. *Camphan* wurde nach



KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 586; C. 1911. II. 363) dargestellt. Es wurde während 30 Stdn. mit HNO₃ (1,075) auf 145—150° erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde mit PAe. behandelt; die PAe.-Lsg. wurde mit Alkali und mit Na-Alkoholat bearbeitet. Aus der wss.-alkoh. Lsg. wurde *α-Nitrocamphan*, F. 128 bis 130°, isoliert. Aus der wss.-alkoh. Lsg. hat sich *α'-Nitrocamphan*, F. 146—147°, abgeschieden. Beide Nitroverb. stellen campherartige Substanzen dar, nicht flüchtig bei Zimmertemp., riechen schwach campherartig; zeigen die LIEBERMANNsche Rk. und die Rk. von W. MEYER auf sek. Nitroverb. Bei der Oxydation mit alkal. KMnO₄ liefern beide Nitroverb. *i-Campher*. — *Semicarbazon*, F. 232—233° unter Zers. Das Reaktionsprod. aus Camphan u. HNO₃ enthält eine bedeutende Menge

i-Camphersäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 409—13. 10/4. 1915. Organ.-chem. Lab. Höhere Frauenkurse. Moskau.) SCHÖNFELD.

S. Nametkin und L. Abakumowskaja, *Über Isocamphan und Isocamphan-derivate* (vgl. vorst. Ref.). Bei Einw. von verd. HNO_3 auf *Isocamphan* bildet sich eine sekundäre Nitroverb., die noch nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte u. wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren darstellt. — *Isocamphocamphersäure* bildet sich bei der Rk. nicht. Bei der Oxydation der Nitroverb. mit alkal. KMnO_4 entstehen zwei *Ketone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Die vom *Isocamphan* sich ableitenden Ketone schlägt Vf. vor, als *Isocamphon* zu bezeichnen. Die erhaltenen Ketone sind wahrscheinlich als β - und β' -*Isocamphon* (I. und II.) aufzufassen.

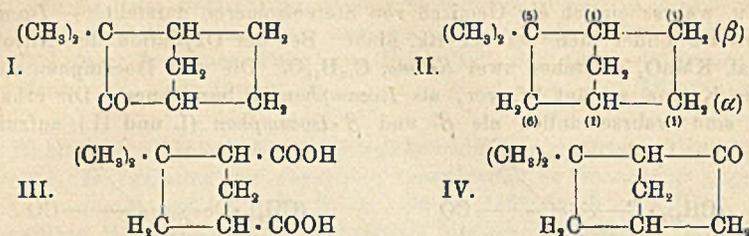


Bei der Nitrierung von *Isocamphan* bildet sich ferner *Camphenilnitrit* oder ω -*Nitrocamphen* (LIPP, LIEBIGS Ann. 399. 241; C. 1913. II. 1973).

Experimentelles. *Isocamphan* wurde durch Reduktion von *Camphen* nach SABATIER hergestellt; Kp. 165,5—165,7°; F. 60—61°. Die Verb. wurde mit HNO_3 (1,075) während 14 Stdn. auf 140—145° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. wurden folgende Verb. isoliert: *Sekundäre Nitroverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; Kp.₂₃ 147—149°; Kp.₁₅ 125—126°; gelbliche, krystallinische M.; F. 48—49°; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. und die Rk. von MEYER auf sekundäre Nitroverb.; in ganz reinem Zustande wurde die Verb. nicht erhalten. — Bei der Oxydation der sekundären Nitroverb. mit alkal. KMnO_4 entstehen zwei isomere *Isocamphone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. — β -*Isocamphon*, weiche, krystallinische M., F. 91—92°. — *Semicarbazon*, F. 196—197°. — β' -*Isocamphon*, F. 63—64°; Kp.₇₅₇ 217—218°. — *Semicarbazon*, F. 195°. — *Isocamphocamphersäure* (1,2,2-*Trimethylcyclopentan-3,5-dicarbonensäure*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, erhalten durch Oxydation von *Isocamphon* mit 2%ig. alkal. KMnO_4 bei 70°; monokline Krystalle; sintert bei 176°; F. 178—180°. Die S. ist mit *Camphersäure* isomer u. stellt wahrscheinlich ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Modifikation dar; unl. in Pae.; swl. in Bzl. und Chlf.; ll. in Ä.; zll. in h. W. — Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze*, das *Mg-* und *Hg-Salz* der *Isocamphocamphersäure* und der *Camphersäure* sind ll. in W. Die *Cr-* und *Ferrisalze*, die *Pb-* und *Sn-Salze* beider SS. sind wl. in W. Das *Ag-Salz* der *Isocamphocamphersäure* ist weniger gut l. in W., als das *Ag-Salz* der *Camphersäure*. Das *Zn-Salz* der *Isosäure* ist dagegen leichter l., als das *Zn-Salz* der *Camphersäure* (die Löslichkeit des Salzes nimmt mit steigender Temp. ab). — *Camphenilnitrit* (ω -*Nitrocamphen*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_2$, wurde aus dem Reaktionsprod. durch fraktionierte Dest. isoliert; F. 63,5—64° (aus CH_3OH); schwach gelb; wird durch konz. SS. in der Wärme kirschrot gefärbt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 414 bis 424. 10/4. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

S. Nametkin und A. Chuchrikowa, *Camphenilan und Camphenilanderivate*. *Camphenilan* (II.) wurde aus *Camphenilon* (I.) nach KISHNER dargestellt und das Verhalten des KW-stoffs gegen verd. HNO_3 untersucht (vgl. vorst. Ref.). Die Reaktionsprodd. bestehen hauptsächlich aus einer Nitroverb., einem Keton und einem Isomeren der *Apocamphersäure*, der *Apofenchocamphersäure* (III.); sie ist mit 1,1-*Dimethylcyclopentan-2,4-dicarbonensäure* identisch. (1,3,3-*Trimethylcyclopentan-1,4-*

dicarbonsäure wird *Fenchocampfersäure* genannt; ASKAN und SANDELIN bezeichnen sie als *Isofenchocampfersäure*; die Bezeichnung „Iso“ ist überflüssig, da man die S. durch Einw. von HNO_3 auf *Fenchan* darstellen kann.) Das bei der Einw. von HNO_3 gebildete Keton ist mit β -*Isocamphenilon* (IV.), die sek. Nitroverb. mit β -*Nitrocamphenilan* identisch. Die Rk. verläuft zum Teil in einer anderen Richtung unter B. von *Camphenilon* und *6-Nitrocamphenilan*.



Experimentelles. *Camphenilon*, Kp. 192—194° (korr.), F. 35—36°. — *Camphenilon-Hydrason*, aus dem Keton und Hydrazinhydrat bei 210°; Kp.₁₇ 119—120°, F. 29—31°. Im Destillationskolben bleibt nach Dest. des Hydrazons eine kleine Menge des *Camphenilon-Azins*, $\text{C}_9\text{H}_{14} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C}_9\text{H}_{14}$, zurück; Krystalle, unl. in W.; ll. in Ä. und Bzl. in h. A. und CH_3OH ; swl. in PAe; F. 148,5° (aus A.). — *Camphenilan*, C_9H_{16} (II.), erhalten durch Zers. des Hydrazons im Ag-Kolben nach der Methode von KISHNER; Kp.₇₅₈ 142,5°, F. 15—16°; zeigt schwachen Camphergeruch, reagiert nicht merklich mit KMnO_4 und rauchender HNO_3 ; D_{20}^{20} 0,8547; $n_D^{20} = 1,4555$; Mol.-Refr. 39,40 (ber. 39,36). — *Camphenilan* wurde bei 140—145° mit HNO_3 (1,075) während 16 Stdn. erhitzt. Aus der alkal. Lsg. des Reaktionsprod. wurde β -*Nitrocamphenilan*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$, und nach Einleiten von CO_2 *6-Nitrocamphenilan* abgeschieden. — β -*Nitrocamphenilan*, Krystalle; Kp.₃₀ 124,5—125°; F. 18—20°; $n_D^{20} = 1,4935$; D_{20}^{20} 1,0770; Molekularrefraktion 44,85 (ber. 44,99); zeigt die LIEBERMANNSCHE Reaktion und die Reaktion von MEYER auf sekundäre Nitroverbindungen. — *6-Nitrocamphenilan*, F. 89—91°; liefert mit KMnO_4 *Camphenilon*. — β -*Camphenilamin*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NH}_2$, erhalten durch Reduktion von β -*Camphenilan* mit $\text{Sn} + \text{HCl}$; Kp.₇₆₀ 189—189,5°; F. 10—14°; D_{20}^{20} 0,9278; $n_D^{20} = 1,4822$; Molekularrefraktion 42,70 (berechnet 42,81). — *Benzoylderivat*, zeigt keinen konstanten F. (F. nach einmaliger Krystallisation aus 75%ig. CH_3OH 133—136°, nach zweimaliger Krystallisation 138—140°, nach dreimaliger Krystallisation 141—143°); das Amin ist also keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von Stereoisomeren. — β -*Isocamphenilon*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1420; C. 1914. I. 757); die Verb. kann dargestellt werden durch Oxydation von β -*Nitrocamphenilan* mit alkal. KMnO_4 in der Kälte. F. 63—65°; flüchtig, riecht campherartig; ll. in organischen Lösungsmitteln; l. in W. — *Semicarbazon*, F. 192—193°; zll. in CH_3OH . — Bei der Oxydation des Ketons bei 60—70° mit alkal. KMnO_4 bildet sich *Apofenchocampfersäure*; die S. entsteht ferner bei Einw. von HNO_3 auf *Camphenilan*; F. 144,5—145° (aus W.); in ihrem Verhalten erinnert sie an *Isocampfersäure* (vgl. vorat. Ref.); unl. in PAe.; swl. in Bzl. und Chlf.; ll. in Ä. und h. W.; 100 ccm der bei 19° gesättigten wss. Lsg. enthalten 0,72 g S.; monokline Krystalle. — Die Alkali- und Erdalkalisalze, das Mn- und Hg-Salz sind ll. in W., Fe-, Cr-, Ag-, Cu-Salze wl. — Pb-Salz, l., namentlich in h. W. — Zn-Salz, l. in k. W., unl. in h. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 425—34. 10/4. 1915. Organ.-chem. Lab. Höhere Frauenkurse. Moskau.) SCHÖNFELD.

Siegfried Hilpert, Über die Löslichkeit von Naphthalin in Ammoniak, eine gelegentliche Ursache für Naphthalinverstopfungen. Die Beobachtung, daß in dem

Ammoniakwasser der Kokereien Naphthalin gelöst ist, veranlaßte den Vf., die *Löslichkeit des Naphthalins in Ammoniak* in ihrer Abhängigkeit von Temp. und Ammoniakgehalt, sowie das Verhalten des Naphthalins bei der Dest. der ammoniakalischen Lsgg. zu untersuchen. Es zeigte sich, daß der KW-stoff entgegen den Literaturangaben in W. nicht ganz unl. ist, und sich beim Erhitzen einer solchen Lsg. im Dampf sehr stark anreichert. Die in der Literatur vorhandene Angabe, daß Naphthalin in fl. NH_3 nur sehr wenig l. ist, hat sich als unzutreffend erwiesen. Die *Bestimmung des Naphthalins als Pikrat* wird wesentlich vereinfacht. Zur Löslichkeitsbest. wird Naphthalin mit W., wss. Ammoniak verschiedener Konzentration und fl. Ammoniak bei der gewünschten Versuchstemp. behandelt und in der abfiltrierten Lsg. der Naphthalin Gehalt ermittelt. Die folgende Tabelle gibt die in 1000 g Lösungsmittel enthaltenen g Naphthalin:

in %ig. NH_3	0	5	10	25	100
bei 0°	0,019	0,030	0,042	0,064	33
„ 25°	0,030	0,044	0,074	0,162	120.

Es wird ferner der Einfluß einiger für die Technik typischer Verunreinigungen auf die Löslichkeit festgestellt. So steigert ein Zusatz von Pyridin die Löslichkeit; in Ggw. von 2% Pyridin steigt sie bei 0° auf 0,082, bei 25° auf 0,245. Phenol ist dagegen wirkungslos. Man kann annehmen, daß die in einem einigermaßen reinen Ammoniak vorhandenen organischen Verunreinigungen die Löslichkeit des KW-stoffes wenig ändern. Das Umgekehrte ist der Fall, wenn das Ammoniak an CO_2 oder H_2S gebunden ist. Beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von Naphthalin in 25%ig. NH_3 scheidet sich dieses größtenteils ab. Eine mit CO_2 gesättigte, 4%ig. Ammoniaklsg. löst etwa die gleiche Menge Naphthalin wie W. selbst. — *Acenaphthen* und *Inden* sind gleichfalls in NH_3 löslich, und zwar beträgt die Löslichkeit für ersteres bei 25° 0,07 g im kg (25%ig. NH_3). — Um das *Verhalten des Naphthalins bei der Dest. der ammoniakalischen Lsgg.* festzustellen, wird in einer Reihe von Verss. das Mengenverhältnis von Naphthalin und NH_3 beim Destillieren bestimmt und die Ausscheidungstemp. des Naphthalins bei verschiedenen Temp. beobachtet. Es hat sich gezeigt, daß das beim Destillieren eines naphthalinhaltigen Ammoniaks entweichende Gas ein anderes Verhältnis von Naphthalin zu Ammoniak als die Lsg. aufweist. Es ist um so reicher an Naphthalin, je höher die Temp. ist, bei der es abgetrieben wird. Dagegen ist die Beimischung niedriger, als sie der Partialdruck des Naphthalins bei der Destillationstemp. erfordert. Im allgemeinen empfiehlt es sich für die Technik, die Temp. der Rohrleitungen nicht unter 30° sinken zu lassen oder zur Entfernung des Naphthalins einen gekühlten Raum einzuschalten. Bei Ggw. von Pyridin tritt eine Erniedrigung der Ausscheidungstemp. ein, da das wss. Kondensat mehr Naphthalin zu lösen vermag.

