

24 16/11. a.

Chemisches Zentralblatt.

1918 Band II.

Nr. 13/14.

2. Oktober.

Apparate.

Jaroslaw Milbauer, *Über einen Universalgasometer*. Der im Original abgebildete und ausführlich beschriebene Gasometer bietet die Möglichkeit, aus dem Gasvorrat einen konstanten Strom zu entnehmen und den Gasdruck nach Belieben zu regeln. Vertrieb des Gasometers erfolgt durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 161—62. 21/5. Lab. d. Inst. d. anorg. Technologie. K. K. Böhm. techn. Hochschule. Prag.) JUNG.

Jaroslaw Milbauer, *Über einen Thermoregulator für Apparate mit konstanter Wasserhöhe*. Um in Apparaten eine konstante Wasserhöhe zu erzielen, ist der beschriebene Thermoregulator derart konstruiert, daß beim Anstieg des W. in dem Thermoregulator auf das in einer Capillare befindliche Hg ein genügender Druck ausgeübt wird, um das in einem zweiten Zylinder angeordnete Schwimmventil zu heben, welches den Gaszutritt durch Hg-Verschluß regelt. Sobald der Zulauf des W. geringer wird, vermindert sich auch der Druck; das Ventil sinkt und sperrt den Zutritt von Gas teilweise ab. Der App. ist im Original abgebildet und wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, hergestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 162—64. 21/5. Prag.) JUNG.

C. Harries und Reinold Haarmann, *Über einen Laboratoriumsapparat zur Wasserdampfdestillation im Vakuum*. Vff. beschreiben eine für das Laboratorium geeignete Ausführungsform zur Dest. mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 788—90. 13/6. [9/2.]) SCHÖNFELD.

Rudolf Kaesbohrer, *Vereinfachtes Arbeiten mit dem Nitrometer*. Das Ablesen am Nitrometer nach G. LUNGE läßt sich vereinfachen, wenn man das Gasvolumen bei gleich hochstehenden Quecksilberkuppen abliest, nach dem Druckausgleich mit der äußeren Luft den Quecksilberstand abliest und die Differenz bei der Umrechnung vom Barometerstand abzieht. Die Methode erspart eine Division und ist genauer. (Chem.-Ztg. 42. 296. 19/6.) JUNG.

A. Gawalowski, *Spritzflasche für sterilisiertes, keimfrei verbleibendes destilliertes Wasser und andere Flüssigkeiten für bakteriologische Arbeiten*. Die Spritzflasche besitzt ein Blasrohr, das durch ein krause Glaswolle enthaltendes Einschaltungsgefäß unterbrochen ist u. in einem durch ein Röhrchen verschließbares Mundstück endigt. In das Steigrohr ist das Spritzrohr mittels eines weich paraffinierten Korkes derart eingefügt, daß es mit der Düsenpitze beliebig nach abwärts, seitlich oder nach oben gedreht werden kann. Die Spritzflasche ist im Original abgebildet und ausführlich beschrieben und kann durch die Firma STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf bezogen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 230—31. 1/7. Raitz bei Brünn in Mähren.) JUNG.

Earl C. H. Davies, *Das Schleifen von Glasspitzen für Tropfgewichtsapparate*. Das Glas wird gewöhnlich in einer Präzisionsdrehbank geschliffen, bis der Querschnitt des Rohres nahe der Spitze ein Kreis ist, wonach das Ende abgeschliffen wird, bis es flach ist, u. die Schneiden scharf sind. Um Ausbrechen des Randes während des Vorgangs zu verhüten, wird die Spitze am besten in einen unten vollkommen flachen Kupferring mittels Wachs eingebettet. Gewisse dabei auftretende Übelstände lassen sich vermeiden, wenn man an Stelle des Wachses Woodsches Metall oder eine andere niedrigschmelzende Legierung benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 784—85. St. Louis [Mo.]. BUSCH Hall. Washington Univ.)

SPIEGEL.

Foth, *Raschigringe als Zusatz für Sieb- oder Glockenböden in den Destillier- und Rektifizierkolonnen*. Für die Spiritusindustrie kommt die Verwendung der RASCHIGSchen Ringe in Frage für die Rektifiziersäulen der Destillierapparate zum Verstärken des Destillats aus den Maischesäulen u. für die Säulen der Rektifizierapparate zum Verstärken und Reinigen des Rohsprits. Eigene Erfahrungen mit RASCHIGSchen Ringen besitzt Vf. nicht, da aber die Hauptbedingung für die Wrkg., innige Durchmischung des im Kondensator niedergeschlagenen und in der Rektifiziersäule herabrieselnden Phlegmas mit den aus der Maische aufsteigenden A-Dämpfen gegeben ist, so ist an Gewinnung hochprozentigen A. nicht zu zweifeln. Dagegen erscheint es dem Vf. zweifelhaft, ob ohne Rektifiziersäule mit getrennten festen Böden wirklicher Feinsprit hergestellt werden kann. Für die Qualität des Sprits ist nicht allein die Gradstärke maßgebend; die Gefahr, daß Flüssigkeitsteile aus den unteren Teilen des Dephlegmators mechanisch nach oben mitgerissen werden, ist beim RASCHIGSchen Dephlegmator größer als bei der Rektifiziersäule mit festen Glocken- oder Siebböden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 41. 299—300. 1/8.)

RAMMSTEDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Anselmus Böttius de Boodt (1550—1632)*. Lebensbild des Mineralogen. (Chemisch Weekblad 15. 628—71. 25/5.) SCHÖNFELD.

F. M. Jaeger, *Nachschrift: Willem Homberg*. (Vgl. Chemisch Weekblad 15. 316; C. 1918. I. 798.) Besprechung der Angaben von PETERS (Chem.-Ztg. 27. 1249) über das Wirken des Chemikers. (Chemisch Weekblad 15. 602—5. 18/5.)

SCHÖNFELD.

Fritz Straus, *Johannes Thiele †*. Über sein Leben und Wirken. (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 117—19. 18/6. Straßburg i. Els. u. Berlin.) JUNG.

Walter Brieger, *Zur „Entsalzung des Meerwassers“ bei Aristoteles*. Nach einer Stelle aus der „Magia naturalis“ des JOHANN BAPTISTA PORTA (1591) hat dieser Physiker das Experiment des ARISTOTELES (vgl. Chem.-Ztg. 35. 629; C. 1911. II. 484) zur Entsalzung des Meerwassers bei der Nachprüfung für falsch befunden. Auf die Theorie des ARISTOTELES dürfte ein Vorläufer der Tiefseeschöpfungapparate nach dem Vorschlag OLDENBURGS im Jahre 1663 zurückzuführen sein. (Chem.-Ztg. 42. 302. 22/6.)

JUNG.

G. Ciamician und M. Padoa, *Betrachtungen über die Natur der chemischen Affinität und der Valenz der Atome*. (Journ. de Chim. physique 16. 97—106. — C. 1918. II. 85.) MEYER.

Curt Schmidt, *Periodisches System und Genesis der Elemente*. Nach Ansicht des Vfs. (vgl. „Das periodische System“, Leipzig 1917; Ztschr. f. physik. Ch. 75.

651; C. 1911. I. 775) ist das periodische System komplexer Natur, d. h. es setzt sich aus mehreren genetisch verbundenen Partialsystemen mit selbständigem Entwicklungs gange zusammen. Auf dieser Grundlage behandelt Vf. das Wasserstoffproblem, die Einordnung der seltenen Erden, die Erscheinung der sogen. doppelten Periodizität in Verb. mit dem sogen. kubischen oder dreidimensionalen System, den Charakter der achten Gruppe namentlich in bezug auf die Wertigkeitsverhältnisse, die Natur der zwischen H und He fehlenden Elemente. Nach einer Betrachtung über die Atomgewichtsquotienten der Gruppenelemente, den Ursprung des Aktiniums und die Atomgewichte der Manganhomologa entwirft Vf. eine allgemeine Entwicklungstheorie auf Grund des ontogenetischen Prinzips der Serienentw. typischer Kondensationsformen unmittelbar aus dem Protyl und des phylogenetischen Prinzips der Gruppenentw. durch Integration aus den primären Elementen. Auf Grund dieser Theorie gibt Vf. eine entwicklungsgeschichtliche Erklärung für die Periodizität der Elemente, die Anomalie des Tellurs, die Wiederholung der Triaden in der achten Gruppe, die relative Häufigkeit der einzelnen Elemente, die Diskrepanzen zwischen *periodischem System und Sternspektroskopie*, die *Radioaktivität* als notwendige Phase im allgemeinen *Entwicklungsgang der Materie* u. stellt schließlich eine *genetische Nomenklatur der Radioelemente* auf. Bezüglich der Einzelheiten müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 103. 79—118. 14/5. 1918. [23/11. 1917.] Dresden. Unterrichtsminist.) GROSCHUFF.

H. Stanley Allen, *Molekularfrequenz und Molekülzahl*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 34. 488; C. 1918. I. 506.) Aus den Atomzahlen der einzelnen Elemente eines Moleküls setzt Vf. eine Molekülzahl N so zusammen, daß er setzt:

$$N = a N_A + b N_B + c N_C,$$

wobei die zugrunde liegende Verb. die Formel $A_a B_b C_c$ haben möge, und wobei N_A , N_B u. N_C die Atomzahlen der Elemente A , B u. C bezeichnen; a , b und c sind die Anzahlen der drei Atomarten im Molekül. So ist etwa die Molekülzahl von W. 10, denn die Kernladung von Wasserstoff ist 1, diejenige von Sauerstoff 8. Aus der spezifischen Wärme bei tiefen Temp. läßt sich nach NERNST (Vorträge über kinetische Theorie 79) eine charakteristische Frequenz auch für viele Verb. als solche ableiten. Auch kann man nach der Formel von LINDEMANN aus der F.-Temp. eine solche herleiten, wenn man setzt: $\nu = 3,08 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e / M V^{2/3}}$ (T F.-Temp., M Mol.-Gew., V Molekularvolumen). Nach dem Vf. soll die nach einer dieser Methoden erhaltene charakteristische Frequenz der folgenden Beziehung unterliegen: $N\nu = n\nu_A$ oder $N\nu = (n + \frac{1}{2})\nu_A$, wo N die eben definierte Molekülzahl, n eine ganze Zahl u. ν_A eine Konstante ist, die Fundamentalfrequenz, deren Zahlenwert Vf. zu $21 \cdot 10^{12} \text{ sek}^{-1}$ angibt. Die Frequenzzahl n wird aus der charakteristischen Frequenz für eine Reihe von Lithiumsalzen, für eine Reihe von Chloriden einwertiger Metalle und von organischen Verb., so für eine Reihe SS., Phenole, Ketone usw., berechnet. Die Werte von n sind für die anorganischen Verb. mit größerer Genauigkeit ganzzahlig als für die organischen. Wenn wie im Falle des W. die Berechnung für das einfache Molekül keine ganzzahligen Werte für n ergibt, so läßt sich im allgemeinen doch ein Polymeres angeben, für welches dies der Fall ist; so für W. das trimere Molekül. Mit Hilfe der Formel von LINDEMANN läßt sich ableiten, daß $N\nu$ für eine Multiplikation des Mol.-Gew. mit x im Verhältnis $x^{\frac{1}{3}}$ wächst. Die Frequenzzahl n soll mit der Zahl der Valenzelektronen des Moleküls zusammenhängen. (Philos. Magazine [6] 35. 338—49. April. Univ. London. King's College.)

BYK.

Rudolf Vogel, *Über die Beziehungen der seltenen Erden zum periodischen System*. Vf. bespricht zunächst die früheren Ansichten über die Stellung der seltenen Erden im periodischen System, erörtert die neueren Gesichtspunkte für die Vergleichung des chemischen Habitus, sowie die Stellung der seltenen Erden zu der neueren Begründung des periodischen Systems, wie sie sich auf Grund der RUTHERFORD-BOHR'schen Atomtheorie und der Röntgenspektren der Elemente entwickelt hat, u. gibt eine geometrische Darst. des Verhältnisses der seltenen Erden, sowie der achten natürlichen Gruppe zum periodischen System. Es kann als erwiesen gelten, daß die seltenen Erden, wie besonders auch eine vergleichende Diskussion der binären Systeme zeigt, in ihrer Gesamtheit außerhalb des Verbandes der acht natürlichen Gruppen stehen, eine Tatsache, welche durch keine Ordnungskünste beseitigt werden kann. Auch eine Zusammenfassung der seltenen Erden als „Isotopen“ auf einen Platz des Systems ist wegen der Verschiedenheit der „Kornladungen“ u. damit auch der „Atomzahlen“ nicht möglich. Vf. schlägt vor, das periodische System in Form einer Schraubenlinie darzustellen, deren einzelne Schleifen bei den normalen Reihen parallel und von gleicher Größe sind, während die seltenen Erden und ebenso die Elemente der achten Gruppe auf kleinere, den anderen nicht parallele angeordnet werden. Auf diese Weise läßt sich allen Eigenheiten Rechnung tragen, ohne die Kontinuität der ganzen Elementenreihe zu unterbrechen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 177—201. 9/4. 1918. [1/8. 1917.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. IV.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 41; C. 1918. I. 906.) Vf. beschäftigt sich weiter mit der graphischen Darlegung der Lsgg. der Salzgemenge ($\text{Na}_2\text{,K}_2\text{,Mg}$) ($\text{Cl}\text{-SO}_2$) bei Berücksichtigung des Wassergehaltes und legt die Beziehungen zwischen dem Wassergehalt der Temp. in allen Lsgg., die nicht auf den Grenzflächen liegen, dar, untersucht die Umsetzungen der Lsgg. in den Salzkörper auf den Zweisalzflächen, den Dreisalkurven und den Viersalzpunkten und setzt die Veränderung eines vollständigen Löslichkeitsbildes zwischen zwei Temp. auseinander. Der Gehalt an Na in den Lsgg. wird berücksichtigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 103. 1—54. 14/5. 1918. [24/11. 1917.] Hannover.) GROSCHUFF.

L. Berczeller, *Über die Verdrängung aus der Oberfläche*. Die Verss., die Vf. gemeinsam mit St. Heteny über die Verdrängung oberflächlichen-aktiver Substanzen aus der Oberfläche Luft-W. durch Alkohole angestellt hat, haben gezeigt, daß diese Wrkg. der Alkohole nicht nur von ihrer Oberflächenspannung in wss. Lsg. abhängt. Dies zeigen bereits vergleichende Unterss. der Glieder der homologen Reihe des Methylalkohols. Andererseits aber verändert sich bei verd. äquimolekularen Alkohollsgg. die verdrängende Wrkg. proportional zu der Oberflächenspannungserniedrigung des Alkohols. Kolloide werden viel leichter aus der Oberfläche verdrängt als Krystalloide, u. zwar um so leichter, je langsamer sie in die Oberfläche diffundieren. Es wird jetzt die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Konzentration des Alkohols geprüft. Die Messung der Oberflächenspannung wird mit dem TRAUBESchen Stalagmometer vorgenommen. Von den Alkoholen wurden *Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Isoamylalkohol* benutzt und deren verdrängende Wrkg. auf *Phenol, Valeriansäure, Thymol* und *Hämoglobin* geprüft. Als Maß der Verdrängung wird die Differenz der Tropfenzahl Δ gewählt. P ist der Prozentgehalt der Alkohole, D die Differenz der Tropfenzahlen einer alkoh. Lsg. gegenüber reinem W., die ein Maß für die oberflächenspannungsniedrigende Wrkg. der Alkohole ist. Dann ergibt sich, daß der Ausdruck $\frac{\Delta \sqrt{P^2}}{\sqrt{D}} = K$ von der Kon-

zentration des Alkohols nahezu unabhängig ist. Die Konstanten K für die verschiedenen zu verdrängenden Substanzen verhalten sich beim Übergang von einem Alkohol zum anderen nahezu proportional, und zwar für Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamylalkohol etwa wie 5 : 4 : 3 : 1. Dividiert man für die verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen die obigen Konstanten durch die Oberflächenspannungserniedrigungen der betreffenden Substanz, so sind die Quotienten nur wenig von der betreffenden aktiven Substanz abhängig und für den betreffenden Alkohol charakteristisch. (Kolloid-Zeitschrift 23. 31—35. Juli [29/4.] Budapest. Physiolog. Inst. d. Univ.)