Zur *Bestimmung des Naphthalins als Pikrat* wird der KW-stoff (bis 0,2 g) in 30 ccm Ä. gelöst und zu 50 ccm einer titrierten etwa $\frac{1}{30}$ -n. Pikrinsäurelsg. hinzugegeben. Nach dem Durchschütteln der Lsgg. entfernt man den Ä. durch Evakuieren und gelegentliches Anwärmen auf etwa 30°. Zur vollständigen Abscheidung des Pikrats läßt man 2 Stdn. bei Zimmertemp. oder etwa 10 Min. auf Eis stehen und saugt den Nd. ab. Man wäscht mit 5 ccm Eiswasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit Lackmus als Indicator zurück. Die Best. erfordert etwa $\frac{1}{2}$ Stde. und liefert bei 0,2 g nicht übersteigenden Naphthalinmengen befriedigende Resultate. Zur Isolierung des Naphthalins aus dem Ammoniak wird dieses in einer Kältemischung zunächst mit 5-n., dann mit 15-n. H_2SO_4 neutralisiert, der KW-stoff mit Wasserdampf übergetrieben, mit Ä. aufgenommen und nach obigem Verf. als Pikrat bestimmt. Das oben angegebene Auswaschen mit Eiswasser ist in der starken Zersetzlichkeit des Pikrats begründet. Die Literaturangabe, daß das Pikrat

— Oxim (III.). Krystalle aus A., F. 93—94°. — Beim Eintragen von PCl_5 in eine Benzollsg. von Piperonylacetoxim erhält man das *Methylamid der Piperonylessigsäure*, das *Acetylderivat des Homopiperonylamins* und das salzsaure *Methylnorhydrastinin*. Gibt man nach beendigter Rk. zu der Benzollsg. Eis und schüttelt, bis zwei klare Schichten entstanden sind, so geht das letztgenannte Salz in die wss. Lsg., während die beiden erstgenannten Verb. in Bzl. gelöst bleiben und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. getrennt werden können. — *Methylamid der Piperonylessigsäure*. Nadeln aus Ä.; F. 134°; zerfällt beim Erhitzen mit NaOH auf 100° in Methylamin u. Piperonylessigsäure. — *Acetylderivat des Homopiperonylamins*. Krystalle aus PAe., F. 101°; gibt beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr Essigsäure und Homopiperonylamin. — Die Umlagerung des Piperonylacetoxims verläuft mit anderen Reagenzien, z. B. Thionylchlorid, konz. HCl , nicht wesentlich anders als mit PCl_5 , gibt aber eher zur B. von harzigen Prodd. Veranlassung. — *6,7-Methylenedioxy-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin*, *Methylnorhydrastinin* (II.; vgl. DRP. 235358; C. 1911. II. 171). Aus Piperonylacetoxim in sd. Toluol mittels P_2O_5 . Nadeln aus Lg., F. 92°; gibt mit SS. farblose, blau fluorescierende Lsgg. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Prismen aus absol. A., F. 242°. — *Perchlorat*. Nadeln; wl. in k. W. — *Sulfat*. Krystalle. — *6,7-Dimethoxy-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin* (IV.). Aus dem 3,4-Dimethoxybenzylacetoxim in sd. Toluol mittels P_2O_5 . Nadeln aus Lg., F. 108°. — *HCl-Salz*, F. 200°; ll. in absol. A. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus A., verkohlt bei 205°. Die wss. u. alkob. Lsgg. der Salze fluorescieren blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 675—83. 8/4. [22/1.] Genf. Univ.-Lab. für organ. Chemie.) SCHMIDT.

Max Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. V. Einwirkung des Phenylisocyanats: Phenylhomologe des Eserins und Geneserins*. (Forts. von S. 710.) Aus gleichen Mol. Eserolin, gel. in Ä., und Phenylisocyanat, gel. in Bzl., entsteht in Ggw. einer geringen Menge von Na Pheneserin, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$, farblose Prismen aus absol. A. + PAe., F. 150°, unl. in W., ll. in Ä. und Bzl., zl. in absol. A., wl. in PAe., reagiert Lackmus gegenüber weniger stark alkal. als Eserin, $[\alpha]_D = -80^\circ$ (in absol. A.), unl. in k. Alkalien, wird durch sd. Natronlauge oder Barytwasser in Eserolin, CO_2 und Anilin zerlegt. Die Salze des Pheneserins krystallisieren schwer. Jodmethylat, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{J}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus h. W., F. 198°, $[\alpha]_D = -92^\circ 8'$ (in A.). — Wird Eserolin mit überschüssigem Phenylisocyanat in Benzollsg. 4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht *Dipheneserin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{NC}_{15}\text{H}_{16}\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln aus A., F. 184°, unl. in W., swl. in Ä. und Bzl., zl. in h. A., l. in Chlf., unl. in verd. SS., l. in konz. SS. ohne Zers., reagiert Lackmus gegenüber neutral, $[\alpha]_D = -244^\circ$ (in Chlf.), unl. in k. Alkalilauge, wird durch dieselbe aber allmählich gerötet. Spaltet sich unter dem Einfluß sd. Alkalilauge in Eserolin, Anilin und CO_2 . Das gleiche Dipheneserin bildet sich auch aus Pheneserin und Phenylisocyanat.

In Ggw. von absol. Ä. reagieren Eserolin und Phenylisocyanat aufeinander unter B. eines Additionsprod., des *Eserolinisocyanophenylats*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CNO}$, weiße, am Papier u. Glas haftende Krystalle, F. 110—115°, unl. in W. u. Natronlauge, gehen in Berührung mit der Mutterlauge in ein Öl über, welches wieder in Lsg. geht. In Ggw. von etwas Ä. wird die Verb. durch Natronlauge in ihre Komponenten zerlegt, wobei das Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff übergeht. Beim Erhitzen mit Bzl. liefert das Eserolinisocyanophenylat im Gegensatz zum Eserolinisocyanomethylat in der Hauptsache Dipheneserin neben Pheneserin und etwas Eserolin, aber kein dem Eserolin analoges Prod. Das gleiche Reaktionsgemisch erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Eserolin u. Phenylisocyanat in Benzollsg.

Geneserolin bildet mit der äquimolekularen Menge von Phenylisocyanat oder einem Überschuß desselben in Ggw. einer geringen Menge von Na *Phengeneserin*, $C_{10}H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_{11}H_{11}ON_2$. Krystalle, F. 164°, $[\alpha]_D = -125,5^\circ$ (in Chlf.), l. in A. und Chlf., l. in konz. SS., wl. in verd. SS., unl. in k. Alkalilauge, reagiert Lackmus gegenüber nahezu neutral, wird durch h. Alkalilauge in Geneserolin, CO_2 und Anilin zerlegt. Pikrat, F. 172°. Das gleiche Phengeneserin entsteht beim Erhitzen von Geneserolin mit überschüssigem Phenylisocyanat bei Abwesenheit von Na. Durch Zn u. Essigsäure wird das Phengeneserin zu Phenesperin reduziert. In der Kälte reagiert das Geneserolin in äth. Lsg. nicht mit Phenylisocyanat.

Eserin reagiert mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat in äth. Lsg. in der Kälte unter B. eines in SS. nur teilweise l. Öles. Beim Erhitzen der beiden Körper in Benzollsg. in Ggw. einer geringen Menge Na im Rohr auf 100° tritt B. von Phenesperin, vermutlich unter vorausgegangener teilweiser Abspaltung von Eserolin, ein. Wird Eserin mit 2 Mol. Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel in Ggw. einer geringen Menge von Na-Acetat im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht ein amorphes *Additionsprod.*, $C_{18}H_{21}O_2N_3 \cdot 2C_6H_5CNO$, von neutraler Rk., erweicht bei 100°, $[\alpha]_D = -220^\circ$ (1 g gel. in 20 ccm Bzl.), unl. in verd. SS. und k. verd. Alkalien, wird durch h. Natronlauge in Methylamin, Eserolin, CO_2 und Diphenylharnstoff zerlegt. — *Eserethol* kondensiert sich mit Phenylisocyanat in Ggw. von Na-Acetat zu einem amorphen Prod. — *Geneserin* und *Geneserethol* reagieren nicht mit Phenylisocyanat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 46—59. Februar 1916. [14/12. 1915].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

J. Bodnár, *Über die Zymase und Carboxylase der Kartoffel und Zuckerrübe*. Wenn auch anerkannt ist, daß die anaerobe Atmung der Pflanzenzellen unter B. von A. verläuft, mithin einer Zymase zugeschrieben werden kann, so ist doch die Natur der von STOKLASA (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 122; C. 1907. I. 1750) isolierten Zymasepräparate vielfach bestritten und ihre Wrkg. auf Ggw. von Bakterien zurückgeführt worden. Vf. prüfte deshalb die Wrkg. solcher aus Kartoffeln und Zuckerrüben hergestellter Präparate in einem besonderen App., der durch ein seitlich in den unteren Teil des Kolbens eingeführtes Rohr mit einem Zweiweg- u. einem Dreiweghahn gestattet, jederzeit Proben der Gärflüssigkeit zur Prüfung auf Bakterien zu entnehmen. Ferner untersuchte er die Präparate bzgl. ihres Verhaltens gegen Brenztraubensäure, auf Carboxylase. Die Ergebnisse STOKLASAs wurden bei Verwendung durchaus gesunder Pflanzenteile bestätigt. Die in einzelnen Fällen vorgefundenen Bakterien besaßen nicht die Fähigkeit, Traubenzucker in der für alkoh. Gärung charakteristischen Weise zu zersetzen. — Das Rohenzym von an Ringkrankheit leidenden Kartoffelknollen, das Bodenbakterien in Form von Sporen enthält, bildet aus Glucose keinen A. oder nur Spuren davon, dagegen größere Mengen Essigsäure. — Mit dem aus schwanzfaulen Zuckerrübenwurzeln gewonnenen Rohenzym entstandenes A. und CO_2 in viel kleinerem Verhältnis als bei der alkoh. Gärung; die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht aufgeklärt werden. — Ggw. der Carboxylase wurde in der Zymase aus Kartoffeln und Rüben nachgewiesen. Sie zeigte bei längerer Aufbewahrung u. gegen verschiedene Antiseptica größere Widerstandsfähigkeit als die eigentliche Zymase, entsprechend den Befunden NEUBERGS bei den Hefeenzymen. (Biochem. Ztschr. 73. 193—210. 24/3. 1916. [22/11. 1915.] Budapest. Chem. Lab. des Kgl. ung. pflanzenphysiolog. u. phytopatholog. Inst.) SPIEGEL.

Raoul Lecoq, *Studie über den Ipecastrauch von Goa, Naregamia alata Wight et Arn. (Meliaceen)*. Bericht über die Geschichte, den äußeren und inneren Bau, die chemische Zus. und die Anwendung der genannten Pflanze. Eine erneute chemische Unters. ist nicht ausgeführt worden, vielmehr beschränkt sich Vf. auf die Wiedergabe der Ergebnisse der Arbeiten von R. HAUKE (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 38. 829; C. 1900. II. 1129) und D. HOOPER aus dem Jahre 1887. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 267—75. Sept.—Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Goris, *Rolle der Alkaloide bei den Pflanzen*. Vf. erörtert die 3 Hypothesen, nach welchen die Alkaloide zum Schutz der Pflanzen gegen Feinde des Tierreiches bestimmt sind, den Pflanzen als Nahrung dienen oder Abfallprodd. der Zelltätigkeit darstellen. Vf. ist geneigt, sich der letzteren Hypothese anzuschließen, aber mehr im Sinne der CLAUTRIANSchen Auffassung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 202—13. Juli—Aug. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Goris und Ch. Vischniac, *Über die Gegenwart von Morphin im frischen Mohnsaft*. Es besteht die Ansicht, daß das Alkaloid des frischen Mohnsaftes vom Morphin verschieden sei und erst infolge einer nachher eintretenden Gärung des Saftes in Morphin übergehe. Die von den Vff. an frischem Mohnsaft angestellten Verss. haben ergeben, daß der frische Saft von Papaver somniferum Morphin enthält, daß die spätere Gärung des Saftes die B. des Morphins in keiner Weise beeinflusst, und daß der Extrakt der grünen Mohnkapseln bereits eine geringe Menge von Morphin enthält. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 257—59. Sept.—Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Pigulewski, *Unterschiede in der Zusammensetzung des Öles bei verschiedenen Arten einer und derselben Familie*. Aus dem Vergleich der Jodzahlen der Öle verschiedener Pflanzenarten einer und derselben Familie (*Rosaceae, Papaveraceae, Ericaceae, Gramineae* usw.) ergibt sich folgendes: Das Vermögen der Pflanze, ein Öl von bestimmter Zus. zu bilden, hängt von den klimatischen u. vielleicht auch von Ernährungsverhältnissen ab. Kaltes Klima ruft das Bedürfnis hervor, im Samen ein stärker ungesättigtes, chemisch aktiveres Öl aufzuspeichern. Ändert sich die Pflanze morphologisch, so benutzt die Pflanze den physiologischen App. zur besseren Anpassung an die Umgebung. Damit erklären sich die Unterschiede in der Zus. des Öles bei Arten einer u. derselben Pflanze. In kaltem Klima wachsende Pflanzen produzieren ein Öl von höherer Jodzahl, also mit größerem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, als in warmen Ländern lebende Pflanzen. Kulturpflanzen, die unter günstigeren Verhältnissen aufwachsen, als wilde Pflanzen, verlieren die Fähigkeit, stärker ungesättigte Fettsäuren zu produzieren; die JZ. der Kulturarten ist deshalb kleiner, als die der wild wachsenden Pflanzen. Die Natur der im Öle enthaltenen SS. zeigt dagegen keine große Mannigfaltigkeit. Eine gewisse Analogie herrscht auch im Tierreiche. Das Fett der wilden Tiere zeigt eine höhere JZ., als das Fett der entsprechenden Haustiere:

	JZ.		JZ.
Kaninchenfett, wild	99,8	Katzenfett, Haustier	54,5
„ - Haustier	67,6	Gänsefett, wild	99,6
Schweinefett, wild	76,6	„ - Haustier	66,7
„ - Haustier	50—70	Entenfett, wild	84,6
Katzenfett, wild	57,8	„ - Haustier	58,5

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 393—405. 10/4. 1915.)

SCHÖNFELD.

Ed. Justin-Mueller, *Notiz über einen anormalen gelben Harnfarbstoff*. Der fragliche Harn stammte von einem an Lungenentzündung mit nachfolgender eiteriger

Brustfellentzündung erkrankten Soldaten. Der Harn zeigte schwach saure Rk., er enthielt 1,03 g Glucose, 0,35 g Eiweiß und beträchtliche Mengen von Urobilin und besaß eine rötlichgelbe Farbe, welche Filtrierpapier nicht färbte und keinen gefärbten Schaum lieferte. Auf Zusatz von Natronlauge oder NH_3 nahm der Harn eine intensive goldgelbe Farbe an, welche Filtrierpapier gelb färbte und einen gefärbten Schaum lieferte. Der nicht alkal. gemachte, mit Bleiessig gereinigte Harn verhielt sich wie der alkal. gemachte, der anormale gelbe Farbstoff wird also durch Bleiessig nicht gefällt. Weder das Chromogen, noch der gelbe Farbstoff selbst konnte ausgeschüttelt werden. Der Harn zeigte nicht die Eigenschaften eines ikterischen Harns. Der mit Bleiessig gereinigte Harn besaß ein Absorptionsband zwischen 135 und 160, während Urobilin in Chloroformlg. ein solches zwischen 120 und 140 zeigt. Der nicht gereinigte und der alkal. gemachte Harn zeigten kein Absorptionsspektrum. — Nach erfolgter Operation des Patienten enthielt dessen Harn den erwähnten gelben Farbstoff nicht mehr, auch fehlte Zucker, während Urobilin und eine geringe Menge von Eiweiß noch vorhanden waren. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 262—64. Sept.-Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Soulier, *Neues Verfahren zur Abscheidung der mikrobischen, histologischen und Hefenelemente der Flüssigkeiten und Exsudate des Organismus*. Das Verf. beruht auf der Fällbarkeit der Enzyme durch A. Jede Zelle, jedes pflanzliche Lebewesen, jede Mikrobe erzeugt Enzyme. Man versetzt 2—5 ccm der Fl. sogleich mit etwa dem dreifachen Volumen 95%ig. A., schüttelt um, verschließt das Röhrchen mit einem Wattebausch, läßt einige Stunden stehen, gießt die klare Fl. ab und zentrifugiert. Der Enzymniederschlag hat alle in der Fl. befindlichen Mikroben, histologischen Elemente, Krystalle und Hefen von niedergerissen. Die weitere Unters. des Nd. ist die übliche. Die Mikroben werden durch diese Behandlung weder getötet, noch in ihrer Form verändert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 197—200. Juli-August 1915.) DÜSTERBEHN.