Byk.

Richard Lucas, *Über das Zeitgesetz des capillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten.* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 21. 192; C. 1918. I. 569.) Die empirische Formel von Wo. OSTWALD für das Zeitgesetz des capillaren Aufstiegs enthält nicht die maximale Steighöhe und kann schon deshalb nicht genau richtig sein. Vf. leitet eine rationelle Formel zwischen Steighöhe h und Zeit t ab, die außerdem noch die Oberflächenspannung ω , den Zähigkeitskoeffizienten η , den Radius der zylindrisch gedachten Steigrohre r , den Randwinkel d , enthält, und die lautet:

$$h^2 = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cos d \cdot t \quad (\text{I}).$$

Setzt man in der empirischen Gleichung von Wo. OSTWALD:

$$\frac{h}{m} = k \cdot t, \quad m = 0,5, \quad k = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cos d,$$

geht die letztere in die rationelle Gleichung (I.) des Vfs. über. Bei der Prüfung der Formel I. hat man Fl. auszuschließen, die eine Änderung der Porenweite durch allmähliche Quellung der Zellfasern bewirken, wie SS., Laugen, W. Ferner empfahl es sich, solche Fl. auszuwählen, die hinsichtlich ihrer inneren Reibung bedeutende Unterschiede aufweisen, da die Aufstiegeschwindigkeit einer Fl. in erster Linie durch ihre Viscosität bedingt ist. Untersucht wurden deshalb die folgenden Fl. auf ihre Steiggeschwindigkeit: *Glycerin, Anilin, A., Nitrobenzol, Tetrachorkohlenstoff, Methylalkohol, Bzl., Chlf., Ä., CS₂*. An Papieren wurden verwendet: das sehr engporige Papier Nr. 602 extra hart, das Papier mittlerer Porenweite Nr. 598 und das außerordentlich rasch filtrierende, sehr weitporige Filterpapier Nr. 1450 von SCHLEICHER & SCHÜLL. Es liegen die m -Werte in der Tat sehr nahe bei 0,5 (zwischen 0,4 und 0,5); (die verbliebene Abweichung wird teils durch die Verdunstung erklärt, teils durch den Umstand, daß die Filterpapiere nicht genau kreisförmige Capillaren vorstellen. Die Porenweiten der drei Papiere stehen in dem Verhältnis 1 : 4 : 12,5. Das capillare Steigvermögen muß wegen des starken Anstiegs der Fluidität mit der Temp. stark mit der Temp. zunehmen. Danach müßte die Konstante k für A. bei 0° und bei 20° sich etwa im Verhältnis 1 : 1,4 unterscheiden, was in der Tat zutrifft. Messungen in Glascapillaren konnten wegen der großen Steiggeschwindigkeiten in solchen nur für zähe Fl. wie Glycerin, konz. H_2SO_4 u. Anilin vorgenommen werden u. ergaben hier nur vorläufige Resultate, die aber die Richtigkeit der Gleichung I. bestätigen. (Kolloid-Zeitschrift 23. 15—22. Juli [10/4.] Gera [Reuß])

Byk.

St. Procopiu, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten.* Zur Best. des Diffusionskoeffizienten mißt man die Konzentrationsänderungen der Lsg., die sich auf chemischem Wege, durch Beobachtung des optischen Brechungsvermögens oder der Leitfähigkeit bestimmen lassen. Vf. benutzt ein elektrometrisches Verf., das sich vor allem für große Verdünnungen

eignet. In einem senkrechten Rohr von 25 cm Höhe u. 6 cm Durchmesser befindet sich oben u. einige cm über dem Boden je eine Elektrode. Das Rohr ist mit dest. W. oder mit einer sehr verd. Salzlsg. beschickt, so daß zwischen den Elektroden keine Potentialdifferenz auftritt. Auf den Boden des Gefäßes wird nun mittels eines Scheidetrichters eine sehr dünne Schicht der konz. Salzlsg. gegeben, deren Oberfläche sich x cm von der unteren Elektrode befindet. Infolge der Diffusion dieser Schicht nach oben tritt zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz auf, die nach einer Zeit Θ ein Maximum erreicht. Aus den theoretischen Darlegungen, die wegen ihres mathematischen Inhaltes hier nicht wiedergegeben werden können, ergibt sich der Diffusionskoeffizient D dann zu $D = \frac{x^2}{2\Theta}$. Bei einem Vers. war

das Rohr anfangs mit einer 0,005-n. CuSO_4 -Lsg. gefüllt. Auf den Boden wurde eine 1 mm dicke Schicht einer 2-n. CuSO_4 -Lsg. gebracht. Die untere Elektrode befand sich $x = 6$ mm darüber. Bei 23° wurde das Maximum der EMK. nach 34250 Sekunden erreicht. Die mittlere Konzentration der Lsg. berechnet sich zu $\frac{n}{7}$. Dann ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu $D = 50 \cdot 10^{-7}$ qcm/Sek. (Ann. de Physique [9] 9. 96—112. Januar-Februar.)

MEYER.

M. Born, *Über die Maxwell'sche Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante und über eine Methode zur Bestimmung der Ionenladung in Krystallen.* Der Absorptionstreifen im langwelligen Ultrarot, jenseits dessen der Brechungsexponent stetig in den theoretischen Wert nach MAXWELL, die Quadratwurzel der DEK., einmündet, rührt von Schwingungen der geladenen Atome (Ionen) des Krystallgitters her. Da das Gebiet der Reststrahlen von den übrigen Gebieten anomaler Dispersion völlig getrennt ist, so ist für zweiatomige Krystalle der Verlauf des Brechungsindex im langwelligen Ultrarot von den Molekularkräften unabhängig und ist nur durch die MM. und Ladungen der Atome bestimmt. Insbesondere erhält man hierdurch einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Differenz $D - n_r^2$, wo n_r der nahezu konstante Wert des Brechungsindex zwischen den kurzwelligen und langwelligen ultraroten Eigenschwingungen ist, D die DEK. Gerade die Abweichung vom MAXWELLSchen Gesetz gewinnt hier also eine Bedeutung zur Best. der Frequenz der Gitterschwingungen. In dieser neuen Relation tritt auch die Wellenlänge multipliziert mit der Ladung des Atoms auf. Durch Vergleich mit der beobachteten Wellenlänge ist es daher möglich, die Ladung zu bestimmen. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen, indem sich zeigt, daß die Ladung eines Molions im festen Körper der Größenordnung nach gleich der im Elektrolyten, d. h. gleich der FARADAYSchen Konstante ist. Es werden drei Typen von Krystallgittern behandelt. Zu dem ersten Typus gehören NaCl , LiCl , KCl , KBr , KJ , RbCl , RbJ , CsCl , CsBr , CsJ , PbS ; zum zweiten ZnS ; zum dritten CaF_2 . Zur Ableitung der Dispersionsformel im Ultrarot wird der Satz benutzt, daß zur Berechnung des Brechungsindex für Wellen, die im Verhältnis zum Atomabstand lang sind, nur solche Schwingungen zu berücksichtigen sind, bei denen sich die einzelnen einfachen Gitter stark bewegen. Die Ladung des Atoms ergibt sich aus der erhaltenen Formel für den Brechungsexponenten mit befriedigender Annäherung in den Krystallen vom Typus I gleich 1. Beim Flußspat bleibt es zweifelhaft, ob die Atomladung gleich 1 oder gleich 2 zu setzen ist. Für eine Anzahl Salze, wie TlCl , TlBr , TlJ , AgCl , AgBr , sind zwar Brechungsindex und DEK., nicht aber die Gitterstruktur bekannt. Hier lassen sich bei geeigneten Annahmen über die Gitterstruktur ganzzahlige Ionenladungen bei den Tl-Salzen, nicht aber bei den Ag-Salzen erhalten. Vielleicht liegt das daran, daß die Ag-

Salze gar keine Krystalle, sondern amorphe MM. sind. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1918. 604—13. 27/6. [13/6.] Byk.

M. Born, *Die elektromagnetische Masse der Krystalle*. Die Energie eines Krystalls setzt sich zusammen aus seiner intraatomistischen Energie und der Energie der Kräfte, die die Atome im Gitterverbände zusammenhalten. Der erste Anteil, der zahlenmäßig bei weitem überwiegt, ist vom Standpunkt der Gittertheorie aus schlechtweg mit den Atomen als gegeben anzusehen, u. ihm entspricht eine konstante M. Der zweite Teil ließe sich berechnen, wenn man die zwischen den Atomen und Elektronen wirkenden Molekularkräfte kennen würde. Dies ist heute allerdings allgemein noch nicht der Fall. Doch befinden sich unter den Molekularkräften sicher die elektromagnetischen Wechselwrgg., die von den geladenen Atomen und Elektronen ausgehen. Diese elektromagnetischen Kräfte beherrscht man vollkommen, und es muß möglich sein, den von ihnen herrührenden Anteil der M.-D. gemäß dem Relativitätsprinzip zu bestimmen. Die hierzu nötigen Methoden sind in dem Buch des Vfs.: „Dynamik der Krystallgitter“, Leipzig 1915, enthalten, u. Vf. führt nach ihnen die angekündigte Berechnung aus. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1918. 712—18. 25/7. [11/7.]) Byk.

S. R. Milner, *Der Einfluß der Kräfte zwischen den Ionen in Elektrolyten, II. und III.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 35. 214; C. 1918. I. 1120.) Es wird angenommen, daß die Verteilung der Ionen im Innern der Fl. sich nicht ändert, wenn ein Strom hindurchgeht. Dann läßt sich herleiten, daß Konzentrationsänderungen die gleiche Veränderung im Leitvermögen und im osmotischen Druck der freien Ionen hervorbringen. Dabei werden unter freien Ionen solche verstanden, die in dem gegenwärtigen Augenblick keine relative Energie in bezug auf andere Ionen besitzen. Der Begriff der assoziierten Moleküle wird etwas schwankend, sofern durch elektrische Kräfte einander genäherte Ionen je nach den näheren Umständen bald als frei, bald als zum Molekül assoziiert zu betrachten sind. Vf. glaubt, auf diese Weise den Gang der Leitfähigkeit und des Gefrierpunkts bei starken Elektrolyten miteinander in Übereinstimmung bringen zu können. (Philos. Magazine [6] 35. 352—64. April 1918. [Dez. 1917.] Univ. Sheffield.) Byk.

Pierre Weiß, *Über eine Eigenschaft des Ferromagnetismus*. (Vgl. S. 90.) Es werden einige *Magnetisierungskurven des Nickels* in der Nähe des CURIESchen Punktes betrachtet, bei denen der Magnetismus verschwindet. Wegen der theoretischen Darlegungen muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 74—76. 8/7.) MEYER.

A. Leduc, *Zusammendrückbarkeit und Ausdehnungsfähigkeit von Gasen*. (Vgl. Ann. de Physique [9] 5. 180; C. 1918. II. 973.) In Fortsetzung seiner früheren Verss. mit SACERDOTE über die Kompressibilität der Gase hat Vf. einen neuen, verbesserten App. zur Best. der Abweichungen der Gase vom MARIOTTESchen Gesetz gebaut, der eingehend beschrieben u. erörtert wird. Wegen Einzelheiten vgl. das Original. Es werden dann die am reinen Neon und Argon gewonnenen Werte wiedergegeben. Bei gewöhnlicher Temp. ist das Ne ebenso wie H₂ weniger kompressibel, als es das MARIOTTESche Gesetz verlangt. Zwischen 1 u. 5 Atm. ist der Koeffizient der Abweichung pro cm Hg bei 17° nur $-6 \cdot 10^{-6}$. Das Mol-Volumen des Ne verhält sich bei 0° u. 760 mm zu dem eines idealen Gases wie 1,0004 : 1, während dasjenige des H₂ 1,0006 ist. Die Abweichung des Ar vom MARIOTTESchen Gesetz liegt wie bei den meisten anderen Gasen nach der anderen Seite und ist $10,2 \cdot 10^{-6}$ pro cm Hg. Das Mol-Volumen ist daher 0,9990, während das des O₂ gleich 0,9992 ist im Verhältnis zum Mol-Volumen eines idealen Gases.

Die D. des Ne wurde zu 0,6958—0,6964 bestimmt. Daraus ergibt sich das Verhältnis der Mol-Geww. des Ne und H_2 zu 10,00, so daß das At.-Gew. des Ne = 20,15 zu setzen ist. Die D. des Ar wurde zu 1,3787 gefunden, das At.-Gew. in bezug auf O_2 = 32 gleich 39,91 \pm 0,01. Der Ausdehnungskoeffizient des Ne zwischen 8 und 32° wurde zu $3668,7 \cdot 10^{-6}$, der des Ar zwischen 5 und 30° zu $3664,2 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Hieraus werden die inneren Drucke berechnet zu $3669 \cdot 10^{-6}$. $273,07 - 1 = 190 \cdot 10^{-5}$ Atm., bezw. $53,10^{-5}$ Atm. Das Verhältnis dieser beiden Zahlen 3,6 nähert sich dem Verhältnis der Quadrate der Mol-Geww. 3,98, wie ja die inneren Drucke dem Quadrate der Mol-Geww. proportional sein sollen. (Ann. de Physique [9] 9. 5—28. Januar-Februar.) MEYER.

E. Arlès, *Über die Spannungen des gesättigten Dampfes vieratomiger Körper*. Vf. hat seine Unterss. (vgl. S. 331) auf die vieratomigen Stoffe *Ammoniak, Acetylen und Phosphortrichlorid* ausgedehnt. Aus den bisherigen Dampfdruckmessungen am fl. NH_3 ergibt sich für den Exponenten n der Wert $\frac{5}{6}$, so daß sich der Dampfdruck durch die Gleichungen ausdrücken läßt:

$$P = \tau^{2 + \frac{5}{6}} \cdot \frac{Z}{x}, \quad x = \left[1 + \frac{(1 - \tau)(0,84 - \tau)}{\tau^2 + 1} \right] \cdot \tau^{1 + \frac{5}{6}}.$$

Beim C_2H_2 führt diese Formel zu keinen mit der Erfahrung befriedigend übereinstimmenden Werten. Beim PCl_5 ist eine Prüfung noch nicht möglich. Der kritische Druck des PCl_5 wird zu 66—68,07 Atm. berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 802—5. 21/5. [13/5.]) MEYER.

Joh. Plotnikow, *Lehr- und Forschungsinstitute für Photochemie. Eine Forderung der Zeit*. Der Vf. regt die Gründung eines Forschungsinstituts für Photochemie an. (Chem.-Ztg. 42. 385. 10/8. Moskau.) JUNG.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie. XLIX. Zur Theorie des latenten Bildes*. Die Prioritätsreklamation von LORENZ (S. 91) erkennt Vf. insoweit an, als LORENZ in der Tat die kolloidchemische Auffassung des latenten Bildes zuerst ausgesprochen hat. Aber dies schließt nicht aus, daß Vf. mit seiner experimentellen Durcharbeitung des Problems den Hauptteil der Arbeit geleistet hat. (Kolloid-Zeitschrift 23. 25. Juli. [22/4.] Frankfurt a/M.) BYK.