M. Gonnermann, *Neues über Rüben- und Kartoffeltyrosinase*. (Vergl. Vf., PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 635; C. 1908. II. 647.) Vf. hat festgestellt, daß die *Kartoffeltyrosinase* sich dem Blute gegenüber als eine einheitliche Substanz darstellt und daher auch viel kräftiger als *Rüben*tyrosinase auf FeSO_4 und Brenzcatechin als Oxydase einwirkt; sie verhält sich gegen Blutkörperchen agglutinierend. Die *Rüben*tyrosinase wirkt bei gleichem Lösungsverhältnis schwächer auf FeSO_4 und Brenzcatechin, weil sie ein hämolysierendes Saponin angekettet enthält. Zum Schluß bespricht Vf. noch kurz die Arbeiten von BACH und von CHODAS und SCHWEITZER (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 327; C. 1915. II. 194), in denen auch der Ansicht des Vfs. über die Oxydation des Tyrosins durch die Tyrosinase (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 146) widersprochen wird. (Chem.-Ztg. 40. 127—28. 5/2. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiolog. Chemie.) RÜHLE.

H. Wintz, *Die Bedeutung der Nährhefe als Nahrungsmittel*. Im Gegensatz zu SCHRUMPF (s. S. 763) hält Vf. die Nährhefe für durchaus geeignet, als teilweiser Ersatz des Fleisches zu dienen. Mengen von ca. 20 g Hefe = 11 g Eiweiß wurden — meist als Suppenzusatz gegeben — gut vertragen. (Münch. med. Wchschr. 63. 455—56. 28/3. Erlangen. Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

H. Salomon, *Über den Einfluß der Hefe, speziell Nährhefe, auf die Harnsäureausscheidung*. (Vgl. SCHRUMPF, S. 763.) Bei Verabreichung von Hefebrot u. reiner Nährhefe wurde eine deutliche Erhöhung der Harnsäureabscheidung im Harn beobachtet. 10 g Nährhefe vermehren die Harnsäureausfuhr ebenso wie 100 g Fleisch.

Gichtiker oder Patienten mit Harnsäuresteinen sollen darum keine größeren Hefemengen genießen. Sie werden auch das normale Brot oder Kuchen vorteilhaft mit Hilfe von Backpulver statt mit Hefe hergestellt genießen. (Münch. med. Wchschr. 63. 454—55. 28/3. Wien.)
BORINSKI.

Richard Meißner, *Pharmakologische Versuche am überlebenden Darm*. Auf Grund früherer Verss. (Biochem. Ztschr. 54. 395; C. 1913. II. 1243) war Vf. der Behauptung von PAL, POPPER und FRANKL entgegengetreten, daß unter den Opiumalkaloiden die Vertreter der Phenanthrengruppe auf den isolierten Darm erregend, die Isochinolinderivate hemmend wirken. Da PAL und POPPER (Biochem. Ztschr. 57. 492; C. 1914. II. 1099) ihre Angabe demgegenüber aufrechterhielten, wurden die Verhältnisse nenerdings eingehend geprüft mit dem Ergebnis, daß Kodein in kleinen Mengen den Darm nicht beeinflußt, in größeren hemmt, Morphin in kleinen Mengen zuweilen anscheinend ein wenig erregt, in größeren aber stets hemmt, und daß die letzte Wrkg. nach Thebain stets eintritt. Die Wrkg. bleibt die gleiche, wenn nach einer neu angegebenen Versuchsanordnung die Substanzen mit der Innenseite des Darms in Berührung gebracht werden. — Es wurde eine Anzahl Verss. mit verschiedenen Pflanzenextrakten, teilweise auch mit daraus hergestellten wirksamen Substanzen am isolierten Darm angestellt bei nachfolgender Behandlung mit Pilocarpin, das nach HIRZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 318; C. 1914. I. 480) eine Lokalisation des Angriffspunktes erlaubt. Völliges Versagen der Pilocarpinwirkung ist nach Opiumalkaloiden nur zu beobachten, wenn bereits völlige Lähmung eingetreten und keinerlei rhythmische Bewegung mehr vorhanden ist. Von den übrigen Ergebnissen wird die völlige Übereinstimmung der Kurven von Condurangextrakt und Uzaron hervorgehoben, die beide verwandten Pflanzen (Asclepiadeen) entstammen. Von als Abführmittel verwendeten Drogen waren einige Extrakte indifferent oder schwach erregend, andere von gerade entgegengesetzter Wrkg. Auch aus einer Beobachtung nach Papaverinvergiftung geht hervor, daß die Beeinflussung des isolierten Darmes durch irgendein Mittel nicht immer mit dem Verhalten im lebenden Tier parallel geht. (Biochem. Ztschr. 73. 236—59. 24/3. 1916. [7/12. 1915.] Breslau. Pharmakolog. Inst. der Univ.)
SPIEGEL.

J. Voigt, *Die Verteilung und das Schicksal des kolloiden Silbers im Säugetierkörper*. IV. (III, Biochem. Ztschr. 68. 477; C. 1915. I. 756.) Die in den früheren Abhandlungen geschilderten Unterss. betrafen die Verhältnisse nach intravenöser Einverleibung eines geschützten Silberhydrosols. Da auch intramuskuläre und intraperitoneale Anwendung in Betracht kommen, so sind nunmehr auch die danach zu beobachtenden Erscheinungen nach den früher angegebenen Verf. untersucht worden. Infolge Unterbrechung durch den Krieg konnten für jede Anwendungsform nur zwei Tierversuche ausgeführt werden, so daß die Ergebnisse mit gewissen Vorbehalten geschildert werden. Als vorläufiges Gesamtergebnis aller bisherigen Verss. gibt Vf. folgende Sätze: Ein Schutz des Silberhydrosols gegen das Ausflocken im Organismus ist mit den bis jetzt zu Gebote stehenden Mitteln nicht zu erreichen. Sowohl nach intravenöser wie nach intramuskulärer oder intraperitonealer Injektion fällt das kolloide Ag sehr schnell aus. Während es in den beiden letzteren Fällen zunächst an der Injektionsstelle liegen bleibt, gelangt es, intravenös einverleibt, mit dem strömenden Blute nach den inneren Organen; dort lagert es sich ab, hauptsächlich in Leber, Milz und Knochenmark, und verschwindet aus dem Blute. Aus diesen Organen wird es, ebenso wie an den Injektionsstellen, anscheinend durch eine Zustandsänderung allmählich frei und lagert sich an anderen Punkten wieder ab; hieraus resultiert eine Veränderung der Verteilung. Manche Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, daß dafür verschiedene Wege und Möglich-

keiten in Frage kommen, wie z. B. das Auftreten von Ag im Blut beim Dauerversuch, nachdem es daraus vollständig verschwunden war, und die verschiedenen Arten der Ag-Ablagerungen in den Nieren. Die Ausscheidung des Ag scheint sehr langsam vor sich zu gehen oder ganz allmählich zu erfolgen, da innerhalb der ersten 8 Tage nach der ersten Injektion weder im Urin, noch im Kot analytisch nachweisbare Spuren von Ag auftraten. (Biochem. Ztschr. 73. 211—35. 24/3. 1916. [27/11. 1915.] Göttingen.) SPIEGEL.

G. Dorléans, *Beziehungen zwischen der Giftigkeit eines Arzneimittels und seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Fall des Äthylmorphinchlorhydrats)*. Früher hatte Vf. bereits beim Cocain und Theobromin erhebliche Unterschiede in der Giftigkeit bei einer Reihe von Präparaten festgestellt, die anscheinend völlig rein waren. So schwankte die toxische Dosis für Cocainchlorhydrat bei intravenöser Einführung (Kaninchen) von 8—24 mg, beim Theobromin von 15—37 cg pro kg Körpergewicht. Neuere Unterss. beim Äthylmorphinchlorhydrat zeigten das gleiche Bild. Hier schwankte die Giftigkeit bei anscheinend reinen Prodd. zwischen 33 und 61 mg pro kg Körpergewicht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 200—1. Juli-August 1915.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ströbel, *Über Händedesinfektion*. An Stelle der Gummihandschuhe wird die Verwendung eines unter dem Namen „Chirosoter“ im Handel befindlichen Präparates dringend empfohlen (Hersteller: KREWEL & Co, Cöln). Das Präparat ist eine gelbliche, nicht unangenehm riechende Fl. und besteht aus einer Lag. eines wachsartigen Körpers in Tetrachlorkohlenstoff. Mit Hilfe eines Zerstäubungsapp. auf die trockene Haut aufgetragen u. verrieben, bildet es einen kaum sichtbaren, wachsartigen Überzug auf der Hand, der das Gefühl nicht beeinträchtigt u. kein Spannungsgefühl hervorruft. Die Ergebnisse bei aseptischen Operationen waren dieselben wie bei Verwendung von Gummihandschuhen. (Münch. med. Wchschr. 63. 445—46. 21/3.) BORINSKI.

A. Sartory, *Vergiftungen durch Entoloma lividum Fr.* Es wird über eine Anzahl von meist nicht tödlich verlaufenen Vergiftungsfällen berichtet, welche durch den Genuß des Pilzes Entoloma lividum hervorgerufen worden waren. Das Gift ist in der Hauptmenge im fleischigen Teil des Hutes enthalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 68—70. März-April 1915.) DÜSTERBEHN.

George M. Rommel und Edward B. Vedder, (Vorläufige Mitteilung.) *Beriberi und Baumwollsaatvergiftung von Schweinen*. Letztere ist wahrscheinlich, wie ersteres beim Menschen, eine Krankheit, die infolge ungenügender Ernährung infolge Fehlens gewisser Nährstoffe auftritt u. neben anderen Erscheinungen starke nervöse Störungen erzeugt. Vielleicht sind beide Krankheiten identisch. An Schweinen tritt die Krankheit nur auf, wenn Baumwollsaatmehl mit verfüttert wird. Meist wird es mit Mais zusammen gegeben, der bekannt dafür ist, daß er nicht allein den Tieren verfüttert werden darf, sondern daß andere Futtermittel — wie Magermilch — ergänzend hinzutreten müssen. Wird als solches Baumwollsaatmehl gewählt, so treten zwei Futtermittel zusammen, die beide unzureichend sind. Dies wird vorderhand als Erklärung für das Auftreten der Krankheit angeführt. Weitere Unterss. sind im Gange. (Journ. of Agric. Research 5. 489—93. 13/12. 1915.) RÜHLE.

S. Henry Ayers, *Der gegenwärtige Stand des Pasteurisierens von Milch*. Vf. bespricht zusammenfassend die hier einschlägigen Fragen, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in den Vereinigten Staaten, zum Zwecke der Belehrung für Personen, die mit dem Pasteurisieren von Milch in irgend einer Beziehung stehen (vgl. auch AYERS u. JOHNSON jr., S. 431). (U. S. Dep. of Agriculture. Bulletin Nr. 342. 1—16. 8/1. Bureau of Animal Industry. Washington D. C.)
RÜHLE.

F. Reiß, *Zur Physiologie der Milchsäuregärung reiner und gewässerter Milch*. Es konnte festgestellt werden, daß die Milchsäuregärung durch Wasserzusatz nur in den ersten Stunden nach der Wässerung verzögert wird durch Abstumpfung der Acidität durch Lsg. von Ca-Phosphat und durch Ca- u. Mg-Dicarbonat, wenn Leitungs- oder Brunnenwasser benutzt wurde. Nachher verläuft die Säuerung mit um so größerer Geschwindigkeit, derart, daß unter sonst gleichen Verhältnissen der Zeitpunkt des Brechens beim Kochen und der Gerinnung in der Kälte in der gleichen Zeitspanne erreicht wird wie von der gleichen ungewässerten Milch. Werden die analytisch gefundenen Säuregrade der gewässerten Milch auf reine Milch umgerechnet, so ergibt sich, daß diese umgerechneten Säuregrade mit den analytischen Säuregraden der reinen Milch in dem Zeitpunkte des Brechens der Milch beim Kochen ziemlich gut übereinstimmen und diese von jenen in dem Zeitpunkte des Gerinnens der Milch in der Kälte noch übertroffen werden. Daraus folgt, daß gewässerte Milch innerhalb weiter Grenzen (10—50 Gew.-% W. in 100) im Verlaufe der Milchsäuregärung dem Verdünnungsgrade der Milch umgekehrt proportionale Mengen Milchzucker vergärt, ohne daß der durch Brechen in der Hitze und Gerinnen in der Kälte charakterisierte Gärungsvorgang der Milch zeitlich geändert wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 41—45. 15/1. 1916. [19/11. 1915.] Charlottenburg. Chem. Unters.-Stelle f. Milchhandel u. -industrie.)
RÜHLE.

I. Vintilescu und Alin Popescu, *Biochemische Untersuchungen der ranzigen Fette*. (Bull. d. l'Acad. Roum. 4. 151—57. 12/10. [17/9.*] 1915. — C. 1916. I. 235.)
DÜSTERBEHN.

E. Gerber, *Über Eiersatzmittel*. Angabe der Zus. von 41 solchen Mitteln und eingehende Erörterung deren Beurteilung an Hand des Untersuchungsbefundes. Gleichzeitig wird auch die Zus. von 14 aus dem Handel entnommenen Eiweißarten gegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 45—54. 15/1. 1916. [25/12. 1915.] Leipzig. Chem. Unters.-Anstalt d. Stadt.)
RÜHLE.

Karl Aschoff und Heinrich Haase, *Die 1915er Moste aus dem Nahegebiet und seiner Umgebung*. (Vgl. Vff. Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 135; C. 1915. II. 88.) Die Ernte brachte den Winzern nach manchem Fehljahr größere Befriedigung hinsichtlich der Güte der Moste, deren durchschnittliches Mostgewicht betrug 80,4° Oechsle bei 8,7‰ Säure. Die Untersuchungsergebnisse der Moste aus den einzelnen Lagen werden gegeben; bei weitaus den meisten dieser Moste war eine Verbesserung nicht erforderlich. Angaben über den Säurerückgang der 1915er Weine schließen sich an; bei den meisten dieser aus ganz gesunden Mosten stammenden Weinen ist der Säurerückgang gering, nur bei einigen Weinen mit ursprünglich höherer Säure betrug er 1,2—1,8‰. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 49—56. 29/2. [18/2.] Kreuznach.)
RÜHLE.

Louis Gaucher und Faure Geors, *Bakteriologische Untersuchungen über die brausenden Getränke*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 12—16. Januar-Februar 1915. — C. 1915. II. 799.)
DÜSTERBEHN.

A. Beythien, *Über die an Bouillonwürfel zu stellenden Anforderungen. Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen.* (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 31. 33—38. 15/1. 1916. [26/12. 1915.] Dresden.) RÜHLE.

G. Fendler, P. Borinski und A. Burger, *Untersuchungen einiger Erzeugnisse des Nahrungsmittelgewerbes.* Angaben über die Zus., Bewertung und Beurteilung einiger solcher, in der Kriegszeit entstandener Mittel. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 31. 97—101. 15/2. 1916. [23/12. 1915.] Berlin. Chem. Abt. [FENDLER] des Medizinalamtes der Stadt.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Ernest Laurence Kennaway, *Der relative Betrag von β -Oxybuttersäure und Acetessigsäure bei Acetonurie.* Vf. bestimmte mit der von ihm angegebenen Methode (The Biochemical Journ. 8. 230; C. 1915. I. 507) das Verhältnis von ausgeschiedener β -Oxybuttersäure zur Acetessigsäure im Urin bei Acidosis. Die diabetischen Fälle zeigten die von NEUBAUER (Verhandl. Dtsch. Kongr. f. innere Medizin 27. 566) erwähnte Konstanz im Verhältnis der beiden SS. zueinander. Bei Kohlenhydratenthaltung steigt das Verhältnis der β -Oxybuttersäure mit der steigenden B. von Acetonkörpern. Die Bestst. bei Fällen, die mehr als 2,5 g von beiden SS. täglich ausscheiden, zeigen die B. von 2—5 Mol. β -Oxybuttersäure auf 1 Mol. Acetessigsäure an. (The Biochemical Journ. 8. 355—65. Aug. [9/7.] 1914. II. Medizin. Klinik, München, u. Physiolog. Lab. GUY'S Hospital.) FRANCK.

A. Sartory und Ph. Lasseur, *Einige Beobachtungen über die Agglutination.* Resultate, welche durch ein Diagnoseserum bei einer Konzentration von 1:10 erzielt werden, besitzen keinen Wert. In einer Verdünnung von 1:50 oder 1:100 kann dagegen eine Serumdiagnose bei nicht mit Antityphusserum behandelten Personen für die frühzeitige Erkennung der Krankheit gute Dienste leisten. Um bei der *Typhusdiagnose* einigermaßen sichere Resultate zu erhalten, ist es nötig, ein Serum zu verwenden, welches zum Teil vorher auf 56° erhitzt worden ist, und mit den verschiedenen Agglutininen im Zustande der Sättigung zu arbeiten. Nur die auf Blut gewonnenen Kulturen können sichere Schlüsse über die Natur der Typhuserkrankungen liefern. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 193—95. Juli-August 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Sartory, L. Spillmann und Ph. Lasseur, *Verbreitung der Diphtheritis durch Keimträger.* Vf. haben beobachtet, daß von Kranken und Krankenpflegern, welche mehr oder weniger häufig mit Diphtheritiskranken zusammengekommen waren, 19, bezw. 24% Träger von Diphtheriekeimen waren. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 195—97. Juli-August. 1915.) DÜSTERBEHN.

V. Babeş, *Untersuchungen über die Lungenentzündungen.* Vf. legt dar, daß nicht allein der Pneumococcus bei den Tieren Lungenentzündung hervorruft, sondern daß hieran eine Reihe anderer Mikroben, besonders solche aus der Gruppe der ganz kleinen Bacillen, beteiligt ist. Einige dieser kleinen Mikroben werden vom Vf. näher beschrieben. Es ergibt sich hieraus einerseits, daß reines Antipneumokokkenserum keine ausreichende Immunität beim Menschen erzeugen kann, und daß andererseits die Erforschung dieser anderen, ebenfalls Lungenentzündung erzeugenden Mikroben die Bekämpfung dieser Krankheit ermöglichen wird. (Bull. de l'Acad. Roum. 4. 102—20. 12/10. [28/5.*] 1915.) DÜSTERBEHN.

Walter Zweig, *Über die Optochintherapie bei Pneumonie*. Die Heilerfolge waren im allgemeinen günstig. Besonders auffallend waren die rasche Entfieberung und die außerordentliche Euphorie der Kranken. In einem Falle wurde bei einem sonst gesunden Mann nach Darreichung von 0,5 g Optochin eine totale Amblyopie beobachtet. Obwohl allmählich eine Besserung eintrat, blieb doch eine schwere Störung des Sehvermögens zurück, die Vf. veranlaßt, von der Optochintherapie der Pneumonie abzuraten. (Wien. klin. Wchschr. 29. 319—20. 16/3. Wien. K. K. Garnisonspital Nr. 2.)

BORINSKI.

J. Tugendreich, *Über die Behandlung von Ulcerationen der Haut bei Krebskranken mit Isoamylhydrocuprein*. MORGENROTH u. GINSBERG (Berl. klin. Wchschr. 49. Nr. 46 u. 50. Nr. 8; C. 1913. I. 1357) haben gezeigt, daß die durch Chinin und besonders durch die Homologen des Hydrochinins bewirkte Anästhesie sich dadurch auszeichnet, daß sie von sehr langer Dauer sein kann. In besonderem Maße zeigt das Isoamylhydrocuprein diese Eigenschaft. Lsgg. von 0,08—0,1% des salzsauren Salzes bewirken am Kaninchenauge eine 60—90 Min. dauernde Anästhesie, 0,2%ig. Lsgg. eine solche von 40—70 Stdn. Da ferner Verss. ergaben, daß das Isoamylhydrocuprein gegenüber gewissen Bakterienarten starke desinfizierende Eigenschaften besitzt, welche durch die Ggw. von tierischem Gewebe und von gelösten Eiweißsubstanzen nicht beeinträchtigt werden, sollte es auch zur Behandlung von ulcerierenden Prozessen angewendet werden. Verss., die sich auf zahlreiche mit Röntgenstrahlen behandelte Fälle von Mammacarcinom erstreckten, ergaben befriedigende Resultate. Die Schmerzen wurden geringer oder hörten auf, die Sekretion der Geschwüre sistierte und die ulcerierten Stellen überhäuteten sich oft sehr rasch. Zur Verwendung gelangte das Isoamylhydrocuprein basicum, welches in der Wärme leicht in Öl u. Fetten l. ist, in Form von 20%ig., später von 5 bis 10%ig. Salben oder öligen Suspensionen. Das Isoamylhydrocuprein bihydrochloricum, welches unter dem Namen *Eucupin* in den Handel kommt, ist in W. von schwach saurer Rk. II. (Berl. klin. Wchschr. 53. 242—44. 6/3. Berlin. Inst. f. Krebsforschung d. Kgl. Charité.)

BORINSKI.

Sigmund Fränkel und Edine Fürer, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen. V. Mitteilung. Untersuchungen über die Einwirkung zellzerstörender und temperaturerhöhender Mittel auf Neoplasmen*. (Vgl. S. 678.) Es wurde versucht, die zelllösende Eigenschaft der Saponine für die Zerstörung von malignen Neoplasmen zu verwenden. Zum Vers. gelangten: Saponin von E. MERCK aus *Saponaria alba*, Saponin SCHUCHARDT aus levantischer *Saponaria*, Saponin STHAMER aus Quillaja, Saponin LA ROCHE aus *Sapindus*. Ferner wurden Dekokte (1:100) von Quillaja, *Radix Senegae*, *Radix Saponariae*, *Radix Sarsaparillae*, *Radix cyclaminis* und von *Agrostemmasamen* angewendet. Die Verss. mit den Saponinen von Quillaja, Senega und *Saponaria* verliefen ganz negativ; bei den übrigen konnte in keinem Fall eine vollständige Heilung erzielt werden. Eine spezifische Wrkg. der Saponine gegenüber den Tumorzellen ist nicht anzunehmen.

Weitere Vers. wurden mit Verb. aus der Gruppe der Amine und Hydrazine vorgenommen. Die zellzerstörende Wrkg. des Anilins wird durch Einführung weiterer Aminogruppen in den Benzolkern erhöht. In besonderer Weise zeigt Toluylendiamin diese Eigenschaft. Ausgeprobt wurden das 1,2,4-Toluylendiaminchlorhydrat, das 1,3,4-Toluylendiamin und das 1,2,5-Toluylendiamin. Während bei der weitaus größten Zahl der Tumoren keine Einwirkung zu sehen war, konnte andererseits eine wenn auch inkonstante Fernwirkung beobachtet werden. — Um die Anhäufung von Aminogruppen im Benzolkern in bezug auf die chemotherapeutische Wrkg. zu studieren, wurde das Triaminophenol, das 4-(p) Aminophenan-

threnchinon, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_14\text{H}_7\text{O}_2$, und das 2,7-Diaminophenanthrenchinon geprüft. Eine Beeinflussung der Tumoren konnte nicht beobachtet werden. — Da die Hydrazin-Gruppe viel stärkere zytolytische Eigenschaften als die Aminogruppe besitzt, folgten Verss. mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Thiosinamin. Ferner wurden die Unterss. von KÖNIGSFELD und PRAUSNITZ nachgeprüft, welche die Allylgruppe enthaltende Substanzen, wie Allylmalonsäure, Allylamin, Allylacetat, Allylsulfid, Allylsulfocyanat, Mesityloxyd, Allylacetone und Crotonaldehyd bis zu einem gewissen Grade wirksam gefunden hatten. Keine der genannten Substanzen vermochte eine Wachstums- hemmung der Tumoren zu bewirken. Dasselbe Ergebnis zeitigten Verss. mit Safröl. Verss. mit oxalsaurem Natrium und citronensaurem Natrium, welche als kalkfällende Substanzen, den Zellkernen den für ihren Aufbau nötigen Kalk entziehen sollten, verliefen gleichfalls negativ. — Um die Wrkg. der kolloidalen Metalle zu prüfen, wurde das Aurumnatriumcyanat, welches ein komplexes Metallion enthält, geprüft, ohne daß ein Erfolg beobachtet wurde. — Da von zahlreichen Beobachtern mitgeteilt wird, daß das Fieber eine Heilwirkung auf Neoplasmen ausübe, wurden auch noch Verss. mit Tuberkulin, welches Temperatursteigerungen von 1—2° verursachte, ausgeführt. Die Ergebnisse waren zweifelhaft.

Die Vf. fassen die Ergebnisse ihrer eignen umfangreichen Arbeit und die anderer Forscher (die betreffende Literatur findet sich in der Originalarbeit) dahin zusammen, daß es wohl gelingt, Fernwirkungen und lokale Wrkgg. auf Tumorzellen auszuüben, daß aber spezifische Wirkgg. bisher noch bei keinem Mittel festgestellt wurden. Alle Ideen, welche den verschiedenen Forschern als Arbeitshypothesen gedient haben, waren unrichtig. (Wien. klin. Wchschr. 29. 323—28. 16/3. Wien. Chem. Lab. der K. K. österr. Gesellschaft für Erforschung und Bekämpfung der Krebskrankheit.)

BORINSKI.

Emil Dirks, *Beitrag zur Bolus-alba-Behandlung bei Ruhr*. Vf. hat mit gutem Erfolge einer Bolusmischung Tct. opii. simpl. zugesetzt und den unteren Darmabschnitt durch Einläufe mit Bolus alba direkt angegriffen. (Münch. med. Wchschr. 63. 441—42. 21/3.)

BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Fernand Ranwez, *Untersuchung und Schätzung des durch den Rauch und die Gase von Fabriken verursachten Schadens am Pflanzenwuchs*. Der Vf. bespricht die Grundsätze, nach denen die Schädigung des Pflanzenwuchses durch den Rauch und Gase von Fabriken beurteilt werden müssen. (Chem. News 112. 151. 24/9. 1915. Univ. of Louvain.)

JUNG.

Ward Giltner und H. Virginia Langworthy, *Einige Faktoren, die die Langlebigkeit von der Austrocknung unterzogenen Mikroorganismen beeinflussen, mit besonderer Berücksichtigung der Bodenlösung*. Auf Grund von Verss. mit *B. radiculosa* wird die herrschende Meinung bestätigt, daß die Lebensdauer sporenfreier Bakterien im Boden bei Austrocknung zunächst von der Korngröße des Bodens und dem dadurch bedingten Gehalte an hygroskopischer Feuchtigkeit beeinflusst wird. Neben diesem physikalischen Faktor kommt aber auch der Gehalt an organischer Substanz in Betracht. Wenn die Bakterien vor der Austrocknung in Sand in einem wss. Auszug eines reichen Lehmbodens suspendiert waren, ertrugen sie die Austrocknung länger als nach Suspension in physiologischer Salzlösung. Verf. schließen daraus, daß der Lehmboden Substanzen enthält, die eine Schutzwirkung auszuüben vermögen. (Journ. of Agric. Research, Department of Agriculture 5. 927—42. 14/2. Michigan Agric. Experiment Station.)

SPIEGEL.

H. Kappen, *Studien an sauren Mineralböden aus der Nähe von Jena*. Die saure Beschaffenheit der Böden in der Gegend von Wetzdorf bei Jena ist die Folge früherer, teilweise noch jetzt vorhandener Bedeckung der kalkarmen Tertiärböden mit Rohhumus; tonige Beschaffenheit der Schichten hat die B. von Rohhumus begünstigt. Die mechanische Unters. zeigte, daß die Eigenschaft, saure Rk. anzunehmen, von der physikalischen Beschaffenheit unabhängig ist. Eine Probe zeigte in der vollkommenen Unschlammbarkeit des Tons eine eigenartige Beeinflussung der physikalischen Beschaffenheit, die mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Wrkg. elektropositiver Kolloide zurückgeführt werden konnte. Diese Beeinflussung konnte durch Behandlung mit NH_3 rückgängig gemacht werden. Die Unters. des Auszugs der Bodenproben mit 10%ig. HCl ließ nur Beziehungen zwischen dem gel. Kalk und der Acidität erkennen. Der Kalkgehalt, oberhalb dessen keiner der untersuchten Böden mehr sauer reagierte, betrug 0,258%. Die Wrkg. der Rohhumusbedeckung ist deutlich an dem Gehalt an Eisenoxyd, und zum Teil auch an Tonerde, zu erkennen. Die Unters. auf den Gehalt an in Chlorammonium l. Kalk ergab fast die gleiche Grenze für die sauren Böden wie der HCl-Auszug. Die Unters. der Wasserauszüge ergaben nur sehr geringe Mengen an wasserl. Stoffen. Schon mit qualitativen Prüfungen — Lackmus- und LOEWsche Probe — lassen sich verschiedene Grade der Acidität nachweisen. Die quantitativen Methoden bestätigen die Richtigkeit der qualitativen Schätzungen. Auf Lsgg. wirkten nur die gegen Lackmus am stärksten sauer reagierenden Erdproben. Aus diesem Verhalten muß auf verschiedene Ursachen der Acidität geschlossen und den nicht auf Neutralsalze wirkenden Böden eine auf Humusstoffen beruhende Acidität zugeschrieben werden. Nur gegen Lackmus sauer reagierende Böden erhöhten bei der elektrometrischen Messung die H-Zahl des Schüttelwassers, schwach sauer oder neutral reagierende Böden setzten sie herab mit einer Ausnahme. Die Ggw. fester Bodenteilchen im Schüttelwasser übte auf die H-Zahl einen steigernden Einfluß aus. Bei der biologischen Prüfung wurde in 2%ig. Mannitlg. das Azobakterwachstum nur von neutralen und alkal. Böden hervorgerufen; trotzdem scheint das Azobakter auch in stark sauren Böden nicht vollkommen zu fehlen. Die Unters. führten zur Bestätigung der experimentellen Grundlagen der von DAIKUHARA abgegebenen Erklärung (Bull. Agric. Jap. 2. 1; C. 1914. II. 728). Die Erklärung selbst mußte verworfen werden; nicht die Adsorption von Al- und Fe-Verbb. ruft die Erscheinung der Bodenacidität hervor, sondern der Ionenaustausch zwischen gel. Al- und Fe-Salzen und dem Boden, wobei Ca-Ionen in Lsg. gehen. (Landw. Vers.-Stat. 88. 13—104. 11/3. Agrik.-chem. Inst. Univ. Jena.) JUNG.