J. Lifschitz und Jens Brandt, *Zur Optik disperser Systeme. II.* (Vgl. S. 86.) Nach ODEN (Kolloid-Zeitschrift 22. 53) zeigt der Gang der D. von kolloidalen S-Lagg. mit der Konzentration u. der Gang der Refraktion mit dieser keine Übereinstimmung. Da dies den Vff. unwahrscheinlich erscheint, so wiederholen sie derartige Verss. Nach verschiedenen vergeblichen Verss. gelang es, die S-Sole in folgender Weise zu analysieren: Ein geeignetes Volumen des Sols wurde auf dem W.-Bade eingedampft u. der Rückstand mit HNO_3 übergossen. Nach Zusatz von NaCl und Erwärmen löst sich der S vollständig unter Oxydation. Man dampft zur Trockene ein u. raucht dreimal mit HCl ab, um die HNO_3 zu verjagen. Nach Verdünnen wird mit $BaCl_2$ gefällt. Dabei ergab sich der Einfluß der Konzentration auf die D. und den Brechungsindex von S-Solen als völlig gleichartig. Beide steigen zuerst annähernd linear, oberhalb 10% S aber ausgesprochen stärker als linear an. Mit steigender Konzentration tritt also bei der Solbildung eine Kontraktion auf, die vermutlich nur deshalb erst von einem bestimmten S-Gehalt an merklich wird, weil sie bei verd. Solen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung bleibt. Bei den echten S-Lagg. steigen dagegen sowohl D. wie Brechungsindex innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalls merklich rein linear mit

der Konzentration an. Die Abweichungen gegenüber ODEN werden auf dessen mangelhafte Analysenmethode geschrieben. Sowohl D. wie Brechungsindex ändern sich ferner, und zwar in untereinander ähnlicher Weise, mit dem Dispersitätsgrad. Die spezifischen Refraktionen der verschiedenen S-Sole u. selbst der echten Lsgg. zeigen besonders bei Benutzung der GLADSTONE-DALESchen Formel eine ganz außerordentlich geringe Verschiedenheit. Sie sind nicht nur innerhalb der ganzen Solreihe bis auf eine Maximalabweichung von höchstens 2% konstant, sondern sogar die spezifische Refraktion der echten Lsg. in CS₂ unterscheidet sich von derjenigen der Sole um höchstens 4%. Um die Einflüsse von Konstitution und Dispersität auf die Refraktion miteinander zu vergleichen, untersucht Vf. auch nicht-elementare Verbb., und zwar Lsgg. von *Natriumstearat*, *-palmitat* und *-oleat*, sowie *Kaliumpalmitat*. Geringe Verunreinigungen besitzen, wie sich ergibt, einen beträchtlichen Einfluß auf das Brechungsvermögen. Die DD. wss. Seifenlsgg. unterscheiden sich wenig von der D. des reinen W. Der Brechungsindex steigt innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Konzentration, ebenso auch in den echten alkoh. Lsgg. Es ergibt sich wieder eine höchst bemerkenswerte Konstanz sowohl der GLADSTONE-DALESchen als auch der LORENZ-LORENTZschen Refraktionskonstante, was um so auffallender ist, als nicht nur der Dispersitätsgrad, sondern auch sicherlich der Dissoziationszustand und die Hydrolyse der polydispersen Gebilde mit der Verdünnung variieren müssen. Die aus kolloiden Seifenlsgg. gewonnenen Atomrefraktionen liegen den aus molekulardispersen Lsgg. gewonnenen sehr nahe. Danach scheint die Molekularrefraktion weitgehend unabhängig vom Dispersitätsgrad zu sein. Bei den umfangreichen Rechnungen wurden die Vf. durch J. ROSENBERG unterstützt. (Kolloid-Zeitschrift 22. 133—43. April. [10/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

T. Heurlinger, *Über die Störungen in den Linienserien der Bandenspektren.*

In einer Serie von Bandenlinien sind im allgemeinen einige Linien gegen die nach DESLANDRES zu erwartenden (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 317; C. 1904. I. 781) Lagen verschoben. Vf. betrachtet derartige Störungen innerhalb der *Cyanbanden* u. sucht sie auf Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen. Die benutzten Spektalaufnahmen hat Vf. in Gemeinschaft mit E. HULTHEN, J. OESTNER u. J. HALLENBERG ausgeführt. (Physikal. Ztschr. 19. 316—18. 15/7. [8/4.] Lund. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

A. Sommerfeld, *Atombau und Röntgenspektren.* I. Teil. (Vgl. Ann. der Physik [4] 51. 125.) In der Theorie der Röntgenspektren ist Vf. von der Tatsache der genauen Wasserstoffähnlichkeit der Röntgendubletts ausgegangen, die sich mit großer Genauigkeit durch das ganze System der Elemente verfolgen läßt. Dabei ergibt sich für die Differenz der Schwingungszahlen der Linien des Dubletts eine Darst., in der von der Kernladungszahl eine unganze Zahl 3,5 abzuziehen ist. Dieser Effekt soll von den den Kern umgebenden Elektronen abhängen. Eine Addition ihrer Wrkgg. in der Art, daß dabei eine gebrochene Zahl resultiert, erscheint auch bei elliptischen Bahnen der Elektronen möglich, falls man die zu einem bestimmten Ringe gehörigen so auf kongruenten Ellipsen um den Kern rotieren läßt, daß die einzelnen Ellipsen um konstante Winkel gegeneinander gedreht sind („Ellipsenverein“). Vf. tritt nunmehr an die allgemeine Frage heran, wie sich das Atom aus seinen Elektronenringen aufbaut, insbesondere welche Elektronenzahl auf jeden Ring entfällt. Vf. vermutet zunächst, daß die Elektronenzahlen in den einzelnen Ringen mit den Periodenzahlen der Elemente im natürlichen System übereinstimmen. Er schreibt vermutungsweise dem innersten, dem K-Ring, 2, dem nächsten, dem L-Ring, 8, dann dem M-Ring 8, dem N-Ring 18 usw. Elektronen zu.

Bei dieser Zählung der Perioden sind H und He zu einer ersten Periode vereinigt, die zweite Periode beginnt mit Li und jede folgende je mit dem nächsten Alkali. Das besondere Interesse der Röntgenspektren liegt dann darin, daß sie das Material liefern, um diese Vermutung zu prüfen. Eine starke Stütze findet die Vermutung in dem Abbrechen der K-Linien bei kleinen Ordnungszahlen. Bei Ca tritt der N-Ring, bei Mg der M-Ring zuerst auf. Für die geäußerte Vermutung spricht auch die Kurve der Atomvolumina. Die Stabilitätsverhältnisse in dem äußersten Atomring brauchen nicht dieselben zu sein, wie in demselben Ring, wenn er beim Fortschreiten im periodischen System durch Anlagerung neuer Elektronen zu einem inneren Ring geworden ist. Vielmehr ist es wohl denkbar, daß der Ring im letzteren Falle mehr Elektronen aufzunehmen vermag. Wenn dem so ist, müßte das neue Elektron, welches beim Übergang zum nächsten Element jeweils hinzukommen muß, nicht immer im äußersten Ring angesetzt werden, sondern könnte an gewissen Stellen des periodischen Systems einem inneren Ring aufgedrückt werden. Stellen, die dafür in Betracht kommen, sind die Triaden FeNiCo, RuRhPd, OsIrPt, sowie die ganze Gruppe der seltenen Erden, weil hier offenbar wegen der chemischen Ähnlichkeit derselben der regelmäßige Fortschritt im äußeren Wachstum des Atoms vorübergehend unterbrochen ist. Danach gehen die Periodenzahlen des natürlichen Systems nur einen allgemeinen Anhalt für die zu erwartenden Besetzungszahlen der entsprechenden inneren Ringe. Um die Zahl der Elektronen in den einzelnen Ringen festzulegen, muß man die Theorie der mehrfach besetzten Elektronenringe mathematisch fundieren. Vf. betrachtet deshalb das Atom als System mit so viel Freiheitsgraden, als es Elektronenringe besitzt. Die Koordinaten dieses Systems sind die Radien der Ringe; sie werden durch die am bequemsten in der HAMILTONSchen Form zu schreibenden Gleichgewichtsbedingungen des Systems bestimmt, in die alle Wechselwrg. zwischen den Ringen eingehen. Das Endresultat für die Energie ist in seinem Hauptbestandteil überraschend einfach. Jeder Ring liefert einen Beitrag, der sich so berechnet, als ob die zu ihm äußeren Ringe nicht vorhanden, die inneren auf den Kern zusammengezogen wären. Die Wechselwirkungskorrekturen erwiesen sich in dem besonderen Falle der Linie K_{α} als belanglos; auch in anderen Fällen dürfte ihr Beitrag nicht erheblich sein. Zunächst werden dabei die Ringe als in einer Ebene befindlich angesehen. Indem man dann weiter beliebige Neigungswinkel zwischen den Ringen berücksichtigt, steigert sich die Zahl der Unbekannten des Systems. Bei zwei und drei Ringen erweist sich die zueinander n. Lage der Ringe als stabil, die komplanare Lage als instabil. Der Energieausdruck aber behält auch bei geneigten Ringen die beschriebene einfache Form. Die Beobachtung kann nichts über die gegenseitige Neigung der Ringe aussagen. Bei der weiteren Verfolgung des Problems tritt eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die möglicherweise die Grundlage der Theorie umzugestalten zwingen werden. Diese betreffen außer der numerischen Darst. der einzelnen Linien und Absorptionskanten die Dubletttheorie und die Abweichungen vom Kombinationsprinzip. (Physikal. Ztschr. 19. 297—307. 15/7. [6/4.]) BYK.

Jan Kroo, *Der erste und zweite Elektronenring der Atome.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die K_{α} -Serie wird dem Spiele eines Elektrons zwischen dem ein- und dem zwei-quantigen Kreise zugeschrieben, und man darf von ihr den Aufschluß über die beiden innersten Ringe erwarten. Die K_{α} -Serie stimmt recht gut mit der Annahme eines einquantigen Dreieringes u. eines zweiquantigen Achterringes. Dies gilt bis etwa zur Ordnungszahl 13 der Atome; für höhere Ordnungszahlen ist die Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit erforderlich. (Physikal. Ztschr. 19. 307—11. 15/7. [März.] Krakau.) BYK.

L. Vegard, *Die X-Strahlenspektren und die Konstitution des Atoms*. Vf. setzt zunächst die Grundlagen der BOHR'schen Atomtheorie und seiner Theorie der Emissionsspektren auseinander. Weiter rekapituliert er die Folgerungen der Theorie bzgl. der Röntgenspektren hoher Frequenz. Das System, welches die K-Serien hervorruft, soll nach DEBYE ein solches von drei Elektronen in einem inneren Ring sein. Vf. zeigt, daß dies in der Tat die wahrscheinlichste Annahme ist. Weiterhin werden die Ringsysteme beschrieben, die man zur Erklärung der übrigen Röntgenserien, der L- l- u. M-Serie, anzunehmen hat. Man kommt dann für bestimmte Elemente zu einer Folge von vier Ringen, die den K-, L-, l- u. M-Serien entsprechen, u. deren Radien etwa bei Zr (Atomzahl = 40) von $1,34 \cdot 10^{-10}$ cm bis $25,4 \cdot 10^{-10}$ cm, bei Hg (Atomzahl = 80) von $0,63 \cdot 10^{-10}$ cm bis $8,10 \cdot 10^{-10}$ cm geben. Nunmehr versucht Vf. einen systematischen Aufbau des periodischen Systems mit Hilfe dieser verschiedenen Ringsysteme. Der K-Ring soll drei Elektronen auf einem Ring in unmittelbarer Nachbarschaft des Kerns enthalten, und es soll ihm ein Energiequantum entsprechen. Die L-Serie soll von zwei Ringen mit 7, bezw. 8 Elektronen herrühren und zwei Quanten entsprechen; der zweite äußere Ring wird dabei der l-Serie zugeordnet. Die M-Serie endlich wird einem Ring mit 9–10 Elektronen u. drei Energiequanten zugeschrieben. Nun soll, wenn sich für irgend ein Element einmal ein Ring gebildet hat, dieser für alle Elemente mit höherem Atomgewicht fortbestehen. Dies folgt ganz allgemein daraus, daß überhaupt eine formelmäßige Beziehung zwischen Frequenz der Röntgenspektren und Atomzahl besteht. Elemente der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems sind dadurch charakterisiert, daß sie die gleiche Anzahl von Elektronen im äußersten Ring besitzen. Die am stärksten elektropositiven Elemente würden dann je ein Elektron im äußersten Ring haben. Die Elemente von Li bis F sollen einen inneren Ring von 2 Elektronen besitzen, u. für jede Vermehrung der Atomzahl 1 soll ein Elektron in dem äußeren Ring hinzutreten. Dies gibt bei F schließlich einen äußeren Ring von 7 Elektronen. Bei Neon tritt dann ein neues Elektron nicht mehr in den äußeren, sondern in den inneren Ring, u. so entsteht der K-Ring. Danach sollte die K-Strahlung mit Ne oder Na beginnen, was mit den Verss. in der Tat in Übereinstimmung ist. Der Ring der 7 Elektronen stellt nunmehr den inneren L-Ring vor, und von Na an bildet sich durch neues Hinzutreten von Elektronen ein neuer äußerer Ring. Von Ar an sind die beiden L-Ringe, derjenige mit 7 und der mit 8 Elektronen, fertig, und die L-Strahlung sollte daher etwa mit Kalium beginnen. In der ersten großen Periode von Ar bis Kr bildet sich zunächst ein Ring von 10 Elektronen, dessen letzte Glieder Fe, Co u. Ni mit 8,9 und 10 Elektronen im äußeren Ring darstellen. Dieser 10-Elektronenring ist dann der erste M-Ring mit der Quantenzahl 3. Bei Cu beginnt sich ein neuer Ring zu bilden, und man erhält zunächst wieder ein einwertiges elektropositives Element. In der nächsten großen Periode zwischen Kr u. Xenon wiederholt sich der gleiche Prozeß. Die nächste u. größte aller Perioden des MENDELEJEFF'schen Systems von Xe zu Ra Em ist besonders dadurch charakterisiert, daß sie die seltenen Erden enthält. Der neu sich bildende Ring ist für Ce bis auf 4 Elektronen gekommen. Geht man nun zu den nächsten Elementen, ebenfalls den seltenen Erden, über, so soll jetzt das neu hinzutretende Elektron nicht mehr in den äußeren Ring treten, sondern es soll sich ein neuer innerer Ring bilden. Der neue innere Ring hätte eine kleinere Quantenzahl als der äußere, was ihm ohne weiteres einen kleineren Radius anweist. Sofern der äußere Ring beim Übergang von einer seltenen Erde zur anderen unverändert bleibt, ändern sich auch die chemischen Eigenschaften nicht, die wesentlich nur von dem äußersten Ring abhängen. Nachdem der neue innere Ring abgesättigt ist, treten wieder Elektronen in den äußeren Ring, und die Valenz beginnt sich wieder zu ändern. Zur quanti-

tativen Best. der Elektroaffinität der Elemente vom Standpunkt des Vfs. wählt dieser die Energie, welche erforderlich ist, um ein Elektron aus einem Ring zu entfernen, wenn alle übrigen Elektronen des Ringes gleichzeitig entfernt werden. Daraus folgt z. B. in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß beim Übergang innerhalb einer Vertikalreihe des Systems zu Elementen mit höherem Atomgewicht die Elemente zunehmend elektropositiver werden. Mit Hilfe der genannten Energiegröße ist es auch möglich, herzuleiten, daß das elektrische Leitvermögen eine periodische Funktion des Atomgewichts ist, die einen besonders hohen Wert annimmt, wenn ein neuer Ring sich an der Oberfläche der übrigen bildet. Der Ring, in dem die radioaktiven Prozesse ihren Sitz haben, soll noch innerhalb des K-Ringes liegen u. einer Zahl von Quanten entsprechen, die kleiner ist als 1. Allerdings würden dabei Elektronengeschwindigkeiten resultieren, die die Lichtgeschwindigkeit übertreffen. Aber wegen der mangelnden Ausstrahlung bei der Bewegung scheint dies dem Vf. keine unüberwindlichen Schwierigkeiten zu bieten. (Philos. Magazine [6] 35. 293—326. April 1918. [14/12. 1917.] Christiania. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Ed. Justin-Mueller, *Beitrag zur Theorie der Sauerstoffübertragung*. Zur Erklärung der Sauerstoffübertragung von H_2O_2 auf oxydable Verbb. durch Anaerocydasen und Metallsalze, besonders Cu-Salze, nimmt Vf. an, daß der Überträger den Sauerstoff vorübergehend durch Nebenvalenz zu binden vermag. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 18. 17—18. 1/7.) RICHTER.

Anorganische Chemie.

J. Cambe und H. Diacono, *Über die Neutralisation von Wasserstoffsperoxyd durch Natriumborat*. Wie bereits L. MARTIN (vgl. Dauphiné médical, Mai 1906; Répertoire de Pharmacie, Oktober 1906) beobachtet hat, gibt Phenolphthalein mit Borax bei Ggw. von H_2O_2 keinen Farbumschlag. Die Vff. haben festgestellt, daß H_2O_2 verschiedener Herkunft sich in dieser Hinsicht sehr verschieden verhält, und konnten die Anomalie auf einen Gehalt der Prodd. an HF, H_2SiF_6 oder aktiven Sauerstoff zurückführen. Neutralisiert man HF oder H_2SiF_6 mit Borax, so tritt auch bei Anwendung eines großen Überschusses mit Phenolphthalein kein Umschlag ein; neutralisiert man jedoch mit NaOH, so erfolgt auf Zugabe von Borax der Umschlag sofort. Der Vorgang erklärt sich nach den Vff. durch B. von Fluorborssäure. Bei Anwesenheit von frisch aus BaO_2 u. H_2SO_4 bereitetem, an aktivem Sauerstoff reichem H_2O_2 , tritt auch nach vorhergehender Neutralisation der freien S. durch NaOH kein Umschlag ein. Phenolphthalein ist daher zur Best. der freien S. in H_2O_2 in vielen Fällen ungeeignet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 18. 12—17. 1/7.) RICHTER.

G. Grube, *Über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffs und seine anodische Entwicklung unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials*. In Gemeinschaft mit B. Dulk. Die Überspannung sauerstoffentwickelnder Platinanoden wird auf die anodische B. von Platinoxyden zurückgeführt, die sich dann sekundär unter Entw. gasförmigen O_2 wieder zers. Es sollte geprüft werden, ob sich oberhalb des Potentials 1,6 Volt ein noch O_2 -reicheres Platinoxyd als PtO_2 bildet. Zu diesem Zweck wurde der Platinanode ein Wechselstrom überlagert, dessen kathodische Komponente auf die durch den Gleichstrom gebildeten Platinoxyde reduzierend einwirkt. Überlagert man so einer in H_2SO_4 oder in NaOH eintauchenden Pt-Anode, die mit konstanter Gleichstromdichte O_2 entwickelt, einen Wechselstrom wachsender Stärke, so kann man das Anodenpotential unter Fortdauer der O_2 -Entw. bis

unter das Potential der reversiblen O_2 -Entw. herunterdrücken. Die Verfolgung des Potentialverlaufs bei diesem Vorgange zeigt, daß die gesamte Potentialkurve in drei durch Knickpunkte voneinander geschiedene Kurvenstücke zerfällt, deren oberstes sich etwa von $\epsilon_h = 2,0-1,5$ Volt, deren mittleres sich von $1,5-2,3$ Volt, und deren unteres sich von $1,2-1,0$ Volt bei Anwendung von 2-n. H_2SO_4 als Elektrolyt erstreckt. Dieser Tatbestand zwingt zu der Annahme, daß bei der elektromotorischen Betätigung des O_2 oberhalb seines Gleichgewichtspotentials zwei verschiedene Platinoxyde auftreten. Das zwischen $\epsilon_h = 2,0-1,5$ Volt elektromotorisch wirksame Pt-Oxyd ist seiner Zus. nach unbekannt, jedenfalls aber enthält es mehr O_2 als PtO_2 . Zwischen $1,5$ u. $1,23$ Volt vermittelt das Platintrioxyd die O_2 -Entw., das in der Elektrodenoberfläche gel. zu denken ist. Die unterhalb $1,23$ Volt beobachtete O_2 -Entw. kommt wahrscheinlich zustande durch die Rk.:



Das für diese Rk. erforderliche H_2O_2 wird durch den übergelagerten Wechselstrom an der Anode gebildet. Die beim Potential der reversiblen O_2 -Entw. in 2-n. H_2SO_4 oder in n. $NaOH$ beobachteten Knickpunkte auf der Potentialkurve lagen, gerechnet gegen die H_2 -Elektrode im gleichen Elektrolyten, bei $\epsilon_h = 1,24-1,28$ Volt. Da diese Werte unter Stromdurchgang gemessen waren, u. deshalb Konzentrationspolarisation nicht ganz auszuschließen war, so sind sie etwas höher als dem Gleichgewicht entspricht. Sie bilden daher eine angenäherte experimentelle Bestätigung für das theoretisch zu $\epsilon_h = 1,23$ Volt berechnete Potential der reversiblen Sauerstoffentw. (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 237-48. 1/8. Vortrag auf der 24. Hauptversammlung d. Dtsch. BUNSEN-Ges. vom 8.-10/4. in Berlin. Stuttgart. Lab. f. physikal. Chemie an d. Techn. Hochschule.) MEYER.

E. Beckmann und C. Platzmann, *Schwefel als kryoskopisches Lösungsmittel*. Vff. bestimmten aus der Erniedrigung des natürlichen Schmelzpunktes des Schwefels ($114,5^\circ$) durch eine Reihe organischer Substanzen (Naphthalin, Diphenyl, β -Naphthol, α -Naphthoesäure, Thymol, p-Kresol, Chinolin, Anilin, Phenylsenföhl, α -Thiophencarbonsäure, Bromoform) die kryoskopische Konstante k zu $229-201$. Dem mittleren Wert $k = 213$ entspricht eine latente Schmelzwärme $W = 14,1$ g-Cal. In Übereinstimmung mit seiner kleinen DE. 4,0 besitzt Schwefel nur geringe dissozierende Kraft u. läßt bei SS., wie α -Thiophencarbonsäure, α -Naphthoesäure und p-Kresol die Neigung zur B. von Doppelmolekülen hervortreten. Die von SMITH u. HOLMES (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 469; C. 1903. I. 274) beobachtete katalytische Wrkg. von SO_2 und NH_3 auf die Geschwindigkeit der Einstellung des F. wurde bestätigt; ebenso deren Einfluß auf die Entstehung von S_μ in den erkalteten Schmelzen. In letzterer Hinsicht zeigten organische Stoffe von indifferentem, bzw. saurem Charakter (Diphenyl u. Thiophencarbonsäure) Analogie mit SO_2 , während Stoffe basischen Charakters (Pyridin, Chinolin, Anilin) sich wie NH_3 verhielten. In den kryoskopischen Konstanten treten solche Verschiedenheiten nicht hervor. Wahrscheinlich bildet sich S_μ erst sekundär aus zunächst entstehendem S_n .

Arsentrisulfid zeigte in verd. Legg. Moll. As_2S_3 . Mit steigender Konzentration trat Polymerisation ein. — Selen-tetrachlorid, $SeCl_4$, gab das halbe Mol.-Gew. infolge B. von $SeCl_2$ u. $SeCl_3$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 201-14. 9/4. 1918. [9/11. 1917.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chemie.) GROSCHUFF.

E. Beckmann und C. Platzmann, *Beziehungen von Jod zu Schwefel und Selen*. (Vgl. vorst. Ref., ferner BECKMANN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 886; C. 1913. II. 1363; BECKMANN u. HANSLIAN, Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 224; C. 1913. I. 2091.) Während Schwefel und Selen in Phosphor und orga-

nischen Lösungsmitteln das Mol.-Gew. S_8 , bzw. Se_8 haben, wird Se in Jod weitgehend aufgespalten, S dagegen nicht. Se, in S gel., erhöht den F. des letzteren infolge der B. von Mischkristallen des monoklinen S_8 mit dem monoklinen Se_8 . In Se-haltigen Schwefelsgg. gaben nicht nur Diphenyl, sondern auch Jod n. Konstanten. Dies spricht gegen eine Verb. des Se mit Jod oder Aufspaltung des Se-Mol. durch Jod in der Schwefelsgg. — Das abweichende Verhalten von reinem Se in Jod ist um so merkwürdiger, als F. und DE. bei Jod und Schwefel fast vollkommen übereinstimmen u. bei beiden nur einen geringen dissoziierenden Einfluß auf die gel. Stoffe erwarten lassen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 215—22. 9/4. 1918. [9/11. 1917.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chemie.) GROSCHUFF.

H. B. North und J. Claude Thomson, *Die Einwirkung von Thionyl- und Sulfurylchlorid auf Schwefel und Phosphor*. Thionylchlorid (vgl. PRINZ, LIEBIGS Ann. 223. 355) und Sulfurylchlorid wirken auf S bei 150—180° unter B. von SO_2 und S_2Cl_2 . Mit P, und zwar sowohl mit gelbem als mit rotem (vgl. KÖCHLIN und HEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1736) entsteht unter gleichen Umständen PCl_3 , bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Chlorierungsmittel auch PCl_5 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 774—77. Mai [21/2.] New Brunswick [N. J.]. Chem. Lab. of RUTGERS College.) SPIEGEL.

Jaroslav Milbauer, *Über die Reduktion der Schwefelsäure durch Kohlenoxyd*. Zur Aufklärung der Rkk. bei der KJELDAHL'schen N-Best. hat der Vf. die Reduktion der H_2SO_4 durch CO untersucht. Das durch Eintropfenlassen von konz. H_2SO_4 in eine konz. Lsg. von Ameisensäurem Natrium unter Erwärmen frei von Verunreinigungen dargestellte CO wurde aus einem Gasometer durch ein Chlorealciumrohr mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit in das Reaktionsgefäß, das sich in einem elektrischen Ofen befand, geleitet. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $H_2SO_4 + CO = CO_2 + SO_2 + H_2O$. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurde das SO_2 durch jodometrische Titration ermittelt. Von Zeit zu Zeit wurden die Reaktionsprodd. in NaOH aufgefangen u. das CO_2 gravimetrisch nach MESSINGER und in einem anderen Teil nach erfolgter Oxydation SO_2 als $BaSO_4$ bestimmt. Die Rk. verläuft nachweisbar erst bei 200°. Als positive Katalysatoren erwiesen sich Pd, Rd, Ir, Hg, Se, Ag, Au und Sn; bei Pt wurde eine Vergiftung der katalytischen Wrkg. beobachtet. Geringe Spuren W., die bei der Rk. entstehen, verringern die Geschwindigkeit nicht. Durch die Rk. läßt sich die B. von CO_2 bei der Darst. des CO aus Ferrocyanalkalium mit H_2SO_4 erklären; ebenso wird bei Zerlegung sekundärer u. primärer Carbonsäuren durch H_2SO_4 in der Hitze das CO durch SO_2 verunreinigt. (Chem.-Ztg. 42. 313—15. 29/6. Lab. f. anorg. Technol. d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule. Prag.) JUNG.

Etienne Boismenu, *Über die Amide der unterchlorigen, unterbromigen und unterjodigen Säure*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Journ. Pharm. et Chim. s. C. 1911. II. 1517; 1912. I. 21. 587; II. 103.) Der Vf. gibt in längeren Ausführungen einen Überblick über die bisherigen Arbeiten über die Chlor-, Brom- und Jodamide. Die neueren Unters. führen zu dem Ergebnis, daß sich bei der Darst. zunächst Hypochlorite, -bromite und -jodite der Amide bilden, und erst in zweiter Linie durch Wasseraustritt am N-Atom substituierte Amide entstehen. Diese sind daher als gemischte Amide der unterchlorigen usw. S. und der betreffenden organischen S. zu betrachten und enthalten das Halogen in aktivem Zustand.

Monochloracetamid. Bei Vers., das entsprechende Hypochlorit, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HClO$, aus den Komponenten bei -20° darzustellen, wurde stets Monochloracet-

amid erhalten. — *Dichloracetamid*. Zers. sich selbst in der Kältemischung erheblich; ll. in A., Ä., Chlf., Essigester, Aceton, Essigsäure und Methylalkohol; wl. in Bzl., unl. in PAe. Gibt mit AgNO_3 in der Kälte sofort eine Fällung. — *Acetamidhypobromit*. Aus Acetamid, Br und Ag_2O in wss. Lsg. unter Kühlung; man dampft das Filtrat im Luftstrom bei $35-40^\circ$ ein. Bei Verwendung von gelbem HgO an Stelle von Ag_2O oder Einw. von Br-Dampf auf Quecksilberacetamid nach SELIVANOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3617; 26. 423; C. 93. I. 306. 698) konnten Hg-freie Präparate nicht erhalten werden. Farblose, rechteckige Tafeln; ll. in W., A., Ä.; weniger ll. in Chlf. Unbeständig. Besitzt alle Eigenschaften des Bromacetamidhydrats, $\text{CH}_3\text{-CO-NHBr} + \text{H}_2\text{O}$, von HOFMANN. Konnte im Vakuum nicht vollständig entwässert werden. Geht bei 50° in das wasserfreie Bromacetamid (F. 106°) über. — *Brompropionamid*; ll. in W., A., Ä., Aceton, Essigester, Chlf.; wl. in k. Bzl. und PAe; l. in w. Bzl. Die Lsg. in Aceton gibt mit Ammoniak lebhaftes Gasentw. und einen weißen Nd., der sich nach einiger Zeit wieder löst. — *Brombenzamid*; swl. in W.; l. in A., Ä., Aceton, Essigester, w. Chlf.; wl. in PAe. — *Jodacetamid*. Gibt mit AgNO_3 in der Kälte rasch eine Fällung und Geruch nach Methylisocyanat. — Die Jodamide geben in Aceton mit NH_3 graue Ndd., die den Jodstickstoffen verwandt zu sein scheinen. — *Propionamid*. Bei der Darst. aus neutralem NH_4 -Salz bildet sich wahrscheinlich zunächst das saure Salz. Da dieses Verhalten in der Fettreihe allgemein zu sein scheint, hält Vf. es für vorteilhaft, die Amide aus den sauren NH_4 -Salzen zu bereiten. (Ann. Chim. [9] 9. 144—88. März/April.) RICHTER.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VII. Photolyse des Jodwasserstoffs*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 314; C. 1916. I. 962.) Zur Prüfung des EINSTEINSchen Äquivalentgesetzes eignet sich HJ noch besser als HBr; erstens weil Absorption u. Photolyse sich bei HJ zu längeren Wellen erstrecken, zweitens weil die sekundären Rkk. hier mit größerer Sicherheit anzugeben sind. Vf. hat daher Bestst. der spezifischen photochemischen Wrkg. auch mit HJ vorgenommen, und zwar zuerst mit der bei HBr benutzten Apparatur. Nur konnte der HJ wegen seines kleinen Dampfdrucks über wss. Lsgg. nicht bequem aus solchen entwickelt werden. Statt dessen wurde ein Strom von gereinigtem Bombenwasserstoff durch einen mit P_2O_5 beschickten Kolben geleitet, in welchen HJ-S. von der D. 1,7 eintropfte. Der dadurch mit HJ beladene Gasstrom gelangte nach Bestrahlung in der Zers.-Zelle in eine Jod absorbierende Vorlage, deren Jodgehalt nach dem Vers. bestimmt wurde. Dabei trat aber unabhängig von der Bestrahlung Jodabscheidung an den feuchten Wänden der Vorlage ein. Um dies zu verhüten, mußte die ganze Apparatur stundenlang mit H_2 gespült werden, und das Gas durfte vor Eintritt in die Fl. der Vorlage mit Feuchtigkeit nicht in Berührung kommen. Damit ferner in der Absorptionsfl. kein Jod bei Ggw. von O_2 ausgeschieden wird, wird diese (20 g KJ im Liter) durch NaOH alkalisch gehalten. Titriert wird mit Thiosulfat nach dem Ansäuern. Beim Ansäuern wird das Jod quantitativ in durch Natriumthiosulfat titrierbarer Form wiedergewonnen. Der Jodverlust läßt sich als Korrektur einführen. Bei späteren Verss. wurde der HJ aus Jod und Wasserstoff an fein verteiltem Pt bei hoher Temp. erzeugt. Der H_2 wurde dabei aus Zn und HCl entwickelt. Die Fettdichtungen wurden gänzlich beseitigt. Bei den benutzten ungefetteten Hähnen u. Schliffen waren die inneren Teile aus einer Glassorte von kleinerem, die äußeren aus einer von größerem Ausdehnungskoeffizienten gefertigt, so daß man durch gelindes Erwärmen die inneren Teile beweglich machen konnte. Aber auch diese Apparatur gab noch unregelmäßige Resultate, als deren Ursache sich die B. eines bräunlichen J_2 -Belags in dem Röhrchen erwies, durch welches das Gas nach der