Frederick J. Alway und **Earl S. Bishop**, *Stickstoffgehalt des Humus trockener Böden*. Die Angaben HILGAARDS über den besonders hohen N-Gehalt des Humus aus solchen Böden gegenüber dem von feuchten konnten insofern bestätigt werden, als von 16 Proben solcher Böden aus Californien 5 einen Gehalt von 10% N und mehr im Humus aufwiesen, während in zahlreichen feuchten und halbtrockenen Böden niemals ein so hoher Gehalt gefunden wurde. Als sicheres Kennzeichen trockener Böden kann aber der hohe Gehalt nicht angesprochen werden, denn in der Überzahl der Proben war er niedriger als 10, bis herunter zu 4%. — Zur Extraktion des Humus, bezw. der N-Substanz aus den Böden wurden diese 9 Tage lang in etwa 1-stündigen Zwischenräumen mit 4%ig. KOH geschüttelt. (Journ. of Agric. Research, Department of Agriculture 5. 909—16. 14/2. Nebraska Agric. Experiment Station.) SPIEGEL.

Emile Saillard, *Kulturversuche mit Zuckerrübensamen*. Vf. berichtet über Verss., die in den Jahren 1901—1914 im Großen zu dem Zwecke angestellt wurden,

um die im Handel befindlichen Sorten auf ihre Ertragsfähigkeit, bezogen auf den Prozentgehalt an Zucker der Rüben und auf kg auf den ha, miteinander zu vergleichen. Die Ausführung der Verss. wird genau beschrieben, u. die Ergebnisse werden kurz angegeben. Es ist erreicht worden, daß die besten französischen Sorten, die 1905 im Zuckergehalte der erzielten Rüben noch um 0,9% hinter den besten ausländischen (deutschen) Sorten zurückblieben, gegenwärtig nur noch 0,3—0,4% weniger Zucker in der Rübe u., auf den ha bezogen, gleichviel Zucker liefern wie die besten ausländischen Sorten. (Moniteur scient. [5] 5. 149—56. Juli 1915. Paris.)

RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über ein neues Mineral (Ambatoarinit) von Madagaskar*. In den bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 724; C. 1915. II. 556) erwähnten Gängen fand sich das neue Mineral, welches sich mit bloßem Auge schwer vom Cölestin unterscheiden, aber mittels schwerer Lsg. anreichern u. alsdann an seiner starken Brechung und Doppelbrechung erkennen läßt. Für die Analyse wurde Material in schwerer Lsg. möglichst angereichert, das Calcit durch Essigsäure beseitigt und der Rückstand mit HCl behandelt, wobei sich unter Aufbrausen etwa 19% lösten. Diese letzteren hatten nach Abzug von etwas mit gelöstem SrSO₄ die untenstehende Zus., woraus die Formel $5\text{SrCO}_3 \cdot 4(\text{Ce,La,Di})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{Ce,La,Di})_2\text{O}_3$ folgt. Das sonst noch bekannte Doppelcarbonat von Ce und Sr, der Ancylyt, ist nicht wasserfrei und optisch positiv.

CO ₂	Ce ₂ O ₃	(La,Di) ₂ O ₃	SrO
25,4	34,1	22,7	17,8

(Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 265—71. Nov./Dez. 1915.)

ETZOLD.

Edgar T. Wherry, *Eine auffällige Verwachsung von Phosphat- und Silicat-mineralien*. In Spalten eines metamorphen Schiefers bei Manhattan, Nevada, tritt in Begleitung von Variscit eine grüne, von dünnen, weißen, annähernd parallelen Lamellen durchzogene M. auf, an der nur schwache Spuren von Doppelbrechung bemerkbar waren. Es ließ sich wahrscheinlich machen, daß das grüne Mineral *Vashegyit* sein dürfte, während das weiße zeolithischer Natur sein könnte. Augenscheinlich liegt ein rhythmischer Nd. im Sinne LIESEGANGS vor. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 6. 105—8. 4/3. National Museum.)

ETZOLD.

B. Naack, *Ätzversuche an Kugeln aus Quarz und α -Quarz*. Die mit Natrium-metaphosphat durchgeführten Ätzverss. an Kugeln aus Quarz u. α -Quarz ergaben mit Sicherheit für den über 575° stabilen α -Quarz hexagonal-trapezoidrische Symmetrie. (N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 71—82. 1/4. Tübingen.)

ETZOLD.

O. Mügge, *Zur Kenntnis der Einlagerungen von Eisenerzen in Glimmer und einiger Eigenschaften des Goethits*. Die Einlagerungen wurden in Glimmerplatten von „Madras“ beobachtet. Solche aus Eisenglanz scheinen durch Oxydation aus Magnetit entstanden u. mikroskopisch durchsichtiger Martit zu sein. Der Magnetit bildet kompakte MM., rauchgraue bis braune Blättchen usw., ist auch häufig mit dem Eisenglanz verwachsen. Goethit erscheint in unregelmäßig blätterig-faserigen Aggregaten u. kurzen Stengeln. Nicht selten sind sternartige, den vom Manganit bekannten ähnelnde Verwachsungen. Mit diesen drei krystallinen Eisenoxyden und -hydroxyden treten in bunter Mischung als Eisenhydrogele anzusprechende,

vielleicht auch noch andere Stoffe enthaltende MM. auf. Dieselben sind zum Teil völlig isotrop, zum Teil enthalten sie aber auch mehr oder weniger doppelbrechende Fasern in konzentrischer Anordnung, die nach optischem Verhalten und Wasserabgabe Goethit sind, so daß dieser alsdann aus Hydrogel unter Beeinflussung des Habitus u. der Orientierung durch die Glimmeroberfläche entstanden sein dürfte. Die Beobachtungen über das optische Verhalten u. die Entwässerung des Goethits sind im Original nachzulesen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 55—69. 1/4. Göttingen.)

ETZOLD.

Albert Brun, *Einwirkung von Wasserdampf bei hoher Temperatur auf gewisse eruptive Silicate*. DAY und SHEPHERD haben (Bull. of the Geol. Soc. of America 24. 573; C. 1914. I. 1015) in Abrede gestellt, daß Wasserdampf bei 1100° irgendwie auf Silicate einwirke. Vf. konstruierte einen App., welcher die Einw. von Wasserdampf bei einem Quecksilberdruck von 15—770 mm u. Temp. von 750 bis 1300° zu beobachten gestattete, u. konnte feststellen, daß der Wasserdampf alle Laven, sowohl die basischen eisenreichen wie die sauren eisenarmen angreift. Besonders wurde der Peridot, $(\text{FeMg})_2\text{SiO}_4$, studiert, der um so mehr angegriffen wurde, je mehr der Druck wuchs. Zunächst entstand CO u. CO₂, das mit H₂ als Bitumen überdestillierte. C verbrennt bald, so daß nur der starke Angriff auf das Eisensilicat festzustellen ist. Bei 1100° entweicht reichlich reiner H u. etwas N; kann H abziehen, so ist der Peridot vollständig zersetzbar u. wird schwarz u. undurchsichtig. Ganz wie der Peridot verhält sich die Lava des Kilauaea, man kann aus 1 g derselben leicht 10—15 ccm Gas (vorherrschend H, dann Oxyde von C, N, etwas SO₂ u. HCl) erhalten. Aus der Tatsache, daß alle weißen Bimssteine in Wasserdampf bereits nach 5 Minuten sich dunkel bis schwarz färben, leitet Vf. einen Beweis für seine Theorie, der Wasserdampf spiele bei vulkanischen Eruptionen keine Rolle, her. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 275—78. Nov./Dez. 1915.)

ETZOLD.

Georg Kalb, *Kugeldioritgeschiebe von Finkenwalde bei Stettin*. Das Diluvialgeschiebe ist ein grobkörniger Quarzdiorit mit Sphärolithen von etwa 10, selten unter 5 cm Durchmesser. Die Hauptgemengteile sind schwarze Hornblende und ein Labradorit. Ein solches Gestein ist bis jetzt nirgends im Norden anstehend gefunden worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 155—58. 1/4. Greifswald.)

ETZOLD.

K. A. Weithofer, *Einige kurze Bemerkungen zu Prof. Dr. E. Donaths letzter Abhandlung über die Unterscheidung von Mineralkohlen*. Vf. stellt fest, daß zwischen ihm und DONATH (S. 342) kein wesentlicher Unterschied in der Auffassung besteht, er kündigt eine historische Zusammenstellung der Ansichten über die Entstehung der Kohlenflöze an, und DONATH verweist in einem Nachwort auf den von ihm verfaßten, im Druck befindlichen Abschnitt über „Chemie der Mineralkohlen“ in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie. (Montanistische Rundschau 8. 122—23. 1/3. München.)

ETZOLD.

F. Henrich, *Über den Gasgehalt der Taunusgesteine und seine Beziehung zu den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen*. Das Gas des Wiesbadener Kochbrunnens enthält überwiegend (84,8%) CO₂, 12,7% N₂, 1,7% Edelgase, 0,6% Methan. Vf. vermutet, daß diese Gase, wenigstens zum Teil, aus den von der Quelle durchflossenen Taunusgesteinen stammen, und untersucht aus diesem Grunde diese Gesteine auf ihren Gehalt an Gasen. Das fein gepulverte Gestein wurde, mit der doppelten Menge Kaliumpyrosulfat gemischt in ein weites Verbrennungsrohr zwischen ausgeglühten Asbestpfropfen eingefüllt. Das Rohr wurde in einer CO₂-Atmosphäre erhitzt und die von KOH nicht absorbierbaren Gase in einem Azoto-

meter aufgefangen. Das so erhaltene Gasgemisch wurde gasanalytisch untersucht, und insbesondere das Verhältnis von N_2 und Edelgasen festgestellt. Das Edelgas bestand hauptsächlich aus Argon neben Spuren von Helium. Nach diesem Befund ist unter Berücksichtigung der Zus. der Quellgase anzunehmen, daß N_2 und Argon in ihnen, wenigstens zum Teil, aus den Gesteinen stammen, die das Thermalwasser vermutlich auf mehrere Kilometer durchfließt. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 64—69. 1/2. 1916. [18/10. 1915.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab. Berlin. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft.) BYK.

Analytische Chemie.

P. Mayer, *Über Beizen und Beizenfarbstoffe*. Die Übertragung gewisser Begriffe aus der Textilfärberei auf die histologische führt zu falscher Auffassung der bei dieser sich abspielenden Vorgänge. Der Begriff „Beize“ steht, wie Vf. durch Literaturbeispiele belegt, selbst bei den Färbern nicht völlig fest, in der Histologie wird er unterschiedslos für allerhand Vorbehandlungen und Zusätze benutzt, deren Wrkg. mit den Beizprozessen der Färberei in vielen Fällen gar nichts gemein hat. Man sollte dafür in den Fällen, wo wirklich mit entsprechenden Chemikalien gearbeitet wird, die Ausdrücke Zusatz, Verb., Bindemittel oder Colligator setzen, für „Lack“ schlechtweg Verb., auch wohl Salz. „Beizenfarbstoffe“ existieren für den Histologen nicht, denn er braucht sie zum Färben entweder allein, so daß keine „Beize“ ins Spiel kommt, oder in chemischer Verb. mit anderen Stoffen, so daß sie zu neuen Körpern mit neuen Eigenschaften geworden sind. Besonders *Alaun* dient in der Histologie nicht zur Befestigung des Farbstoffs in den Geweben, sondern, um eine allzu diffuse Färbung der Objekte zu verhindern, also geradezu gegenteilig. Im Gegensatz zu UNNA und GOLODETZ wird nachgewiesen, daß er von verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Geweben aufgenommen und gespeichert wird. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 32. 249—65. 31/3. 1916. [25/11. 1915.] Jena.) SPIEGEL.

Laserstein, *Biochemische Gewebsreaktionen mit Triketohydrindenhydrat*. Es wurden frische Gewebstückchen vom Frosch und vom Menschen, sowie rote Blutkörper von beiden und vom Kaninchen mit Ninhydrinlösung gekocht, ferner solche in die Lymphsäcke des lebenden Frosches injiziert. Die Lsg. ruft beim Kochen eine Blaufärbung der Blutkörper und Muskeln hervor, am meisten der Eosinfärbung ähnelnd, aber nicht ganz so differenzierend. Der Farbstoff löst sich in W. mit klarer blauer Farbe, und diese Lsg. vermag andere Gewebe zu färben; die so entfarbten Stücke ergeben durch Kochen in neuer Ninhydrinlösung immer wieder die Färbung, anscheinend sogar mit zunehmender Intensität. Am lebenden Frosch färbten sich Bauch- und Brusthaut rot (diese Färbung blieb aus, wenn die Lsg. in die Haut oberhalb der Wirbelsäule injiziert wurde), die Pigmentzellen dunkelblau, die Muskulatur, besonders von Bauch und Brust, dunkelviolet. Dabei wurde die auch von LOEW (Biochem. Ztschr. 69. 111; C. 1915. I. 1175) gefundene Giftwirkung des Ninhydrins festgestellt. Durch Erörterung der Einzelergebnisse sucht Vf. die Annahme zu begründen, daß Amine, nicht Anhäufungen von Peptonen oder Albumosen, die Ursache der Rk. bilden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 32. 288—93. 31/3. 1916. [1/11. 1915.] Berlin. Lab. der Universitäts-Frauenklinik.) SPIEGEL.

Aladár Pór, *Schnelle Bestimmung von H_2SO_4 in hochhaltiger und rauchender Schwefelsäure*. Man verdünnt eine hochhaltige S. mit W. so weit, daß man in gewissen Grenzen sicher den Gehalt nach den BAUMESchen Graden der Mischung berechnen kann. Für die *Betriebskontrolle* verdünnt man zweckmäßig 100 ccm der

zu prüfenden S. mit 50 ccm W., kühlt auf 30° ab und prüft mit einem Aräometer, dessen Skalenteilung man für diesen Zweck besonders kontrolliert hat. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 130—31. 8/3. Berg-Gladbach.) GROSCHUFF.

René Dhommée, *Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn*. Vf. bewirkt die Zerstörung der organischen Substanz durch ein Reduktionsmittel, und zwar durch Natriumhypophosphit. In einem Rundkolben von 250 ccm Fassungsvermögen erhitzt man 10 ccm Harn mit 5 ccm 40%ig. Natriumhypophosphitlg. und 10 ccm konz. H₂SO₄ anfangs gelinde, später stärker, wobei der abgespaltene freie S als Haut die Glaswandung überzieht, um bei stärkerem Erhitzen zu schm. u. auf diese Weise die Glaswandung mechanisch rein zu spülen. Sobald die weißen Dämpfe der H₂SO₄ erscheinen, setzt man einen kleinen Trichter auf den Hals des Kolbens und unterhält ein gelindes Sieden, bis die Fl. farblos ist, was bei zuckerfreien Harnen in $\frac{3}{4}$ —1 Stde. erreicht ist, während zuckerhaltige Harne hierzu längere Zeit erfordern. Das Erhitzen braucht nicht bis zum völligen Verschwinden des freien S fortgesetzt zu werden. — Die Best. wird alsdann nach der Formolmethode in üblicher Weise zu Ende geführt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 276—78. Sept.-Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

W. Vaubel und A. Knocke, *Zur Kenntnis der Antimonflecken. Ihr Verhalten gegen Hypochlorit*. Ausführliche Verss. führten zu dem Ergebnis, daß der positive Ausfall der Hypochloritreaktion auf As- und Sb-Flecken nur bei frischen Lsgg. mit Sicherheit zu werten ist. In älteren Lsgg. bildet sich Chlorit, das auf Sb lösend wirkt. (Chem.-Ztg. 40. 209—10. 8/3. Chem. Lab. Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.) JUNG.

Fr. Heinrich und K. Roger, *Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Eisen und Eisenlegierungen*. (Vorläufiger Bericht.) Die *Bestimmung des Kohlenstoffs in Stählen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom* läßt sich durch Beigabe eines kohlenstofffreien Metalles mit großer Oxydationswärme erleichtern. Statt Blei- u. Kupferspäne (SCHNEIDER, Montan. Rundschau 42. 243; Stahl u. Eisen 14. 1029) empfiehlt Vf. Aluminium, dessen Oxydationswärme $2\frac{1}{2}$ —3-mal größer ist. Zur besseren Regulierung der Rk. fügt man dem Aluminiumpulver zweckmäßig 1 Teil Al₂O₃ und 10 Teile PbO₂ zu. 2 g dieser bei ca. 300° getrockneten Mischung vermischt man innig mit 0,2—0,6 g (je nach der Feinheit der Späne) der Analysenprobe, fügt je nach dem Gehalt an C noch 0,7—0,9 g PbO₂ zu, bringt das Gemenge auf einem Porzellanschiffchen in den auf 700—800° vorgeheizten unter einem Sauerstoffdruck von 15—20 mm stehenden Ofen (elektrischer Marsöfen von W. C. HERAEUS in Hanau), stellt nach Beendigung der am Manometerstand zu verfolgenden Rk. (Dauer etwa 2 Minuten) den Heizstrom ab und spült 3 Min. gut mit O₂ nach; die CO₂ absorbiert man im Natronkalkröhrchen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 81—84. März. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Chancel, *Bestimmung des Zinks durch Elektrolyse*. Wesentlich für die Best. ist eine möglichst gleichmäßige Stromdichte an der Kathode und eine ziemlich konstante Acidität der Lsg. Man verwendet die vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 74; C. 1913. L. 977) beschriebenen kleinen App., am besten eine amalgamierte Kathode. Das Zn (nicht über 0,3 g) wird mit 1,5 g H₂SO₄ und ca. 2 g HNO₃ behandelt, die resultierende Lsg. bis zum völligen Verschwinden der HNO₃ eingedampft, die ZnSO₄-Lsg. durch NH₃ in Ggw. von Methylorange genau neutralisiert, mit 0,25 ccm n. H₂SO₄ angesäuert und pro 0,1 g Zn mit 0,2 g (eher etwas weniger) Natriumformiat versetzt. Das Gesamtvolumen betrage 30 ccm.

Falls sich ein Nd. bildet, erwärme man die Lsg. bis zur Wiederauflösung u. beginne die Elektrolyse in mäßiger Wärme, solange die Lsg. noch klar ist. Man verwende einen Strom von 4—5 Amp. pro qdm Kathodenfläche; in 2—3 Stunden ist die Fällung des Zn beendet. Bei auftretender Wärmeentw. ist entsprechend zu kühlen. — Bei der Best. des Zn in Messing löst man 0,5 g der Probe in HNO_3 , fällt das Cu in üblicher Weise, dampft das Filtrat unter Zusatz von 1,5 g H_2SO_4 bis zur Entfernung der HNO_3 ein, fällt das Fe durch NH_3 , filtriert, verjagt im Filtrat den NH_3 -Überschuß, neutralisiert durch H_2SO_4 , säuert mit 0,25 ccm n. H_2SO_4 an und verfährt weiter wie oben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 59 bis 63. Februar 1916. [30/11. 1915].) DÜSTERBEHN.

W. Böttger (nach Versuchen von Richard Heinze), *Bestimmung kleiner Mengen Quecksilbersalz in starker Verdünnung*. Vf. will die Hg-Konzentration in einer gesättigten Kalomellösung ermitteln, um aus ihr in Verbindung mit Daten über die Leitfähigkeit und die Konzentration des H-Ions, den Grad der Dissoziation und der Hydrolyse abzuleiten. Das Diphenylcarbazid stellt nach Versuchen von HEINZE ein geeignetes Reagens zur Bestimmung des Hg in sehr verdünnter Lösung dar. Das entstehende blauviolette Hg-Carbazon wird durch Elektrolyse (Aluminiumsulfat) in Ggw. von Petroläther oder Benzin ausgeflockt und kann auf einem Asbestfilterchen gesammelt werden. Das Hg wird nach Zerstörung des organischen Komplexes in einer CARIUSSchen Bombe elektrolytisch bestimmt. Man kann auch das gefärbte Hg-Carbazon spektralphotometrisch ermitteln. Für eine an Kalomel gesättigte Lsg. wurde ein Gehalt an Hg von 1,56 mg pro Liter gefunden. Die Best. der H-Ionenkonzentration in der gesättigten Kalomellsg. erfolgte mit Hilfe von Indikatoren. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 69—71. 1/2. 1916. [18/10. 1915.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Klostermann und K. Scholta, *Kritische Betrachtungen zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Saccharin und über ein neues Verfahren zur qualitativen Bestimmung des Süßstoffes*. Es werden zunächst kritisch die bisherigen Rkk. zum Nachweise des Saccharins besprochen u. dann eine neue Rk. dafür angegeben. Es wird dabei das Saccharin zunächst durch Kochen mit HCl in o-Sulfosäure, bezw. deren saures NH_4 -Salz, übergeführt, diese weiter durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid in ihr Anhydrid verwandelt, das sich, wenn gleichzeitig Phenol zugegen ist, damit unmittelbar zu *Sulfophenolphthalein* kondensiert, dessen gelbliche, wss. Lsg. auf Zusatz von Alkali die bekannte blaurote Färbung der Phthaleine zeigt. Eine nähere Prüfung ergab, daß danach noch 1 mg Saccharin sicher zu erkennen ist. Von Stoffen, die die Rk. stören oder vortäuschen können, kommt bei nahrungsmittelchemischen Unterss. unter den Bedingungen des Vers. nur Vanillin in Betracht, das also entfernt werden muß. Es gelingt dies durch Ausziehen des mit HCl abgerauchten, auf Saccharin zu prüfenden Rückstandes mit einem Gemisch gleicher Teile Ä. und Chlf., in dem Vanillin ll. ist, ebenso wie die meisten übrigen organischen Beimengungen, darunter auch die p-Verbb., die im Saccharin vorkommen. Das saure o-sulfobenzoesäure NH_4 bleibt dabei ungel. zurück.

Es wird wie folgt verfahren: Es wird durch Ausschütteln aus saurer Lsg. mit Ä.-PAe. das Saccharin gewonnen, das Lösungsmittel verdunstet, der Rückstand einige Minuten mit 10%ig. HCl gekocht u. die Lsg. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit 10 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. und Chlf. k. ausgezogen, bis ein etwa vorhandener Geruch von Vanillin verschwunden ist. Man kann auch einen Teil des Ungel. in H_2SO_4 lösen u. Phloroglucin hinzufügen; bei Ggw. von Vanillin entsteht eine starke Rotfärbung. Bei Abwesenheit von

Vanillin prüft man einen Teil des HCl-Rückstandes mit NESZLERS Reagens; bei negativem Ausfalle der Rk. kann kein Saccharin vorhanden sein. Bei positivem Ausfalle löst man den Rückstand in etwas Phenol und tropft die Lsg. in einem Porzellantiegel auf Phosphorpenoxyd. Die B. eines roten Farbstoffs, der sich in W. mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Alkali blaurot wird, beweist die Ggw. von Saccharin. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelammonium darf die Farbe nicht sofort verschwinden, was bei Triphenylmethanfarbstoffen der Fall ist.

Zur quantitativen Best. des Saccharins eignet sich die Ermittlung der Sulfo-säure u. des Imid-N. Bei ersterer ist zu beachten, daß dabei nicht nur die H_2SO_4 , sondern auch S und auch die p-Sulfoverb. mit bestimmt werden, falls nicht chemisch reines Saccharin vorliegt. Es ist deshalb nötig, den Rückstand des äth. Auszuges vorher mit HCl zu hydrolysieren, mit Ä.-Chlf. von p-Verb. zu befreien und dann erst im Rückstand die Sulfogruppe zu ermitteln. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 67—78. 1/2. 1916. [17/12. 1915]. Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Emile Saillard, *Verfahren zur Bestimmung des Invertzuckers in Gegenwart von Rohrzucker*. Geschieht die Best. durch Kochen einer der bekannten alkal. Cu-Lsgg. mit der Zuckerlsg., so werden zu hohe Werte gefunden, da die Saccharose dabei angegriffen wird und Invertzucker gibt, der mitbestimmt wird. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, nimmt Vf. die Reduktion vor durch Eintauchen der Lsg. in ein Wasserbad von 63—64° während 22 Minuten. Es wird darauf sofort durch ein ALLIENsches Rohr filtriert u. das Cu_2O nach BERTRAND mittels Permanganat bestimmt. Zur Berücksichtigung der auch hierbei noch durch Zers. der Saccharose eintretenden sehr geringen Beeinflussung des Ergebnisses des Verf. dient eine Korrektions-tabelle. (Moniteur scient. [5] 5. 249—50. Nov. 1915. Paris.) RÜHLE.

G. Seiffert, *Trockenorgane für die Abderhaldensche Reaktion*. Die Aufbewahrung der für die Abderhaldensche Rk. benötigten Organe in sterilem. dest. W. über Chlf. und unter Toluol hat gewisse Nachteile. Verf. empfiehlt die Verwendung von Trockenorganen, die er durch Behandlung mit A. u. Ä. und nachfolgender schneller Trocknung im Vakuum erhält. Die Herstellungsweise wird beschrieben. (Münch. med. Wehscr. 63. 456—57. 28/3. Lechfeld.) BORINSKI.

Otto Pfeffer, *Zum Nachweis der Sterine mit Hilfe von Digitonin*. Vf. empfiehlt das Verf. von KÜHN, BENGEL u. WEWERINKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 321; C. 1915. II. 50) als das für die Praxis am besten geeignete, mit der Abänderung, daß die Fettsäuren nach dem Ausfällen des Digitonids nicht mit Chlf. verd. filtriert werden, sondern unverd. im Wassertrockenschranke durch ein glattes, am besten quantitatives Filter ohne Anwendung von Druck filtriert werden. Beim Absaugen der in Chlf. gel. Fettsäuren auf einer Nutsche oder einer WITTSCHEN Porzellanplatte unter schwachem Drucke verstopfen sich die Filterporen leicht. Im Laufe seiner Arbeiten konnte Vf. auch die Beobachtung von MARCUSSON und MEYERHEIM (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 201; C. 1914. I. 2210) bestätigen, daß gehärtete Trane umso weniger Cholesterin enthalten, je stärker sie gehärtet sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 38—40. 15/1. 1916. [15/11. 1915]. Berlin. Kaiserl. Techn. Prüfungsstelle.) RÜHLE.

Iván Rösényi, *Zur Frage der quantitativen Bestimmung der Kartoffel im Brote*. Vf. bemerkt zu der Arbeit ABELS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 129; C. 1915. II. 923), daß er bereits früher (Chem.-Ztg. 31. 559; C. 1907.

II. 360) die Aschenalkalität zur Best. von Kartoffel im Brote verwendet hat, und daß nach seinem Verf. der Unterschied der Aschenalkalität zwischen Weizenmehl und Kartoffeln weit größer ist als bei der Best. der wahren Alkalität nach FARNSTEINER, wodurch auch der Kartoffelnachweis schärfer wird. (Ztschr. f. Unternährs.- u. Genußmittel 31. 65—67. 1/2. 1916. [13/12. 1915.] Budapest.) RÜHLE.

A. Lespinasse, *Einige Bemerkungen über urologische Arbeiten.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 150; C. 1914. I. 1710.) I. Nachweis der Galle im Harn. Am geeignetsten zum Nachweis der Galle im Harn hat sich nasierende HNO_2 erwiesen. Die notwendigen Reagenzien sind reine HCl und eine $0,1\%$ ig. Lsg. von NaNO_2 , bereitet durch Umsetzung einer Lsg. von $0,406 \text{ g AgNO}_3$ in ca. 100 ccm W. mit einem geringen Überschuß von NaCl , Filtrieren auswaschen des Nd. und Auffüllen des Filtrats auf 1000 ccm. Man mischt in einem Reagenzrohre 10 ccm Harn mit $10 \text{ ccm der NaNO}_2$ -Lsg. und setzt tropfenweise 1 ccm HCl hinzu. Bei Ggw. von Galle tritt eine charakteristische smaragdgrüne Färbung auf. — II. Zwei neue Fälle von acetol. Eiweiß. Vf. hat neuerdings bei zwei Kranken aus Sierra Leone, die bald starben, acetol. Eiweiß im Harn beobachtet. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 264—67. Sept.-Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

E. Kindborg, *Verbesserter Säurefuchsinagar zur Typhus- und Ruhrdiagnose.* Verwendet werden Säurefuchsin S (auf manchen Gefäßen als „Säurefuchsin Rot S“ bezeichnet) der Firma J. D. RIEDEL in Berlin und Malachitgrün von der Pharmazeutischen Handelsgesellschaft in Stettin. Von jenem wird eine 3% ig. Stammlösung, von diesem eine von $1:10000$ vorrätig gehalten. Zu 1 l genau lackmusneutralen Agars, der durch Absetzenlassen etwas geklärt ist, gibt man 50 ccm der roten und 10 ccm der grünen Fl., ferner 14 g Milchzucker, gelöst in ca. 40 ccm W. Vor dem Plattengießen wird $\frac{1}{3}$ Stde. im Dampftopf sterilisiert. Ein entsprechend zusammengesetztes Trockenpräparat, das nur mit W. gekocht zu werden braucht, wird von der Kaiser Wilhelm-Akademie in Berlin hergestellt. — Der so bereitete Nährboden ist für die Diagnose von Typhus und Ruhr in gleicher Weise brauchbar. Die Kolonien der gesuchten Keime erscheinen hell mit ebensolchem Entfärbungshof, die Auffindung ist daher unabhängig von Beleuchtung und Farbenunterscheidungsvermögen. Besonders stark und schnell entfärbt Paratyphus. Auch Cholera wächst unter Entfärbung, aber nicht elektiv; zu ihrer Auffindung wird deshalb vorhergehende Anreicherung in Peptonnährboden empfohlen. Die Entfärbungsreaktion tritt schon nach etwa 12 Stdn. auf und nimmt dann von Stde. zu Stde. zu. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 77. 442—46. 22/3. Lab. des beratenden Hygienikers einer Etappeninspektion.) SPIEGEL.