Bestrahlung aus der Zelle entwich. Infolge dessen wurde die Zersetzungszelle u. alle an sie anschließenden Leitungen bis zum Eintritt der Gase in das Absorptionsgefäß aus Quarzglas angefertigt. Dadurch gelang es, die genannten Unregelmäßigkeiten zu beseitigen. Der zu den Verss. benutzte Gasstrom enthält eine J_2 -zerstörende Substanz, die, wie die Verss. zeigten, sich aus dem Pt-Asbestrohr bildet. Das Pt-Asbestrohr wird infolgedessen mehrere Stunden vor Beginn des Verss. angeheizt, wobei der Jodverlust aus der genannten Ursache klein und regelmäßig wird und sich als Korrektur in Rechnung setzen läßt. Damit von dem im Lichte ausgeschiedenen Jod nichts in der Zelle verbleibt, muß der größte Druck des Joddampfes in der Zelle kleiner sein als der Sättigungsdruck bei der Verss.-Temp. Das feste Jod befindet sich in einem Kolben in einem Glycerinbad und wird entsprechend seinem Partialdruck von dem durchströmenden H_2 mitgenommen. Der Partialdruck des HJ in dem in die Zers.-Zelle schließlich eintretenden Gemisch von HJ und H_2 hängt von der Temp. des Jods in dem Glycerinbad ab. HJ-Drucke von 120 mm werden mit Jodtemp. bis 120° erreicht, HJ-Drucke von 300 mm mit einer J_2 -Temp. von 150° . Folgende Strahlungen wurden auf ihre photochemische Wrkg. bei der Zers. des HJ untersucht: Eine Liniengruppe aus dem Zn-Spektrum, enthaltend die Wellenlängen 0,203, 0,206, 0,209, 0,210, 0,214 μ , deren relative thermoelektrisch gemessene Intensitäten einen optischen Schwerpunkt bei $\lambda = 0,207 \mu$ ergeben; eine zweite Liniengruppe aus dem Zn-Spektrum mit einem optischen Schwerpunkt von etwa $\lambda = 0,253 \mu$; eine Liniengruppe im Mg-Spektrum mit dem Schwerpunkt 0,2824 μ . Die Funkenlänge wurde an einem reellen Funkenbilde möglichst konstant gehalten. Die spezifische photochemische Wrkg. bezüglich HJ (zersetzte Mol. HJ durch eine absorbierte g-cal.) ergibt sich für $\lambda = 0,207 \mu$ zu 1,44, für $\lambda = 0,253 \mu$ zu 1,85, für $\lambda = 0,282 \mu$ zu 2,09. Die bolometrisch gemessenen Absorptionskoeffizienten des Jodwasserstoffs für die benutzten Wellenlängen waren: für $\lambda = 0,207 \mu$ 0,0270, für $\lambda = 0,253 \mu$ 0,0126, für $\lambda = 0,282 \mu$ 0,00254. Ist p der Partialdruck des HJ in mm Hg, so bedeutet p_μ den Absorptionskoeffizienten in der Gleichung für die Herabsetzung der Anfangsintensität J_0 auf der Strecke d . Mit den früher bei HBr erhaltenen Resultaten lassen sich die Messungen über die Absorptionskoeffizienten in die Formel zusammenfassen:

$$\mu = \frac{0,1936}{A^{0,1500}} - \frac{2,502}{A^{0,4937}} \lambda,$$

wo A das Atomgewicht des Halogens bezeichnet, und welche man auf Cl_2 extrapolieren kann, um die Absorption von HCl zu mutmaßen. Bedingung für die Anwendbarkeit des EINSTEINSchen Äquivalentgesetzes ist, daß das Quantum der wirksamen Wellenlänge größer sei als die zu isothermer Spaltung der photochemischen Molekel zuzuführende Energie, im vorliegenden Fall also $\frac{1,987 \cdot c}{\lambda} > q_{HJ}$,

wo c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge, q_{HJ} die Wärmetönung bei der B. von 1 Mol. HJ aus den Atomen J und H bedeutet. Aus der Bildungswärme von HJ aus H_2 - und J_2 -Molekülen und aus den Dissoziationswärmen von H_2 und J_2 folgt $q_{HJ} = 64570$ g-cal., und die größte Wellenlänge, die HJ spalten kann, ist 0,440 μ . Das Quantum für die längste verwandte Wellenlänge 0,2824 ist noch 1,56 mal so groß als zur Spaltung erforderlich. Die bei den Verss. verwandten Wellenlängen liegen also weit innerhalb der Gültigkeitsgrenze des Gesetzes. Als sekundäre Rkk. zwischen unzersetztem HJ u. den entstandenen J_2 bzw. H -Atomen kommen die beiden in Betracht: $H + HJ = H_2 + J$ und $J + HJ = J_2 + H$.

Die erstere ist möglich, weil: $\log_{10} \frac{p_H}{p_J} \cdot \frac{p_{HJ}}{p_{H_2}} - \lg_{10} K' > 0$, wie sich aus der

Wärmetönung und den chemischen Konstanten einerseits (Berechnung von K'), aus den tatsächlichen Dampfdrucken von HJ und H_2 andererseits berechnet. Die zweite Rk. ist nach derselben Berechnungsweise unmöglich. Infolgedessen führt die Absorption eines Quantums insgesamt zur Spaltung von 2 Mol. HJ, und der theoretische Wert der spezifischen photochemischen Wrkg. wird $\frac{2 \lambda}{1,987 \cdot c}$. In der folgenden Tabelle sind für die drei Wellenlängen die beobachteten u. berechneten Werte der spezifischen photochemischen Wrkg. zusammengestellt:

λ	W. 10^5 ber.	W. 10^5 beob.
0,207	1,46	1,44
0,253	1,78	1,85
0,2824	2,02	2,08.

Wie man sieht, stimmen sie innerhalb der Beobachtungsfehler miteinander überein. Dies ist eine Bestätigung der über die sekundären Vorgänge gemachten Annahmen, sowie eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes, und zwar die umfangreichste, die bis jetzt vorliegt, da sie den größten Wellenlängenbereich umfaßt. Nimmt man hinzu die früheren angenäherten Bestätigungen für die Ozonisierung des O_2 , durch $\lambda = 0,207 \mu$ und für die Photolyse des HBr, so wird man als wahrscheinlich ansehen, daß für die erste Klasse von photochemischen Rkk., für welche das Quantum der wirksamen Wellenlänge zu direkter Spaltung der absorbierenden Molekel hinreicht, der primäre Prozeß für gasförmige Photolyte durch das Gesetz quantitativ richtig bestimmt wird, so daß, wenn man eine Hypothese über die sekundären Vorgänge hinzufügt, das Endergebnis der Photolyse sich aus der absorbierten Strahlungsenergie berechnen läßt. Für Rkk. zweiter Klasse, für welche das Quantum zur direkten Spaltung der absorbierten Molekel nicht ausreicht, versagt dagegen das Gesetz. Die praktisch wichtigsten photochemischen Vorgänge spielen sich wie besonders der Assimilationsprozeß der Pflanzen in fl. Medien ab. Wie weit das Gesetz hier Erfolg hat, ist noch nicht bekannt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1918. 300—17. 21/3. Charlottenburg. Physik. techn. Reichsanstalt.)

ВѢК.

Knut Stahrfoss, *Experimenteller Beitrag zur Revision des Atomgewichtes des Kohlenstoffs auf Grund der Dichten des gasförmigen Acetylens, Äthylens und Äthans.* Die Genfer Ballonmethode zur Best. von Gasdichten wird etwas vervollkommenet, um bei einer Gasfüllung mehrere Dichtewerte erhalten zu können. Das Acetylen wurde durch Eintragen eines pulverförmigen Gemisches von kristallisiertem Calciumcarbid, Kaliumbichromat und etwas Eisenchlorür in W. gewonnen. Zur Reinigung wurde es durch Trockenröhren mit KOH, HgCl u. etwas HCl, konz. H_2SO_4 und P_2O_5 geleitet, ausgefroren und mehrere Male fraktioniert. Das Litergewicht bei 0° und 760 mm ergab sich aus drei Verss. zu $L = 1,1791$. Das Äthylen wurde durch Einw. von A. auf sirupöse Phosphorsäure erhalten, die auf 200° erhitzt war. Das Gas wird bei 0° mit KOH gewaschen, mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet, ausgefroren u. fraktioniert. Das Litergewicht ergab sich aus drei Verss. zu 1,2610. Das Äthan wurde nach GRIGNARD, für einige andere Verss. nach FRANKLAND und KOLBE gewonnen und dann wie das Äthylen gereinigt. Sein Litergewicht ergab sich zu 1,3565. Vf. hat die DD. dieser drei Gase schon früher (Christiania 1912; Diss. Genf 1914) zur Best. des At.-Gew. des C zu benutzen gesucht, indem er die Abweichungen dieser Gase vom AVOGADROSCHEN Gesetz mittels der kritischen Daten berechnete. Da aber C_2H_2 im fl. Zustande polymerisiert ist, versagte diese Methode beim Acetylen. Eine neue Berechnung, die sich auch auf CO und CO_2

erstreckt, ergibt für das At.-Gew. des C den Mittelwert 12,004. (Journ. de Chim. physique 16. 175–200. 31/7. 1918. [Juni 1917.] Lausanne-Christiania.) MEYER.

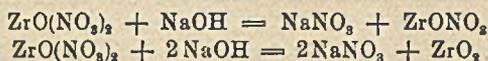
F. J. Brislee, *Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Aluminiums durch mechanische Bearbeitung*. Nach einem kurzen Überblick über den Einfluß des Zustands eines Metalls (krystallinisch oder amorph) und der mechanischen Bearbeitung auf die physikalischen Eigenschaften (Biegungs- und Zugfestigkeit, D. und spezifische Wärme) bespricht Vf. eigene Verss. an einem Al von 99,6% Al-Gehalt (Unreinigkeiten waren Si, Fe, Cu), das in Form quadratischer Barren (1 Zoll Dicke), von Stäben ($\frac{5}{8}$ Zoll Durchmesser) und Draht (0,084 Zoll Durchmesser) zur Anwendung kam. Davon wurde die spezifische Wärme bestimmt, u. zwar nach dem Erhitzen auf 200 u. 300°; es wurde gefunden für ausgeglühtes (annealed) Al:

	300°	200°
höchster Wert	0,2392	0,2264
niedrigster Wert.	0,2329	0,2221
mittlerer Wert	0,2354	0,2240
mittlerer Irrtum	±0,00033	±0,0004

Bei anderen Verss. zeigte sich, daß der Übergang bearbeiteten Al (Draht) aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen bereits bei 100° begann (10-tägiges Erhitzen bei 100°), wie durch die Abnahme der spezifischen Wärme von z. B. 0,2211 vor dem Erhitzen, auf 0,2170 nach dem Erhitzen erkannt werden konnte. Ebenso nahm die Zugfestigkeit eines Al-Drahtes von 0,010 Zoll Durchmesser durch 10-wöchiges Erhitzen auf 100° ab von 18,4 Tonnen auf den Quadratzoll vor dem Erhitzen auf 13,2 nach dem Erhitzen. Der Draht, der vor dem Erhitzen beim Biegen sehr leicht brach, aber hohe Zugfestigkeit besaß, war nach dem Erhitzen gut zu handhaben und biegsam. Aus den Verss. wird der Schluß wahrscheinlich, daß durch die Einw. kalter Bearbeitung Al in den amorphen Zustand übergeführt werden kann. Hierbei geht das feinkrystallinische Gefüge leichter in den amorphen Zustand über als das feinkrystallinische, das sich beim Anlassen des Al (annealing) bildet. Gegossenes Al wird hinsichtlich seines Zustandes in weitem Umfange beeinflußt durch die Schmelztemp. und die Art des Abkühlens. (Chem. News 113. 229–31. 19/5. [9/5.*] 1916.) RÜHLE.

Ed. Chauvenet und L. Nicolle, *Über das neutrale Zirkonylnitrat*. Nach den Angaben der Literatur soll beim Eindampfen der salpetersauren Lsg. von Zirkonhydrat im Vakuum über Kali *neutrales Zirkoniumnitrat*, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, entstehen, dessen wss. Lsg. bei 75° Krystalle der Zus. $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ fallen lassen soll. Die Darst. des erstgenannten Salzes gelang den Vf. nicht; auch Eindampfen der höchst konzentrierten Lsg. bei niedriger Temp. in einem mit HNO_3 -Dämpfen beladenen CO_2 -Strom führte nicht zum Ziel. Die Vf. halten daher die Existenz eines neutralen Zirkonnitrats für fraglich. Unter den obengenannten Bedingungen entsteht stets das neutrale Zirkonylnitrat, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, in Form von an trockener Luft und im Vakuum unveränderlichen Krystallen, die an der Luft nicht rauchen, wenn sie vollständig von freier HNO_3 befreit worden sind. Verss., es zu entwässern, mißlingen, da stets auch HNO_3 entwich. Durch thermochemische Messungen wurde ein zweites Hydrat, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3,5H_2O$, aufgefunden, das sich bei 0° bildet und oberhalb 10° in das Bihydrat übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 781–83. [6/5.*]) RICHTER.

Ed. Chauvenet und L. Nicolle, *Über die basischen Zirkonylnitrate* (vgl. vorst. Ref.). Die Leitfähigkeit einer $\frac{1}{100}$ n. wss. Lsg. von $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nimmt infolge von Hydrolyse zu und erreicht nach einigen Tagen einen konstanten Endwert. Durch allmähliche Neutralisation der gebildeten HNO_3 mit $\frac{1}{100}$ n. NaOH und gleichzeitige Widerstandsmessungen wurde ermittelt, daß die Einwirkung von NaOH nach den Gleichungen:



verläuft, und daraus gefolgert, daß Zirkonylnitrat in wss. Lsg. die nebenstehende Konstitution besitzt; diese Annahme steht im Einklang mit kryoskopischen Bestst. In hinreichend verd. ($\frac{1}{100}$ n.) Lsgg. wird $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ [oder $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] abgespalten und fällt langsam aus; eine weitere Hydrolyse findet nicht statt. — Das Bihydrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ läßt sich nicht ohne HNO_3 -Verlust entwässern. In einer HNO_3 -Atmosphäre beginnt die Zers. bei 120° unter B. des basischen Nitrats $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, an der Luft bei 110° unter B. eines basischeren Nitrats $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; bei weiterem Erhitzen bilden sich nacheinander die Hydrate $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bei 150°), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bei 215°) und $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bei 250°). Oberhalb 300° hinterbleibt ZrO_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 821—24. 21/5. [13/5. *])

RICHTER.

Ed. Chauvenet und H. Gueylard, *Über die Verbindungen von neutralem Zirkonylsulfat mit einigen Alkalisulfaten* (K , Na , NH_4). Beim Vermischen von $\frac{2}{5}$ n. Lsgg. von K_2SO_4 und saurem Zirkonylsulfat fällt letzteres durch Löslichkeitsverminderung in beträchtlicher Menge aus. Im Filtrat wurde die Bildung der Verb. $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ beobachtet; dieselbe entsteht auch durch K_2SO_4 aus einer Lsg. von $\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4$. Ähnliche Verbb. werden mit Na_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhalten. Nach den Mischungswärmen und den Dichten der festen Mischungen haben sie die Zus. $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Beide Salze bilden außerdem ein Heptahydrat. Dichte, Brechungsindex und elektrische Leitfähigkeit der Mischungen sind nahezu lineare Funktionen der Zusammensetzung. Die Bildungswärmen konnten infolge der geringen Löslichkeit der wasserfreien Salze nicht bestimmt werden. Aus den Arbeiten des Vfs. folgt, daß neutrales Zirkonylsulfat Verbb. vom Typus $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot \text{X}$ und $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{X}$ liefert, wo X ZrO_2 oder ein Alkalisulfat ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 24—25. 1/7.)

RICHTER.