H. Geilinger, *Notiz zur Frage der Verwendbarkeit des Pferdefleischagars für die Bakteriendiagnostik.* Von einer größeren Anzahl gleichzeitig auf Rind- und Pferdefleischagar gezüchteten Bakterienstämmen zeigte nur die Minderzahl auf beiden Nährböden gleiches Verhalten. Eine größere Zahl, darunter Stämme von *Micrococcus pyogenes aureus*, *Bact. dysenteriae Shiga-Kruse*, Typhus- und Alkaligenesbakterien, zeigten auf Rindfleischagar deutlich üppigere Entw.; bei anderen, z. B. *Actinomyces chromogenes*, *Bact. prodigiosum*, *Sarcina lutea*, besonders auffallend bei einem frisch aus Abwasser gewonnenen Stamm von *Bact. erythrogenes* (ein anderer fand sich in der ersten Gruppe), kam hierzu noch deutliche Veränderung oder selbst Ausbleiben der B. von Farbstoff auf Pferdefleischagar. Bei 2 aus Abwasser frisch erhaltenen Stämmen, dem *Bact. alkaligenes*, bzw. *Bact. enteritidis* nahestehend, war die B. von H_2S in Bouillon aus Pferdefleisch nicht, in solcher aus Rindfleisch dagegen deutlich nachweisbar. Für diagnostische Zwecke ist daher von Verwen-

dung der Pferdefleischnährböden abzuraten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 77. 446—48. 22/3. Bern. Bakteriolog. Abt. des schweizerischen Gesundheitsamtes) SPIEGEL.

Technische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Chemisches und Technologisches aus kunstgeschichtlichen Quellenschriften. I. Heraklius*. Vf. bespricht das mittelalterliche Sammelwerk des sog. HERAKLIUS: „Von den Farben und Künsten der Römer“, dessen beide ersten, wahrscheinlich im 10. Jahrhundert entstandenen Teile nur dürftige Nachrichten bringen über die mechanische Technik des Kunsthandwerks (Miniaturen, Verzierungen gläserner und keramischer Prodd.) jener Zeit, die sich aus der Antike in das Mittelalter hinüberrettete. Reichhaltigere Angaben sind im jüngeren dritten Teile enthalten, der aus dem 11. und 12. Jahrhundert stammt; er enthält Angaben über die Darst. verschiedener Gläser, von Tonwaren, Edelmetallen und deren Verwertung, über Farbstoffe, die Zubereitung der Malerfarben und die Verwendungen der Farbstoffe. (Chem.-Ztg. 40. 3—5. 1/1.; 26—28. 5/1.; 48—50. 12/1.) RÜHLE.

Herm. von Kéler, *Die anorganische Großindustrie*. Die wichtigsten Fortschritte im Jahre 1915. (Ztschr. f. anorg. Ch. 29. 113—20. 21/3. 131—36. 23/3. und 142—48. 4/4. [3/2.] Leverkusen.) JUNG.

Paul Rohland, *Der Kolloidton*. Prioritätsreklamation gegenüber P. EHRENBURG (vgl. EHRENBURG und LIVEN, Kolloid-Zeitschrift 17. 33; C. 1915. II. 1322), bezw. des Zusammenhanges der Bildsamkeit der Tone mit ihren Kolloideigenschaften. (Kolloid-Zeitschrift 17. 145—46. Nov./Dez. [30/9.] 1915. Stuttgart.) BYK.

H. Friedrich, *Über eine weitere Neuerung auf dem Gebiete der Salzsäurefabrikation*. (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. 37. 815; C. 1913. II. 922.) Sie betrifft die Reinigung des Gases von As und H_2SO_4 ohne B. minderwertiger Abfallsäure. Der dazu verwendete App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Chem.-Ztg. 40. 10—11. 1/1. Biebrich a. Rh.) RÜHLE.

G. Schüphaus, *Die Erzeugung von Stickoxyden aus Ammoniak für den Bleikammerprozeß*. Vf. schildert das FRANK-CAROSCHE Verf. zur Gewinnung von Stickoxyden aus ungereinigtem Ammoniakwasser, wie es in der dem Vf. unterstellten Schwefelsäurefabrik zur Einführung gelangte. (Metall u. Erz. Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 21—28. 22/1. Stolberg, Rhld.) GROSCHUFF.

K. B. Lehmann, *Über das durch Schmelzen hergestellte „Hüttensalz“ des Salzwerves Heilbronn und seine Verwendung zu Nahrungs- und Genußmittelzwecken*. Es wird die Darst. und die Unters. des Hüttensalzes besprochen; es hat in 100 g eine Alkalität, die bei der Titrierung mit Phenolphthalein 12,6—14 cem $\frac{1}{10}$ -n. Alkali u. gemessen mit Methylorange 16,4—21 cem entspricht. Für die hygienisch-physiologische Beurteilung der Hüttensalze nimmt Vf. für 100 g eine Oxydalkalität von 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. und für die Alkalicarbonatalkalität 8 cem $\frac{1}{10}$ -n. Alkali an; diese Werte liegen über dem Durchschnitte und entsprechen einem Gehalt von 100 g Hüttensalz an 28 mg CaO und 43 mg Na_2CO_3 . Daneben sind noch 1,2—1,6% Gips, sehr kleine Mengen MgO und wechselnde Körnchen und Krümchen von Fe_3O_4 vorhanden. Der Verwendung dieses Hüttensalzes bei der Bereitung der menschlichen Nahrung stehen keine Bedenken entgegen. — Das besprochene Verf. der Hüttensalzdarst. hat noch ein besonderes hygienisches Interesse, weil es gar keine Abwässer gibt. (Chem.-Ztg. 40. 6—7. 1/1.; 28—29. 5/1. Würzburg. Hyg. Inst.) RÜHLE.

K. Nugel, *Das Metallhüttenwesen auf dem Internationalen Ingenieurkongress in San Francisco am 20—25. September 1915*. Sammelreferat nach amerikanischen Veröffentlichungen über die *Metallurgie, physikalischen Eigenschaften, Metallographie von Kupfer, Gold und Silber, Zink, Blei*. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 28—37. 22/1. 50—63. 8/2. Berlin.) GROSCHUFF.

Bernhard Osann, *Das Verhalten des Schwefels im Hochofen*. Anschließend an frühere Darlegungen (Stahl u. Eisen 32. 465; C. 1912. I. 1933) gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. der *Theorie der Entschwefelung des Eisens im Hochofen*. (Stahl u. Eisen 36. 210—14. 2/3. Clausthal. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

A. Pomp, *Einfluß der Wärmebehandlung auf die Kerbzähigkeit, Korngröße und Härte von kohlenstoffarmem Flußeisen*. Vf. untersuchte reines Flußeisen (mit 0,08% C, Gesamtverunreinigung 0,222%). Nach dem Glühen oberhalb 1000° und langsamer Kühlung nimmt die Kerbzähigkeit ab, und zwar um so schneller, je höher die Glüh-temp. liegt; dabei wird ein Sprödigkeitsmaximum nach 38-stündigem Glühen bei 1100°, 2-stdg. Glühen bei 1200° u. 1-stdg. bei 1300° erreicht. Die Korngröße wächst bis 1100° nur wenig, oberhalb dieser Temp. aber rasch, während die Härte mit steigender Glüh-temp. nur unerheblich abnimmt. Schreckt man das Flußeisen nach dem Glühen ab, so tritt beim Glühen bis 1100° praktisch keine Abnahme der Kerbzähigkeit ein; erst bei 1200° beginnt die Schlagfestigkeit mit steigender Glüh-dauer zu sinken und erreicht bei 1300° nach 2-stdg. Glühen ein Minimum. Die Härte des abgeschreckten Materials steigt von 700 bis 1100° langsam, oberhalb 1100° rascher, bis sie bei 1300° einen Wert von ca. 230 Brinelleinheiten erreicht. Durch Glühen bei hohen Temp. überhitztes kohlenstoffarmes Flußeisen läßt sich durch einstündiges Glühen bei Temp. oberhalb A_{c_2} mit nachfolgender langsamer Abkühlung oder durch kurzes Glühen oberhalb A_{c_2} mit nachfolgendem Abschrecken und Anlassen vollständig regenerieren; das regenerierte Eisen zeigt teilweise höhere Schlagfestigkeiten als das ursprüngliche, nicht überhitzte Material. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 49—59. Jan. 65—78. Febr. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Oberhoffer, L. Lauber und H. Hammel, *Über die Ergebnisse von Schmiedeversuchen mit Flußeisen und Stahl*. Vf. haben die orientierenden Verss. von OBERHOFFER (Stahl u. Eisen 33. 1507; C. 1913. II. 1780) durch weitere an 3 Materialien (mit 0,1, 0,4 und 0,77% C) ausgeführten Verss. ergänzt. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 36. 234—38. 9/3. 263—67. 16/3. Breslau. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Bosshard und R. Pfenninger, *Versuche über das Verhalten von Eisen gegenüber Wasser und wässerigen Lösungen im Dampfkessel*. Das Ergebnis der Unters. ist, daß unter den Bedingungen, die im Dampfkessel herrschen, die Rostbildung durch verschiedene Beimengungen zum W. wesentlich anders beeinflußt wird als bei niedrigen Temp. und unter Atmosphärendruck. Am wenigsten wirkt CO_2 -freies, destilliertes W. auf Fe ein. Besonders stark rostbildend wirken Chloride und Mg-Salze. Durch Zusatz von Soda zu CO_2 -haltigem dest. W. wird Rostschutz erst bei einem Sodagehalte von über 10‰ bewirkt. Züricher Leitungswasser wirkt stärker rostbildend als dest. W. Durch Sodazusatz wird die Rostbildung vermindert, aber erst durch 10‰ Soda annähernd verhindert. NaOH bewirkt schon in einer Konzentration von 0,1‰ Rostschutz. Bei 1‰ ist die Schutzwrkg. am stärksten. Da NaOH aus Soda durch anhaltendes Kochen im Dampfkessel allmählich entsteht, so erklärt sich, daß auch Soda in Konzentrationen, die

an sich rostbildend wirken, bei längerem Betriebe schützend wirkt. Die rostbildende Wrkg. von Salzen kann durch Zusatz von mindestens 10‰ Soda erheblich vermindert werden. Na-Hydrosulfit bewirkt in geringer Konzentration (0,6‰) Rostschutz; höhere Konzentrationen wirken ungünstig, auch bei gleichzeitigem Zusatz von Soda. (Chem.-Ztg. 40. 5—6. 1/1.; 46—48. 12/1.; 63—64. 15/1.; 91—92. 26/1. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule) RÜHLE.

M. Liebig, *Das ununterbrochene Zinkgewinnungsverfahren nach Roitzheim und Remy*. Vf. schildert die Entw. und Ausbildung dieses Verf. (Herst. von Zn aus ZnO in stehenden Retorten ohne Betriebsunterbrechung) zur praktischen Durchführbarkeit. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 143—56. 22/3. Godesberg.) GROSCHUFF.

Heinrich O. Hofman, *Die Metallurgie des Kupfers*. Abhandlung über die Fortschritte in der Metallurgie des Kupfers während der letzten zehn Jahre. (Journ. Franklin Inst. 181. 83—97. Januar 1916. [20/10. 1915*.] Massachusetts Inst. of Technology, Boston, Mass.) JUNG.

Vl. Staněk, *Untersuchungen über die Saturationsgeschwindigkeit*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 39. 1; C. 1914. II. 1483.) Es wurde früher (l. c.) bereits festgestellt, daß die zur Ausscheidung einer bestimmten CaO-Menge mit einem bestimmten CO₂-Strom benötigte Zeit unter sonst gleichen Verhältnissen von dem Reinheitsquotienten des Saftes abhängt. Bei der Saturation von Diffusions-säften verschiedenen Ursprungs betragen die Unterschiede bis über 100%; im allgemeinen erhöhte sich die Saturationsgeschwindigkeit mit steigendem Saftquotienten. Bei der Lsg. der Frage nach den Ursachen für die beschwerliche Saturation stieß Vf. auf größere Schwierigkeiten; insbesondere zeigte sich, daß es für den vorliegenden Zweck unmöglich war, die CO₂, wie üblich, in die Fl. einzuleiten. Um die Fähigkeit der CaO-haltigen Zuckerlsg., CO₂ unter der Einw. verschiedener Stoffe und Umstände zu absorbieren, zu ermitteln, mußte die Menge der auf einer gegebenen Oberfläche der Fl. absorbierten CO₂ bestimmt werden. Es gelang, einen App. zu bauen, der diesen Bedingungen entsprach; er wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Die CO₂ wird in ihm mit der sich rasch erneuernden Oberfläche der Fl. in Berührung gebracht. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Gesetze, die die Absorption der CO₂ durch alkal. Zuckerlsg. beherrschen, sowohl beim Einleiten in die Fl. wie auch bei Überleiten der CO₂ über die Fl. die gleichen sind. Die Temp., bei der die Unterss. ausgeführt wurden, betrug 85°. Es ergab sich: Die Saturationsgeschwindigkeit ist im allgemeinen anfangs kleiner, steigt später und nimmt am Schlusse wieder ab. Steigende Konzentrationen der Zuckerlsg., insbesondere von über 15%, begünstigen die Absorption. Wird der Zuckerlsg. der CaO bei gewöhnlicher Temp., also vor der Erwärmung auf die Saturationstemp., zugefügt, so verdreifacht sich fast die Saturationsgeschwindigkeit in der ersten Saturationsspanne. Die Trockenscheidung erwies sich als vorteilhaft gegenüber der Scheidung mit Kalkmilch. Längeres Erwärmen der Zuckerlsgg. mit CaO vor der Saturation vermindert die Saturationsgeschwindigkeit. Rübenpüpe oder mit h. W. hergestellter Auszug derselben, Asparagin, Alkalisalze der Glutamin- und Asparaginsäure, Invertzucker und CaCl₂ beeinträchtigen die Absorption der CO₂, Betain, Na u. K-Acetat u. NaCl erwiesen sich als wirkungslos. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 249—65. März. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

E. K. Halle, *Die Färberei im letzten Vierteljahr 1915* (vgl. S. 593). Bericht

über die auf dem Gebiete der Färberei veröffentlichten Arbeiten und Patente. (Färber-Ztg. 27. 84—86. 15/3.) JUNG.

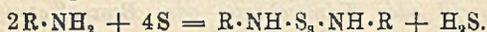
Felix Kunert, *Fortschritte in der Eisfarbenerzeugung mittels der neuen Naphthole der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron*. Ausführliche Beschreibung der in der Praxis geübten Verf. und der darauf bezüglichen Neuerungen in der *Eisfarbenerzeugung* in den verschiedenen Zweigen der Färberei. (Färber-Ztg. 27. 49—53. 15/2. 66—68. 1/3. und 86—90. 15/3.) JUNG.

Josef Pokorný, *Über Dianisidinblau*. Das *Dianisidindisazo- β -naphthol-Cu*, das nach FRIEDLÄNDER (ULLMANNs Enzyklopädie d. techn. Chemie 1915. Bd. II) ein Blau ist, ist noch ein Violett; das Blau bildet sich nur dann, wenn Cu-Salze in der Tetrazolsg. und Fettsäuren in der Naphtholzubereitung, wenn also Cu und Fettsäure gleichzeitig vorhanden sind. (Chem.-Ztg. 40. 10. 1/1.) RÜHLE.