Rudolf Schenck, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reduktion und Zementation des Eisens*. Wenn man zwischen 550 und 800° Kohlenmonoxyd auf Eisen einwirken läßt, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch eine bestimmte Tension der Gasphase dieses univarianten Dreikomponentensystems charakterisiert ist. Die charakteristische Tensionskurve ist von SCHENCK (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 588; C. 1909. II. 1085 dem Gleichgewichtssystem $\text{Fe} - \text{C} - \text{FeO} - \text{Gas}$ zugeschrieben worden, wobei das Oxydul nach HILPERT als feste Lsg. von Oxyduloxyd in Oxyd angesehen wurde. Nach FALCKE (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 121; C. 1916. I. 1125) bildet sich jedoch bei dieser Rk. in der Nähe von 600° ein Carbide, u. elementarer C ist beim Aufbau des Gleichgewichts nicht beteiligt. Vf. hat nun an der Hand von Verss. seines Mitarbeiters JUSCHKEWITSCH die Frage nach der Anwesenheit elementaren C geprüft. Ist C am Gleichgewicht beteiligt, so müssen in ihm die Gleichgewichtsbedingungen zwischen ihm und seinen beiden gasförmigen Oxyden entsprechend der Gleichung $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ erfüllt sein. JUSCHKEWITSCH hat nun die Konstante dieses Gleichgewichts zwischen 600 und

800° bestimmt, wobei Co als Katalysator ausgezeichnete Dienste tat. Die Gleichgewichtskonstanten fügen sich der entsprechenden Kurve von RHEAD u. WHEELER (Journ. Chem. Soc. London 97. 2178; C. 1911. I. 132) zwanglos ein. Entgegen der Behauptung FALCKES ist demnach elementarer C an dem Gleichgewicht beteiligt, welches man durch Absorption von CO durch Fe zunächst erhält.

Das Carbid, welches durch Absorption von CO durch Ferrit gebildet wird, unterscheidet sich von dem Zementit, Fe_3C wesentlich, da es im Gegensatz zum Zementit bei 600° stabil ist. Bei 720° erleidet es eine Umwandlung unter B. von Mischkrystallen. Für seine Zus. wird die Formel Fe_7C oder Fe_8C angenommen u. die Bezeichnung *Bunsenit* vorgeschlagen. (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 248–55. 1/8. Vortrag auf d. 24. Hauptversammlung d. Dtsch. BUNSEN-Gea. vom 8.–10/4. in Berlin. [1/7.] Münster.) MEYER.

Camille Matignon, *Die durch Säuren nicht angreifbaren Ferrosiliciumlegierungen*. Vf. hat verschiedene Ferrosiliciumsorten, wie sie 1913 im Handel waren (Métillure, Élianite I und II, Ironac, Duriron, Tantiron), analysiert und ihre Angreifbarkeit durch kochende SS. untersucht. Zum Vergleich wurde *Ferrobor* und *Borchersmetall* herangezogen. Folgende Säuren wurden zur Prüfung verwandt: 1. HNO_3 von 36° Bé., 2. HNO_3 von 20° Bé., 3. Gemisch gleicher Teile Essigsäure und Buttersäure, 4. Gemisch gleicher Vol. von 3. u. W. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Ferrobor widersteht den SS. nicht, es kann mit Ferrosilicium nicht verglichen werden. Borcherslegierung widersteht verd. SS. besser als konzentrierten und bietet hinsichtlich der Angreifbarkeit durch HNO_3 und organische SS. keine Vorteile vor dem billigeren Ferrosilicium. Einführung von einigen Prozenten Nickel scheint die Resistenz zu erhöhen. Métillure, das die besten Resultate gegeben hat, ist sehr homogen und scheint sehr sorgfältig raffiniert worden zu sein. Keine der untersuchten Legierungen widersteht der Einwirkung von HCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 815–18. 2/5.) RICHTER.

Arno Müller, *Studien über die Komplexbildung von Uranylverbindungen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 41. 439; C. 1917. II. 97.) Vf. gibt zunächst eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannten organischen Uranverbindungen mit Literaturangaben und beschreibt einige neue organische Uranylverbindungen. *Kakodylsaures Uranyl*, $UO_2[AsO_2(CH_3)_2]_2$. Man löst 50 g Kakodylsäure in 100 cem W., fügt 30 g $NaHCO_3$ und 500 cem W. zu, filtriert und setzt h. 64 g Uranylacetat, in W. gel., hinzu. Hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in W. und fast allen organ. Lösungsmitteln. SS. und Alkalien zersetzen es in die Komponenten. Stark erhitzt, entweichen übelriechende Dämpfe von Kakodyl, während U_3O_8 zurückbleibt: F. nicht unter 300°, zersetzt sich oberhalb 300°. — *Dithiokakodylsaures Uranyl*, $UO_2[AsO_2(CH_3)_2]_2$. Man schwemmt 2,5 g kakodylsaures Uranyl in 50 cem Methylalkohol auf, leitet 10 Stdn. einen lebhaften H_2S -Strom ein, läßt 48 Stdn. in der Kälte stehen, filtriert u. dunstet im Vakuum über H_2SO_4 zur Trockne. Rotbraune, teilweise krystallinische M. mit mercaptanartigem Geruch, ll. in Aceton, Methylalkohol, A., wl. in W., unl. in Ä., Bzl.; F. bei 60–65°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entweicht Kakodylsulfid und S, während U_3O_8 zurückbleibt. — *o-Sulfaminobenzoensaures Uranyl*, $[SO_2NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot]_2UO_2 + 3H_2O$. Man löst 24 g o-sulfaminobenzoensaures Barium h. in 100 cem W., gibt 50 cem (= 10 g UO_2SO_4) Uranylsulfatlg. zu, filtriert nach 24 Stdn., dampft ab, nimmt mit Methylalkohol auf, dampft bis zu einem Krystallbrei ein und saugt nach dem Abkühlen ab. Kleine, grünlichgelbe Krystalle von metallisch-süßem Geschmack, ll. in W. und h. Glycerin, l. in A. und Methylalkohol, unl. in Chlf., Bzl., Ä., Lg., Aceton. Pyridin und Schwefelammonium zersetzen es. Oberhalb 300° verkohlt es. — *p-Sulfamino-*

benzoesaures Uranyl, $(\text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Man löst 12 g p-sulfaminobenzoesaures Natrium h. in 100 ccm W., fügt 10 g Uranylacetat in wss. Lsg. zu, saugt nach 24 Stdn. ab und trocknet nach Waschen mit W. bei 80–90°. Gelbgrünes Krystallpulver von metallisch-süßem Geschmack, l. in h. W., h. Glycerin, unl. in Chlf., Bzl., Ä., A., Methylalkohol, Lg., Aceton. Pyridin und Schwefelammonium zersetzen es sofort. — *m-Sulfaminobenzoesaures Uranyl*, $(\text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darst. durch Umsetzen von 12,3 g m-sulfaminobenzoesaures Kalium, in 100 ccm h. W. gel., mit 10 g Uranylacetat. Gelbgrüne, ziemlich kleine Krystalle, ll. in h. Glycerin, wl. in h. W., unl. in Chlf., Bzl., Ä., A., Methylalkohol, Lg., Aceton. Zers. sich mit Pyridin und Schwefelammonium. Bräunt sich stark bei 250–260°, verkohlt oberhalb 300°. — *o-Toluolsulfosaures Uranyl*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2)_2\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Man löst 17 g o-toluolsulfosaures Barium h. in 100 ccm W., fügt 50 ccm (= 10 g UO_2SO_4) einer Uranylsulfatlsg. hinzu, engt das Filtrat vom mit W. ausgewaschenen BaSO_4 -Nd. ein, versetzt mit A., filtriert nach 24 Stdn. von etwa ausgeschiedenem Salz, engt abermals ein u. saugt den Krystallbrei nach Abkühlen ab. Ziemlich große, hellgelbe, glänzende Blätter, ll. in k. W. und h. Glycerin, l. in A. und Methylalkohol, wl. in Aceton, in Spuren l. in h. Chlf., Bzl., Ä., Lg.; Zers. sich mit Pyridin und Schwefelammonium. Bräunt sich bei 280°, verkohlt oberhalb 300°. — *α-Phenylcinchoninsaures Uranyl*, $(\text{C}_6\text{NH}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2)_2\text{UO}_2$. Man löst 10 g α-phenylcinchoninsaures Natrium h. in 150 ccm W., gibt schnell eine h., wss. Lsg. von 7,9 g Uranylacetat hinzu. Tief citronengelbes, amorphes, geschmack- u. geruchloses Pulver, l. in h. Glycerin, unl. in W. und allen anderen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 103. 55–68. 14/5. 1918. [1/10. 1917.] Magdeburg. Chem. Inst. von Dr. KRÜGER.) GROSCHUFF.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. XIX. Ammoniakate des Silbers.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 644; C. 1918. I. 996.) Die Silbersalze nehmen auf ein Silberatom maximal 3NH_3 auf. Da eine anionische Bindung ausgeschlossen erscheint, kommen folgende Formeln in Frage:

I. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{X}]$ II. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{AgX}_2$ III. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{X}]$ IV. $(\text{NH}_3)_3[\text{AgCl}_2\text{Ag}](\text{NH}_3)_3$

In Formel I. und II. gehört NH_3 neben Ag allein dem Kation an, nach III. auch das Säureradikal, nach IV., welche eine polymere Formulierung von III. darstellen soll, ist NH_3 teils kationisch, teils anionisch gemäß der Ionenteilung $(\text{NH}_3)_3[\text{AgCl}_2]$ u. $[\text{Ag}](\text{NH}_3)_3$ gebunden. Wie früher gezeigt, nimmt die Beständigkeit von Verbb., welche nach Formel I., bzw. II. zusammengesetzt sind, in der Reihenfolge Chlorid-Bromid-Jodid zu. Bei den Silberverbb. ist die Beständigkeitsfolge umgekehrt; dies schließt nach Vf. die Formeln I. und II. aus unter der Voraussetzung, daß die Verhältnisse bei den einwertigen Metallen nicht anders liegen als bei den mehrwertigen. Die genannten Formeln gelten nur für den festen Zustand.

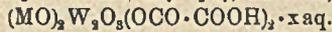
Bei der Mehrzahl der Silbersalze erfolgte die Druckeinstellung ungemein schnell. Silberjodid, -jodat, -perjodat, -perbromat bilden kein Triammin. Atmosphärendruck besitzen die Triamine von Silberchlorid, $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, bei 17,7°; von Silberbromid, $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ (nach der Literatur), bei 3,7°; von Silberchlorat, $\text{AgClO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, bei 65,5°; von Silberbromat, AgBrO_3 , bei 1°; von Silberperchlorat, $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, bei 79,5°; von Silberpermanganat, $\text{AgMnO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, bei 12°; von Silbernitrat, $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, bei 63°; von Silbernitrit, $\text{AgNO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, bei 69,3°. Die Haftfestigkeit nimmt also vom Chlorid zum Jodid, vom Chlorat zum Jodat, vom Perchlorat zum Perjodat ab, steigt mit dem Sauerstoffgehalt in der Reihe Chlorid-Chlorat-Perchlorat, fällt mit dem Sauerstoffgehalt dagegen in der Reihe der brom- u. stickstoffhaltigen

Salze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 706—10. 13/6. [22/1.] Bern. Anorg. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

J. G. F. Druce, *Die Darstellung anorganischer Stannichloride*. Sie geschah in den meisten Fällen derart, daß das Metallchlorid und Stannochlorid in verd. HCl (1 : 3) im Verhältnis der allgemeinen Formel M_2SnCl_6 oder $M''SnCl_6$ gelöst wurden, und daß dann das Stannochlorid durch Einleiten von Cl oxydiert wurde. Nach Einengen der Lsg. krystallisiert das Doppelsalz aus und wurde nach Entfernen der Mutterlauge im Exsiccator getrocknet. In einigen Fällen gelang es auch, die entsprechenden Stannodoppelsalze darzustellen. Die einzelnen Doppelsalze sind: $Li_2SnCl_6 \cdot 8H_2O$; zerfließlich und sl. in W. unter teilweiser Hydrolyse. — $Na_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$; wenig zerfließlich, in wss. Lsg. mehr hydrolysiert als ersteres. — $K_2SnCl_6 \cdot 2H_2O$; große, weiße Krystalle, leicht und vollständig l. in verd. HCl, durch Lösen in W. sofort hydrolysiert. — R_2SnCl_6 ; ll. in k. W., beim Stehen der Lsg. selbst unterhalb 20° Hydrolyse. — Rb_2SnCl_6 ; ll. in W. unter Hydrolyse. — $(NH_4)_2SnCl_6 \cdot 2H_2O$; große, weiße Krystalle, die über 100° W. verloren und sich bei 265° ohne Schmelzen zersetzten; ll. in W., beim Erwärmen Zers. der Lsg. — $(NH_4)_6SnCl_6$; ziemlich große, oktaedrische Krystalle; Zers. in verd. wss. Lsg. — $CaSnCl_6$; sehr zerfließlich. — $SrSnCl_6 \cdot 4H_2O$; weniger zerfließlich als das Ca-Salz, ll. in k. W. und in 90%ig. A., in wss. Lsg. tritt beim Stehen Hydrolyse ein, auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen HCl ist die Lsg. mehrere Monate haltbar. — $MgSnCl_6$; zerfließlich. — $MgSnCl_6 \cdot 6H_2O$; weniger zerfließlich als das Stannosalz. — $ZnSnCl_6$; weniger zerfließlich als das entsprechende Mg-Salz, in wss. Lsg. haltbarer als dieses. — $ZnSnCl_6 \cdot 6H_2O$; nicht zerfließlich, ll. in k. W. unter geringer Hydrolyse. — $CdSnCl_6$; sehr zerfließlich. — $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$; wenig zerfließlich. — $CoSnCl_6 \cdot 6H_2O$; wenig zerfließlich, in wss. Lsg. nicht leicht hydrolysiert. (Chem. News 117. 193—96. 24/5.) RÜHLE.

Oscar Olsson Collenberg, *Zur Chemie des 5-wertigen Wolframs*. Die Reduktion der Wolframsäure oder besser eines Wolframats in oxalsaurer Lsg. mit Sn liefert eine bequeme Methode zur Darst. komplexer Oxalate des 5-wertigen W, die zur Darst. anderer Verb. sehr geeignet sind. Schnell verläuft die Rk. mit feingepulvertem Sn, am besten mit reinstem, feinzerschnittenem Stanniol. Wird eine oxalsaurer Lsg. eines Alkaliwolframats in Ggw. eines geringen Überschusses von Alkalioxalat mit Stanniol versetzt, so nimmt sie sofort eine dunkelblaue Farbe an, die allmählich durch Grün und Grüngelb in Rot übergeht. Beim Erkalten scheiden sich aus der stark konz. Lsg. Alkalioxalat, Oxalsäure und Zinnoxalat aus. Nach dem Ausfällen des Sn mit H_2S gibt die Lsg. beim vorsichtigen Versetzen mit A. ein rotbraunes Pulver oder eine schmierige Substanz, die beim Ausrühren mit A. in ein dunkelrotes Pulver übergeht. Diese Prodd. enthalten W, Alkali, Oxalsäure, kein Sn. Zur Reinigung werden die Verb. aus ihrer wss. Lsg. durch ll. Salze des entsprechenden Alkalimetalls (z. B. KJ oder NaBr) ausgefällt u. mit A. gewaschen. Daß die Verb. Derivate des 5-wertigen W sind, ergibt sich daraus, daß sie mit konz. HCl Chloride des 5-wertigen W ergeben. Die Verb. sind krystallinische Pulver von schön roter Farbe; sie sind, völlig trocken, ziemlich beständig; beim längeren Stehen werden sie jedoch allmählich oxydiert; im Trockenschrank auf 100° erhitzt, geben sie W. ab; unl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in W. Die konz. wss. Lsg. besitzen rote Farbe, die beim Verdünnen in Braungelb bis Gelb übergeht; beim Stehen an der Luft werden sie unter vorübergehender Blaufärbung zu 6-wertigem W oxydiert. Mit NaOH in der Kälte erhält man einen hellbraunen, amorphen Nd., der mit HCl eine tiefblaue Lsg. gibt; mit Rbiodiumchlorid erhält man aus ihr Rb_2WOCl_6 . Beim Kochen des Nd. mit einem

Überschuß von NaOH verwandelt er sich in eine tiefbraune, fast schwarze Substanz, die sich in konz. HCl mit roter Farbe löst, während die alkal. Lsg. eine große Menge Wolframit enthält. Es ist wahrscheinlich, daß das ausgefällte Hydroxyd beim Kochen mit NaOH in 6- u. 4-wertiges Hydroxyd gespalten wird. Nach der üblichen Terminologie ist das Hydroxyd des 5-wertigen W als *wolframige S.* zu bezeichnen; ein komplexes Oxalat davon wird zweckmäßig *Oxalowolframit* genannt. Man kann die Oxalowolframite als saure Salze einer kondensierten S., die sich von einer *pyrowolframigen Säure*, $H_4W_2O_7$, ableitet, erklären:



Aus der Lsg. der Oxalowolframite in konz. HCl können Oxychloride des fünf-wertigen W isoliert werden. Die Oxalowolframite werden von Rhodankalium mit roter Farbe gelöst; versetzt man die Lsg. mit HCl, so nimmt sie einen grünen Farbton an und gibt mit Pyridin eine grüne, Py, W u. SCN enthaltende Substanz. Sie werden von HF mit violetter Farbe gelöst; beim Erkalten scheidet sich ein dunkelgrünes, fast schwarzes Krystallpulver ab, das von W. teilweise zers. wird. Sie geben beim Kochen mit KCN gelbe Lsgg., aus denen Cyanide vom Typus $M_4W(CN)_6$ isoliert werden können.

Zur Darst. der *Oxychloride des 5-wertigen W* muß ein großer Überschuß von HCl verwendet werden. Die dargestellten Chlorowolframite sind nach folgenden Verf. erhalten worden: A. Aus der salzsauren Lsg. eines Oxalowolframits durch Sättigung mit HCl-Gas: NH_4 und K-Verbb. — B. Aus der salzsauren Lsg. eines Oxalowolframits durch Umsetzung mit anderen Chloriden: Rb-, Cs-, $C_6H_5NH_2$ -, $(C_2H_5)_4N$ - u. $(C_3H_7)_4N$ -Verbb. — C. Durch Umsetzung zwischen Ammoniumchlorowolframit und Chloriden in stark salzsaurer Lsg.: C_2H_5N - u. C_6H_7N -Verbb. Man erhält 4 Typen: Ia. M_2WOCl_6 , Ib. $M_2WOCl_6 \cdot xH_2O$, IIa. $MWOCl_4$, IIb. $MWOCl_4 \cdot H_2O$. Die Verbb. I besitzen grüne Farbe; die Verbb. vom Typus IIa. bestehen aus glänzendbraunen Krystallen, im durchfallenden Licht braungelb. Das Wassermolekül beim Typus IIb., hellblau gefärbt, scheint bei $(C_2H_5)_4N \cdot WCl_4 \cdot H_2O$ sehr fest gebunden zu sein; bei monatelangem Aufbewahren über H_2SO_4 oder P_2O_5 tritt kein Wasserverlust ein. Man kann die Substanz daher als Hydroverbindung $(C_2H_5)_4N \cdot W(OH)_2Cl_4$ auffassen. Die analoge Tetrapropylammoniumverb. erleidet aber über H_2SO_4 Wasserverlust. Die Chlorowolframite sind feinkrystallinische Pulver, nur die $(C_2H_5)_4N$ - und $C_6H_5NH_2$ -Verb. wurde in Krystallen erhalten. An trockener Luft beständig, zersetzen sie sich im Trockenschranke bei 60–70° unter vorübergehender Dunkelblaufärbung durch Oxydation zu einem weißen Pulver, das alles W 6-wertig enthält; sie werden durch W. zers., es bildet sich ein rotbraunes Hydroxyd; die 3 Cl-Atome können nach dem Abfiltrieren als freie Säure titriert werden. Bei den am schwersten l. Substanzen (C_3WOCl_6) bleibt die Hydrolyse unvollständig; es entsteht ein braunes, stark Cl-haltiges Pulver, das auch durch Kochen mit W. nicht in das Cl-freie Prod. übergeführt werden kann. Bei den II. Verbb. konnte in einigen Fällen ein dunkelblaues Hydrolysenprod. nachgewiesen werden. Beim Stehen an der Luft geht die Farbe unter Hydrolyse u. Oxydation über Dunkelblau in Weiß über. Die frisch dargestellten Verbb. müssen während des Trocknens in HCl-Atmosphäre aufbewahrt werden. Die Chlorowolframite sind in konz. HCl l.; bei den NH_4 -, Rb- und Cs-Verbb. nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls stark ab. Die Lsgg. sind tiefblau, gegen Oxydation durch die Luft beständig und können unter CO_2 ohne Zers. gekocht werden. Bei Wasserzusatz tritt Hydrolyse ein. Bei Lsgg. in 35%ig. H_2SO_4 geht die blauviolette Farbe beim Zusatz von W. in Braungelb über, u. es werden dunkelblaue Hydrolysenprod. gefällig. In den meisten organischen Lösungsmitteln unl., werden die Chlorowolframite von A. und CH_3OH gel. mit Ausnahme der Rb- und Cs-Verbb. Die Löslichkeit in CH_3OH ist größer als in A. Mit Alkalien und

NH_3 entsteht ein braungefärbtes, hydratisches Prod. Vom Oxydationsmittel werden die Verbb. bis zum 6-wertigen W oxydiert. Bei Behandlung mit konz. KCN-Lsg. tritt heftige HCN-Entw. auf unter B. rotgelber Lsgg. von Cyaniden vom Typus $\text{M}_2\text{W}(\text{CN})_6$, nachgewiesen durch das swl. $\text{Cd}_2\text{W}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die Chlorowolframite werden von konz. Rhodankaliumlsg. mit intensiv roter Farbe gelöst. Nach Zusatz von verd. HCl erhält man mit Pyridin ein grün-schwarzes, Pyridin, Rhodan u. W enthaltendes Prod., das W. teilweise zers., von CH_3OH mit rotvioletter Farbe gelöst wird. Behandelt man die Lsg. mit konz. HCl, so erhält man eine grüne Lsg., die mit Pyridinrhodanid ein grüngefärbtes Pulver gibt, dessen Formel nach der Analyse als $(\text{PyH})_2\text{WO}(\text{SCN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen ist; fast unl. in W., ll. in 95%ig. A. mit grüner Farbe, die auf Zusatz von W. in Rot übergeht. Beim Behandeln mit konz. HCl u. Rubidiumchlorid geben beide Prodd. Rb_2WOCl_6 . Beim Kochen mit neutralem Alkalioxalat werden die Chlorowolframite gelöst, je nach der Konzentration mit verschiedener Farbe, die an Alkalioxalat geringhaltigen Lsgg. sind blau, die konz. sind intensiv rot und setzen beim Erhalten ein tiefrotes, allmählich schwarz werdendes Krystallpulver ab. Dieses gibt mit W. eine intensiv rote Lsg.

Die Chlorowolframite sind als Anlagerungsverbb. von WOCl_2 mit Chloriden einwertiger Kationen aufzufassen, man könnte sie Wolframylechloride nennen. In Analogie mit den Oxalowolframiten will sie der Vf. als chlorierte Sauerstoffsalze ansehen; die Verbb. der Typen IIa u. IIb lassen sich als Salze einer Tetrachlormetawolframigen Säure $(\text{Cl}_2 \gg \text{W}-\text{OH})$ darstellen. Die Chloride vom Typus M_2WOCl_6 müssen als Salze einer vom Hydroxyd $\text{W}(\text{OH})_6$ derivierenden, chlorierten Säure $(\text{HCl}_2 \gg \text{WOCl}_6)$ aufgefaßt werden. — Im Sinne der von A. WERNER durchgeführten Systematik, wonach man den 5-wertigen Verbb. die Endung -an und komplexen Anionen noch die Endung -at zuteilt, sind die Verbb. als Oxopenta- (bezw. tetra-) chlorowolframat zu bezeichnen. Die Verbb. M_2WOCl_6 gehören dann einem koordinativ gesättigten Grenztypus MA_6 an. Auch die Verbb. $\text{MWOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind wohl als koordinativ gesättigt aufzufassen, u. ihre Formel $\text{M}[\text{WOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Die Formel findet ihre Stütze in der Tatsache, daß diese Verbb. eine ganz andere Farbe besitzen als diejenigen vom Typus MWOCl_4 . Auch die geringe Dampfspannung des W. weist darauf hin, daß das Wassermolekül am Aufbau des komplexen Anions beteiligt ist.

Experimenteller Teil. Bei der Wertigkeitsbest. durch Behandeln der festen Substanzen mit ammoniakalischer Silberlsg. und Wägung der reduzierten Silbermenge hat der Vf. immer zu niedrige Werte erhalten. Die Verbb. lassen sich mit Permanganat titrieren, wenn man sie in H_2SO_4 geeigneter Konzentration löst, nach Zusatz einer Manganlsg., die Phosphorsäure und H_2SO_4 enthält, mit 0,1-n. Permanganat bis zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt, mit W. verdünnt und weiter auf Rosafarbe titriert. — Zur Titration mit J verfährt der Vf. nach der Methode von BERNHARDI-GRISSON zur Wertigkeitsbest. elektro-reduzierter Wolframlsgg. mit der Abänderung, daß statt mit Thiosulfat, womit die Wolframwerte zu niedrig ausfallen, mit arseniger S. zurücktitriert wird. — Die Chlorbest. erfolgte nach BERNHARDI-GRISSON (vgl. Diss., Berlin 1910. 36); W wurde als Mercurwolframat gefällt u. als WO_3 gewogen, oder bei den Verbb. mit flüchtigen Chloriden wurde die Substanz mit NH_3 behandelt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Zur Best. des organischen Radikals wurden N-Bestst. ausgeführt.

Diammoniumpentachlorowolframat, $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_6$. Die Darst. des Ammoniumoxalowolframits geht aus dem theoretischen Teil hervor. Zur Überführung in das Chlorid löst man 5 g NH_4Cl in 135 cem konz. HCl, erhitzt die Lsg. auf 55–60° und versetzt sie allmählich mit 25 g Ammoniumoxalowolframat; man läßt erkalten

und leitet unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach etwa 12 Stdn. wird durch ein festgepacktes Asbestfilter in CO_2 -Atmosphäre filtriert und mit konz. HCl gewaschen. Die Substanz wird schnell auf Tonplatten abgepreßt und sofort in einen Exsiccator über H_2SO_4 gebracht; wenn getrocknet, wird sie in einem Vakuumexsiccator über Ätznatron vom HCl befreit und über H_2SO_4 aufbewahrt; feinkristallinisches, grünes Pulver; l. in konz. HCl, zl. in absolutem CH_3OH und A. — *Dikaliumpentachlorowolframit*, $\text{K}_2\text{WOCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 30 g Oxalsäure werden in möglichst wenig W. gelöst und mit einer konz. Lsg. von 20 g Wolframsäure in 15 g Kaliumcarbonat versetzt u. 7–8 g Stanniol zugegeben. Nach Beendigung der Reduktion filtriert man nach 2-stünd. Stehenlassen unter Abkühlung von den ausgeschiedenen Salzen ab, fällt das Sn mit H_2S , verdrängt den H_2S mit CO_2 , verdünnt die Lsg. auf 125 ccm und versetzt allmählich unter Umschütteln mit 60 ccm A. Nach 12 Stdn. wird das Kaliumoxalowolframit abfiltriert, mit A. u. Ä. gewaschen und in CO_2 -Strom getrocknet. Zur Überführung in Chlorid löst man 20 g in 200 ccm HCl bei 55–60°, kühlt mit Kältemischung ab, filtriert von den in einigen Stunden auskristallisierten Salzen ab, verdünnt mit konz. HCl auf 300 ccm und sättigt mit HCl-Gas in der Kälte. Die sich abscheidenden Krystalle werden abfiltriert, mit bei -10° gesättigter HCl gewaschen, möglichst schnell auf Ton abgepreßt u. in HCl-Atmosphäre über H_2SO_4 gebracht; hellgrünes Krystallpulver; zll. in konz. HCl; gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. — *Dirubidiumpentachlorowolframit*, Rb_2WOCl_5 . 5 g des Kaliumoxalowolframits werden bei 60° in 35 ccm konz. HCl gel. und die Lsg. während einiger Stunden mit Eis-Kochsalz gekühlt. Man filtriert von dem abgeschiedenen KCl u. Kaliumoxalat durch Asbest ab, erwärmt die Lsg. in CO_2 -Atmosphäre auf 50° u. gibt sie zu einer warmen Lsg. von 3,2 g Rubidiumchlorid in 100 ccm konz. HCl. Zur Krystallisation läßt man einige Stunden in CO_2 -Atmosphäre stehen, wäscht die Krystalle mit konz. HCl und trocknet auf Ton; grünes, feinkristallinisches Pulver; swl. in konz. HCl, wl. in A.; an trockener Luft beständig. — *Dicaesiumpentachlorowolframit*, Cs_2WOCl_5 ; Darst. analog wie Rb_2WOCl_5 ; blaßgrünes, feinkristallinisches Pulver; fast unl. in konz. HCl und A.; verändert sich bei mehrtägigem Stehen an der Luft nicht merklich. — *Dianilinchlorowolframit*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{WOCl}_5$. Die in der bei der Darst. der Rb-Verb. angegebenen Weise behandelte Lsg. von 10 g Kaliumoxalowolframit in 60 ccm konz. HCl wird bei 50° mit 5,4 g Anilinhydrochlorid in 50 ccm konz. HCl versetzt; nach 12-stünd. Stehen wird die Substanz aufs Filter genommen, anfangs mit einer salzsauren Lsg. von Anilinhydrochlorid, dann einige Male mit konz. HCl gewaschen und auf Ton getrocknet; grüne, glänzende Krystallschuppen. Verwendet man eine salzsaure Oxalowolframitlsg., die unter Kühlen mit Kältemischung mit HCl-Gas gesättigt ist, und einen Überschuß an Anilinhydrochlorid, $3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl} : 1\text{W}$, so erhält man blaugraue, glänzende Krystallschuppen von derselben Zus.; zwl. in konz. HCl, sl. in absol. A. und CH_3OH ; an der Luft ziemlich beständig, zers. sich beim Erhitzen im Trockenschrank. — *Monopyridintetrachlorowolframit*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{WOCl}_4$. Die Verb. entsteht, wenn die nicht allzu konz. Lsg. eines Oxalowolframits in konz. HCl mit Pyridinhydrochlorid versetzt wird. Zur Darst. löst man 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_6$ in 120 ccm konz. HCl unter Luftabschluß, filtriert durch Asbest unter CO_2 , und gießt zu einer Lsg. von 1,9 g Pyridin in 20 ccm konz. HCl. Nach 3–5 Stdn. wird abfiltriert, die Substanz mit einer salzsauren Pyridinlsg., dann mit konz. HCl gewaschen und auf Ton getrocknet; dunkelbraunes, glänzendes Krystallpulver aus mkr., braungelben, quadratischen Tafeln; wl. in konz. HCl, ll. in absol. A. und CH_3OH ; zers. sich schnell an der Luft und beim Erhitzen; reagiert mit Pyridin unter Wärmeentw. und B. einer rotvioletten Lsg. und einer halbfesten, schwarzbraunen Substanz. Erwärmt man das Monopyridintetrachlorowolframit mit einer salzsauren Pyridinlösung, so

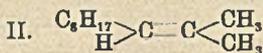
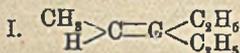
scheiden sich aus der Lsg. neben einem tiefblauen Pulver hellgrüne Krystallnadelchen aus, die wahrscheinlich $(\text{PyH})_3\text{WOCl}_5$ darstellen. — *Monochinolin-tetrachlorowolframit*, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NH})\text{WOCl}_4$. Darst. analog der Pyridinverb. aus 6,4 g Chinolinhydrochlorid in 20 cem konz. HCl und 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{WOCl}_6$ in 100 cem HCl; sie kann auch aus Kaliumoxalowolframit erhalten werden; braunes Pulver aus mkr., braungelben, prismatischen Krystallen; swl. in konz. HCl, wl. in h. konz. HCl; wird an der Luft bald zers. unter Annahme einer graugrünen Farbe, die in Tiefblau übergeht. — *Monotetraäthylammoniumtetrachlorowolframit*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{WOCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Man reduziert die konz. Lsg. von 25 g Natriumwolframat, die man mit einer Lsg. von 20–22 g Oxalsäure und 5 g Natriumoxalat in möglichst wenig W. versetzt hat, mit 7–8 g Stanniol. Nach Beendigung der Reduktion, Entfernen der Oxalats und des Sn wird die Lsg. auf 60 cem verd. und mit 40 cem A. versetzt, wobei eine tiefrote, ölige Substanz abgeschieden wird; durch Behandeln mit 70%ig. und 95%ig. A. wird sie in ein tiefrotes Pulver übergeführt, das mit A. u. Ä. gewaschen und im CO_2 -Strom getrocknet wird. Dieses Natriumoxalowolframit wird bei 60° in konz. HCl gel., die Lsg. unter Kühlen mit Eiswasser mit HCl gesättigt; man filtriert nach 12 Stdn. von den ausgeschiedenen Salzen ab, setzt das Filtrat zu einer Lsg. von 9 g Tetraäthylammoniumchlorid in 50 cem konz. HCl. Nach 2–4 Tagen werden die sich abscheidenden Krystalle abfiltriert, mit salzsaurer Tetraäthylammoniumchloridlsg., dann mit konz. HCl gewaschen u. wie die anderen Verb. getrocknet; hellblaue, prismatische Krystalle; l. in A. und CH_3OH ; an der Luft ziemlich beständig; beim Erhitzen auf 100° wird die Verb. allmählich zers. unter HCl-Abspaltung; das Krystallwasser wird über H_2SO_4 nicht abgegeben. — *Monotetrapropylammoniumtetrachlorowolframit*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}\cdot\text{WOCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die von überschüssigem NaCl befreite Lsg. von 5 g Natriumoxalowolframit in 40 cem HCl wird mit konz. HCl auf 160 cem verd., unter CO_2 auf 45–50° erwärmt und mit einer Lsg. von 4,1 g Tetrapropylammoniumjodid in 120 cem HCl versetzt; nach 12-stünd. Stehen wird filtriert, mit einer salzsauren Tetrapropylammoniumjodidlsg., dann mit konz. HCl gewaschen und auf Ton getrocknet; hellblaues Pulver aus mkr., tafelförmigen Krystallen; ziemlich beständig gegen die Feuchtigkeit der Luft; wird beim Erhitzen auf 90–100° oxydiert; verliert über H_2SO_4 langsam W. und färbt sich dunkelblau, nimmt beim Stehen über konz. HCl wieder W. auf und nimmt die ursprüngliche Farbe wieder an. (Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 247–76. 29/4. 1918. [19/11. 1917.] Med.-chem. Inst. d. Univ. Upsala.)