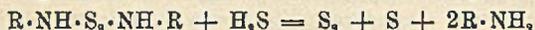
I. Ostromyslenski, *Neue Methode zur kalten Vulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Schwefel oder Trinitrobenzol oder Benzoylperoxyd* (vergl. S. 787). 1. Kalte Vulkanisation von Kautschuk mittels Schwefel in Ggw. von Metalloxyden und Aminen. Die Vulkanisation von Kautschuk mittels S in Ggw. von primären und sekundären aliphatischen Aminen und Metalloxyden findet auch bei gewöhnlicher Temp. statt. Besonders rasch verläuft die Vulkanisation von chemisch reinem Kautschuk, z. B. von *n. Erythrenkautschuk* usw. Selbst wenn das Ausgangsgemisch auf Walzen in der Kälte bearbeitet wurde, wird dieses nach 1—3-monatelangem Liegen bei Zimmertemp. vulkanisiert. Analog verhält sich anormaler *Dimethylerythrenkautschuk*. Auch *natürlicher Kautschuk* (Parakautschuk usw.) kann bei Zimmertemp. vulkanisiert werden, der Vorgang erfordert aber etwas längere Zeit. Wird das angewandte Gemisch (Kautschuk, S, Amin, Oxyd) 10—40 Min. auf 40—60° erhitzt, so wird es bereits nach 10—48 Stdn. in der Kälte vulkanisiert. Die äußeren Eigenschaften des Gemisches werden nach dem kurzen Erhitzen nicht verändert; vorhergehendes Erhitzen löst aber die Vulkanisation aus und beschleunigt den Prozeß außerordentlich. Die Vorteile dieser kalten Vulkanisation werden eingehend besprochen. Unter anderem wird die Form der auf Walzen hergestellten Kautschukblätter usw. bei der Vulkanisation in der Kälte nicht verändert; die Anwendung von besonderen Metallformen ist deshalb überflüssig. Der „*Vulkanisationsgrad*“ wird im vorliegenden Falle am zweckmäßigsten in der Weise bestimmt, daß man die Zeit feststellt, welche zur vollkommenen Vulkanisation des angewandten Kautschuks bei 130—145° erforderlich ist. — 2. Auch die Vulkanisation von Kautschuk mittels 1,3,5-Trinitrobenzol oder Benzoylperoxyd kann bei Zimmertemp. durchgeführt werden. Die Ggw. von besonderen Katalysatoren ist hier überflüssig. Verss. ergaben jedoch, daß Ggw. von Aminen (z. B. Anilin, Piperidin usw.) den mit Nitroverb. vulkanisierten Kautschuk vor der Zers. beim Liegen an der Luft zu schützen vermag. Auch bei der k. Vulkanisation mit Trinitrobenzol übt vorhergehendes kurzes Erhitzen des Gemisches auf 50—60° einen günstigen Einfluß auf den Vulkanisationsverlauf aus. Bei Anwendung von Benzoylperoxyd als Vulkanisationsmittel darf das Gemisch nicht länger als etwa 10—40 Sekunden auf 30—80° erhitzt werden, u. zwar unter Luftabschluß. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1885—92. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

I. Ostromyslenski, *Über die Wirkung von Aminen und Metalloxyden bei der Vulkanisation von Kautschuk*. Ein Gemisch von Aminen und Metalloxyden vermag die *Vulkanisationstemp.* von 145 bis auf 10° herabzusetzen und den Vulkanis-

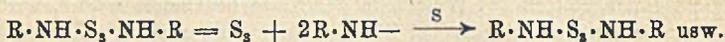
sationsprozeß sehr bedeutend zu beschleunigen (vergl. frühere Abhandlungen und vorst. Ref.). Die Beschleunigung der Vulkanisation wird schon in Ggw. von etwa 0,05% Amin beobachtet. Amine vermögen als solche den Vorgang nicht zu beschleunigen; nur bei gleichzeitiger Ggw. von Oxyden üben sie diese Wrkg. aus. Nur *primäre* und *sekundäre aliphatische Amine* beschleunigen die Vulkanisation von Kautschuk; *tertiäre* und *aromatische Amine* verhalten sich indifferent. Indifferent verhalten sich ferner *fettaromatische Amine*, deren N mit dem Benzolring direkt verbunden ist, z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$. Dagegen wirkt z. B. *Phenylmethylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ebenso gut wie *aliphatische Amine*. — *Aromatische Amine* werden durch Erhitzen mit S auf 180–190° nicht verändert; bei Ggw. von PbO, MgO usw. werden sie dagegen in die entsprechenden *Trithioozonide* umgewandelt (vgl. HODGSON, Journ. Chem. Soc. London 101. 1693; C. 1912. II. 2069). Auf Grund dieser Tatsachen kann man sich die Wrkg. der Amine folgendermaßen vorstellen: In dem angewandten Gemisch von *Kautschuk*, *S*, *Amin* und *Metalloxyd* reagiert zunächst das Amin mit dem S (diese Rk. kann nur in Ggw. von Metalloxyden stattfinden) unter B. des entsprechenden *Thioozonids*:



Das Thiozonid gibt den S an Kautschuk ab unter Abspaltung von Amin:



oder des Aminradikals, welches unter dem Einfluß der Metalloxyde wiederum S addiert unter B. des Thioozonids:



Das Thiozonid desamins spielt also die Rolle eines S-Überträgers; es wirkt katalytisch bei der B. des Thioozonids des Kautschuks, in welchem dann die Quellung des unveränderten Kautschuks stattfindet (vgl. frühere Ref.). Nur *primäre* und *sekundäre Amine* bilden in Ggw. von Oxyden Thioozonide; demgemäß wirken nur diese Amine beschleunigend auf den Vulkanisationsvorgang. Thioozonide *aromatischer Amine* sind ziemlich beständig und können deshalb nicht als S-Überträger bei der Vulkanisation von Kautschuk wirken. — Die Annahme, daß *Amine* in Ggw. von Oxyden S unter Umwandlung in *Thioozon*, S_3 , aktivieren, wurde durch folgende Verss. bestätigt. Gelber, gewöhnlicher S. ist in *primären* und *sekundären aliphatischen Aminen*, z. B. in Piperidin, mit brauner Farbe l. Beim Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbade, langsamer bei Zimmertemp., fällt der S aus, unter Umwandlung in eine unl. Modifikation; er sammelt sich am Boden des Gefäßes an in Form einer zähen, plastischen, schwarzbraunen M., die mit *aktivem Schwefel*, S_3 , identisch ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1892–98. 17/12. 1915. Moskau.)

SCHÖNFELD.

G. Gschwender, *Ägyptens Baumwollkultur*. Zusammenfassende Besprechung der Art des Anbaues, der Sorten und der Art der Ernte der ägyptischen Baumwolle, nebst einigen Zahlenangaben darüber. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 56–59. 29/2. 1916. [20/12. 1915]. Tübingen.)

RÜHLE.

Alex. Naumann, *Ausnutzung des Kokes als Heizstoff*. Vf. vergleicht die Leistungsfähigkeit fester u. gasförmiger Brennstoffe. Die festen Heizstoffe stehen weitaus hinter den Heizgasen, bezw. ihrer Heizwirkungen zurück. Dies gilt auch für Koks, der jetzt infolge des Krieges in größerer Menge erzeugt wird. Es empfiehlt sich daher, den Koks nicht in fester Form zu verfeuern, sondern ihn vorher in eine gasförmige Form überzuführen, am besten in Wassergas. (Chem.-Ztg. 40. 285–88. 29/3. Gießen.)

BYK.

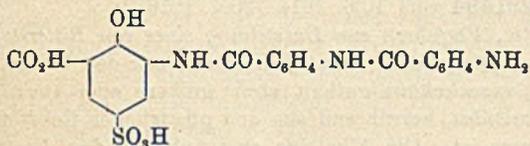
Patente.

Kl. 12a. Nr. 291519 vom 23/12. 1914. [20/4. 1916].

Pfeifer & Langen, G. m. b. H., Elsdorf, Rhld., *Filter für Flüssigkeiten, insbesondere Zuckersäfte*. Es wird als Filtermaterial ein aus Papiergarnen gewebter Filterstoff verwendet.

Kl. 12o. Nr. 291351 vom 12/6. 1914. [18/4. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen der aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man aromatische, nicht der Naphthalinreihe angehörige aminoacidylierte Aminosäuren, die den Aminoacidylrest zweimal oder mehrere Male hintereinander enthalten, mit Phosgen oder Thiophosgen oder ihren Ersatzprodd. behandelt. Die Produkte sind therapeutisch wirksam ähnlich denjenigen des



Pat. 278122 (C. 1914. II. 964). — Die *m*-Aminobenzoylverbindung der *m*-Aminobenzoylamino-sulfosalicylsäure von der nebensteh. Formel liefert einen

Harnstoff, dessen Natriumverb. ein weißes Pulver bildet. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Darst. des Harnstoffs aus der *m*-Aminobenzoyl-*m*-aminobenzoylamino-carbazoldisulfosäure u. des Thioharnstoffs aus *m*-Aminobenzoyl-*m*-aminobenzoylanilin-2,5-disulfosäure.

Kl. 12o. Nr. 291490 vom 1/4. 1911. [20/4. 1916].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung einer Doppelverbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Harnstoff* unter Benutzung geringer Mengen eines anorganischen alkalibindenden Stoffs von schwach saurem Charakter zum Haltbarmachen, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz des alkalibindenden Stoffes vor der Abscheidung der Doppelverb. aus der wss. Lsg. ihrer Bestandteile erfolgt. Als Zusätze sind die sauren Salze der Phosphorsäure Mononatriumphosphat und Natriummetaphosphat, sowie die Borsäure angeführt.

Kl. 12o. Nr. 291541 vom 26/6. 1914. [20/4. 1916].

Richard Lüders, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Darstellung von Joddioxypropan*. Man gelangt durch Behandeln von α -Chlorhydrin mit Jodalkalien bei einer 90° nicht übersteigenden Temp. und unter Ausschluß von Licht zu dem Joddioxypropan, welches für medizinische Zwecke als Ersatz für Jodalkalien wertvoll ist. Joddioxypropan schm. bei 48—49°, ist ll. in W. und in A.

Kl. 12p. Nr. 291421 vom 28/4. 1914. [15/4. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249908; C. 1912. II. 776.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aus Chininderivaten und Dialkylbarbitursäuren*. Aus dem Hauptpatent ist ein Verf. zur Darst. von Verb. aus Chinin und Dialkylbarbitursäuren bekannt, welche wertvolle therapeutische Eigenschaften aufweisen. Es hat sich gezeigt, daß die Verb. aus Chininderivaten (*Hydrochinin*, *Äthylhydrocuprein*, *Propylhydrocuprein*) und Dialkylbarbitursäuren sich vor den Dialkylbarbitursäuren selbst und deren Verb. mit Chinin durch weit größere narkotische Wrkkg. auszeichnen. Die Toxizität der *Hydrochinin*- und *Äthylhydrocupreindialkylbarbitursäuren* ist zwar gegenüber den

Chinindialkylbarbitursäuren etwas größer, die Einführung des höheren Radikals *Propyl* an Stelle des *Äthyls* nur in eine der beiden Komponenten bewirkt aber bereits eine bedeutende Verminderung der Toxizität, die der der *Chinindialkylbarbitursäuren* fast gleich kommt. Schon die *Propylhydrocupreindipropylbarbitursäure* ist, selbst in größeren Mengen genossen, vollständig unschädlich. Die Darst. der neuen Verbb. erfolgt durch Wechselwrkg. molekularer Mengen der entsprechenden Komponenten oder deren Salze in Ggw. geeigneter Lösungsmittel. — *Hydrochinindäthylbarbitursäure* farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, F. 110°, sl. in Chlf., A., Essigester, weniger l. in k. Ä., Aceton, Bzl., ll. in h. Bzl., swl. in W. und Lg. — *Diäthylbarbitursäures Äthylhydrocuprein* stumpfe, lanzettförmige, farblose Nadelchen, F. 161—162°, ll. in A., Aceton und Chlf., zl. in Ä. und Bzl., wl. in h. W. — *Äthylhydrocupreindipropylbarbitursäure* farblose, elektrische Nadelchen, F. 127—128°. — *Propylhydrocupreindipropylbarbitursäure*, weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, F. 103°.

Kl. 12q. Nr. 291494 vom 10/6. 1914. [20/4. 1916].

Heinrich Buer, Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines von Bitterstoffen vollkommen freien Lecithins aus pflanzlichen Rohstoffen*. Das nach den bisher bekannten Verff. hergestellte *Pflanzenlecithin* enthält stets größere oder geringere Beimengungen von *Pflanzenalkaloiden*, herrührend aus den pflanzlichen Rohstoffen, aus denen das Lecithin gewonnen ist. Die Alkaloide sind teils mit dem Lecithin innig gemischt, teils chemisch an das Lecithin gebunden. Die Beimengung von Alkaloiden beeinträchtigt die Beschaffenheit des Pflanzenlecithins vor allem insofern, als sie selbst bei Vorhandensein äußerst geringer Mengen dem Lecithin einen unangenehmen Beigeschmack verleiht, wodurch die Verwendung des Pflanzenlecithins für manche technische Zwecke ausgeschlossen ist. Die vollkommene Entfernung der Alkaloide aus dem Pflanzenlecithin gelingt dadurch, daß man das rohe Lecithin in einer Mischvorrichtung unter Zusatz geringer Mengen ($\frac{1}{2}$ —1%) Natriumbicarbonat mit zweckmäßig 10—15% W. enthaltendem Aceton längere Zeit kräftig wäscht, hierauf nach Abgießen der Lsgg. das Lecithin ein zweites Mal längere Zeit mit der gleichen Waschflüssigkeit nachwäscht, nach Abgießen der Lsg. das Lecithin ein drittes Mal mit chemisch reinem Aceton so lange wäscht, bis es wieder eine feste, wachsartige Beschaffenheit angenommen hat, und schließlich das Lecithin im Vakuum oder anderen geeigneten Vorrichtungen bei niedriger Temp. trocknet.

Kl. 16. Nr. 291495 vom 12/12. 1913. [19/4. 1916].

The Electric Smelting & Aluminium Co., Sewaren, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln*. Das Verf. besteht in dem Glühen einer Mischung von tricalciumphosphathaltigen Substanzen und alkalialuminiumsilicathaltigen Materialien und Behandeln des Glühprod. mit Salz- oder Schwefelsäure in Mengen, welche geringer sind als die zur Umwandlung des in dem Glühprod. enthaltenen Kalkes oder Aluminiumoxyds in die entsprechenden Chloride oder Sulfate erforderlichen.

Kl. 22f. Nr. 291516 vom 18/5. 1913. [19/4. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Körperfarben*. Das aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlorbenzophenon durch Erwärmen mit Ammoniak erhaltliche 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminobenzophenon, F. 292°, wird mit den in der Farblackfabrikation üblichen Substraten, wie Tonerde, Blanchfix, Kaolin, Schwespat, vermischt. Man erhält Körperfarben von klarem, gelbem Ton.