JUNG.

Organische Chemie.

Benjamin T. Brooks und Irwin Humphrey, *Die Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Olefine, mit besonderer Berücksichtigung der Raffinierung von Petroleumdestillaten*. Die herrschenden Annahmen bezüglich der Rolle der H_2SO_4 in der Petroleumraffinerie sind irrig. Keines der geprüften Monoolefine lieferte damit bei 15° Teer. Die Hauptergebnisse der Einw. sind Polymerisation, B. von sekundären und tertiären Alkoholen und von Mono- und Dialkylestern der Schwefelsäure. Die verhältnismäßige Bedeutung dieser Vorgänge schwankt sehr und hängt in erster Linie von der Konstitution und dem Molekulargewicht der verschiedenen Substanzen, der Konzentration der Säure und der Zeit ab. Die Annahme von MICHAEL u. BRUNEL (Amer. Chem. Journ. 41. 118; C. 1909. I. 1227), daß in der Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe die Neigung zur B. von Schwefelsäureestern und Alkoholen mit steigendem Mol.-Gew. abnehme, konnte bestätigt werden; dieses Ergebnis scheint seinen Höhepunkt bei den Amylenen und Hexenen zu erreichen. Über den Einfluß der Konstitution läßt

sich Folgendes sagen: Ersatz von H in Äthylengruppen durch Substituenten, die einen stark elektronegativen Charakter verleihen, äußert sich in verminderter Reaktionsfähigkeit gegen H_2SO_4 . So finden Vf. *Zimtsäure* u. *Fumarsäure* durch 95%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich beeinflusst, *Dichloräthyl*en unter gleichen Bedingungen auch nur sehr langsam, wie auch *Allylbromid* beständiger ist, als *Propylen* (vergl. MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2785; C. 1906. II. 1307); so erklärt sich andererseits die größere Aktivität des *Tetramethyläthylens* gegen die Säure im Verhältnis zu α -Hexen durch den Ersatz von 3H durch die stärker elektropositiven CH_3 -Gruppen, und entsprechend auch die größere Reaktionsfähigkeit von *Amylen*, *Butylen* u. *Propylen* im Vergleich zu Äthylen. Schwierig ist es aber, das Verhalten der Olefine von noch höherem Mol.-Gew. zu erklären. Unerklärlich bleibt ferner, weshalb γ -Äthyl- β -penten (I.) 72% Alkohol u. 12% Polymere liefert, das in der Struktur sehr ähnliche β -Methyl- β -undecen (II.) dagegen 97% Polymere und nur eine Spur Alkohol. — Die Neigung der Olefine und substituierten Äthylene zur Rk. mit H_2SO_4 ist deutlich geringer, als diejenige zur Rk. mit Br. — *Styrol*, *Zimtalkohol*, *Zimtaldehyd*, *Eugenol*, *Isoeugenol* und *Safrol* werden durch 85%ig. H_2SO_4 bei 0° sehr energisch polymerisiert; in diesen Fällen waren die Polymeren harte Harze, und konnten andere Reaktionsprodd. nicht isoliert werden. *Allylalkohol* reagiert energisch mit 60%ig. S. unter B. der gewöhnlichen *Allylschwefelsäure*, ohne daß die Äthylengruppe merklich angegriffen wird.

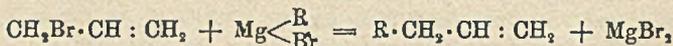


Mit wachsendem Mol.-Gew. steigt die Neigung zur Polymerisation. So liefert *Duodecen* das Dimere nahezu quantitativ. Es wurde kein Beispiel von Ringbildung dabei beobachtet; die durch Einw. der S. entstehenden Polymeren enthalten also mindestens noch eine Doppelbindung, sind aber viel beständiger gegen H_2SO_4 , als die Mutterverbindungen; demgemäß finden sich auch die zäheren und schwereren Polymeren nicht in dem „Säureschlamm“, sondern zum großen Teile in der Ölschicht, also in den raffinierten Ölen. Die Jodzahlen raffinierter Öle dürften in der Tat einem verhältnismäßig hohen Gehalt an KW-stoffen entsprechen.

Theorie der Addition von W. an Olefine durch verd. und konz. SS. Die Annahme, daß bei B. eines Alkohols aus einem Olefin durch Einw. von H_2SO_4 zunächst *Alkylschwefelsäure* gebildet und diese dann hydrolysiert werde, ist nicht allgemein gültig, vielmehr kann bei niedriger Temperatur die B. von Alkohol ohne dieses Zwischenstadium erfolgen. Wenn einfachere Alkylene, wie *Amylene*, *Hexene* oder *Heptene*, mit 85%ig. H_2SO_4 sorgsam bei Temp. nicht über 15° behandelt werden, und die entstandenen klaren, bernsteinfarbigem Lsgg. langsam zu gestoßenem Eis gegeben werden, fallen unmittelbar blaßgelbe Öle aus, die als Hauptbestandteile die entsprechenden freien Alkohole enthalten. Diese nehmen dann nicht mehr zu, wenn man die wss. sauren Lsgg. tagelang bei Zimmertemp. stehen läßt, obwohl 30—40% des ursprünglichen KW-stoffs als *Alkylschwefelsäure* darin gel. sind. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die betreffenden *Alkylschwefelsäuren* bei irgendeiner Temp. unterhalb 90° in 10 Minuten nicht merklich hydrolysiert werden, wie auch wss. Lsgg. ihrer Ba-Salze bei ca. 40° ohne Zers. eingedampft werden können. — Bei Behandlung einer Mischung von *Hexenen* mit 100%ig. H_2SO_4 oder mit reiner *Benzolsulfosäure* werden keine Alkohole gebildet, und mit 85%ig. S. werden größere Ausbeuten an Alkohol erhalten, als mit 94%ig. Es tritt also dasjenige W., das in der Reaktionsmischung vorhanden ist, in Rk., nicht dasjenige der nachträglich verd. Lsg. — Es werden zwei Erklärungen für diese Abweichungen erwogen: 1. Das W. in der konz. S. könnte als *Hydratwasser*

gebunden sein, und die von den Hydraten, z. B. dem bekannten Monohydrat $\text{SO}(\text{OH})_2$, abgeleiteten sauren Ester könnten ganz andere Beständigkeits- u. Spaltungsverhältnisse aufweisen, als die gewöhnlichen Alkylschwefelsäuren. — 2. Es könnten zunächst Additionsprodukte der Olefine mit H_2SO_4 gebildet werden, wie solche mit ZnCl_2 bekannt sind; doch konnte für die Existenz solcher kein Anzeichen gefunden werden.

Die normalen α -Olefine wurden, entsprechend dem Verf. von TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 481; C. 1904. II. 1038) für Darst. aromatischer Allylverbindungen, durch Einw. von *Allylbromid* auf Magnesiumalkylbromide nach der Gleichung:



hergestellt, wodurch einige dieser Verbb. anscheinend zum ersten Male in reinem Zustande gewonnen wurden. Angesichts der bekannten Neigung dieser Verbb. zur Umlagerung halten Vf. die Annahme, daß die ungesättigten KW-stoffe der Petroleumöle aus dem Crackingprozeß diesem Typus angehören, für höchst unwahrscheinlich. — Es wurde auch die Bromesterkondensationsmethode von REFORMATSKY und WALLACH zur Darst. solcher Alkylene versucht; sie erwies sich hierfür aber von geringem Werte, da die ungesättigten SS. nicht leicht CO_2 verlieren.

Soweit die B. ungesättigter KW-stoffe durch Zers. von sekundären und tertiären Alkoholen in Betracht kommt, wurden durch Dest. unter Zusatz von wenig J in vielen Fällen wesentlich bessere Ausbeuten erhalten, als nach den älteren Methoden. So liefert *Triäthylcarbinol* leicht den KW-stoff $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}:\text{CHCH}_3$, und der Alkohol $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$ in guter Ausbeute den KW-stoff $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, dessen Konstitution durch B. von Aceton bei der Oxydation erwiesen wurde.

Angesichts des Verf. zur Darst. von Oxystearinsäure aus Ölsäure durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 und folgende Dampfhydrolyse es möglich, aus höheren geradkettigen Olefinen, $\text{RCH}:\text{CHR}'$, wachsartige Alkohole zu gewinnen; doch reagierten die ungesättigten KW-stoffe aus Cetyl- u. Myricylalkohol wesentlich unter B. von Polymeren u. nur in geringem Grade unter B. von l. Schwefelsäureestern. — Gesättigte wss. Lsgg. von SO_2 sind bei gewöhnlicher Temp. ohne jede Wrkg. auf einfache Olefine.

Versuchsteil. β -Methyl- α -buten, $\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$, Kp. 33–35°, löst sich in 2 Raumteilen 85%ig. H_2SO_4 bei 10° in wenig Minuten vollständig; 45% der Theorie wurden an tertiärem Alkohol erhalten, keine Polymeren. — β -Methyl- α -penten, $\text{C}_5\text{H}_8\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$, wurde durch Einw. vom Bromessigester und Zn auf Methylpropylketon und Zers. des resultierenden Oxyesters und der S. gewonnen. Die Ausbeute war sehr gering, weil bei Verseifung des Oxyesters mit NaOCH_3 in CH_3OH fast vollständige Hydrolyse eintritt. Kp. 64–66°. Bei Behandlung mit 2 Raumteilen 85%ig. H_2SO_4 bei 10° gingen 55% des Volumens in Lsg., aus der durch Eiswasser ein gelbes Öl mit dem charakteristischen campherartigen Geruch der tertiären Alkohole gewonnen wurde. — *Petroleumhexenmischung* vom Kp. 55 bis 63°, D. 0,7045, aus den Monochlorhexanen durch alkoh. KOH gewonnen, gab mit 1,25 Molen H_2SO_4 , D. 1,84, bei bis 40° 21% unveränderten KW-stoff Kp. 60 bis 75°, 6% Zwischenfraktion Kp. 75–190°, D. 0,764, 35% Dipolymere Kp. 190 bis 200°, D. 0,784, 36% höhere Polymere, Kp. über 200°, D. 0,836; aus der wss. Schicht wurde Bariumhexylsulfat als all., etwas gummiartige M. gewonnen. Die bei Behandlung mit 85%ig. u. 95%ig. S. gewonnenen Polymeren zeigten steigende Widerstandsfähigkeit gegen die S. — α -Hexen, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, aus n. Propylbromid durch Umwandlung in die Mg-Verb. und Behandlung mit Allylbromid

leicht rein erhalten, hat Kp_{755} 60,5—61,5°, D_{20}^{20} 0,6830, $n_D^{20} = 1,3821$. Zur Konstitutionsbest. wurde es durch Schütteln mit wss. Lsg. von $HClO$ in die Chlorhydrine verwandelt, die durch Erwärmen mit verd. wss. Lsg. von $NaHCO_3$ das Glykol lieferten. Aus 52 g wurden mit 100 ccm 85%ig. H_2SO_4 bei 15° in 20 Min. 28 g *Hexylalkohol*, D_{20}^{20} 0,823, erhalten; er destillierte wesentlich bei 134—138° und ließ sich leicht zum Sekundärhexylacetat vom $Kp.$ 154—158° umwandeln; aus der wss. Lsg. wurden 44 g Bariumhexylsulfat gewonnen. — *Iso- α -hepten*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH$, nach der Mg-Methode dargestellt, hat $Kp.$ 85—86°, D_{16}^{16} 0,7160. 15 g lieferten mit 25 g 85%ig. H_2SO_4 7,3 g Polymere, hauptsächlich Dipolymere, vom $Kp.$ 220—224°. — γ -*Hepten*, aus dem s. Dipropylcarbinoljodid durch KOH , $Kp.$ 93—95°, D_{20}^{20} 0,7020; 68 g lieferten mit 200 g 85%ig. H_2SO_4 in 30 Min. bei 15° 42 g Alkohol, Kp_{755} hauptsächlich 75—77°, u. 81 g Ba-Salz. Weder hier, noch beim α -Hepten wurden Polymere gebildet.

γ -*Äthyl- β -penten*, $(C_2H_5)_2C : CH \cdot CH_3$, durch Entwässerung von Triäthylcarbinol sehr rein erhalten, $Kp.$ 97—98°. Bzgl. des Verhaltens gegen H_2SO_4 s. oben. Der gebildete Alkohol ist der tertiäre, $(C_2H_5)_2C(C_2H_5) \cdot OH$. — *Tetramethyläthylen*, $(CH_3)_2C : (CH_3)_2$, durch Abspaltung von W. aus Dimethylisopropylcarbinol mittels Essigsäure, $Kp.$ 73—74°, D_{20}^{20} 0,7075, gab aus 46,5 g mit 150 g 85%ig. H_2SO_4 bei 0°, dann 15° hauptsächlich Dipolymere u. nur 1,6 g Alkohol neben 20,2 g Ba-Salz. — α -*Octen*. Die Darst. erfolgte auf dem Wege der Kondensation von Heptylaldehyd mit Bromessigester und Zn zu β -*Oxytelargonsäureester*; die aus diesem durch Verseifung mit $NaOCH_3$ in CH_3OH erhaltene S. hatte, entgegen der Angabe von WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2436), nach Umkrystallisieren aus Ä. + Lg. scharf F. 58,5°, die durch Erhitzen mit $(C_2H_5O)_2O$ daraus gewonnene α -*Octen- α -carbonsäure* ist verhältnismäßig beständig, destilliert mit sehr geringer Zers. bei 220—223°. Vff. sind zu der Annahme geneigt, daß das schließlich durch Erhitzen dieser S. gewonnene Octen, obwohl sein $Kp.$ (122—124°) mit dem in der Literatur für α -Octen angegebenen übereinstimmt, als β -Octen aufgefaßt werden muß. Das bei Einw. von 85%ig. H_2SO_4 bei 20° daraus erhaltene Öl zeigte beim Vers. der Dest. anormales Verhalten, Schwärzung und Entw. von SO_2 ; mit 96%ig. S. wurde eine größere Menge von Polymeren, zum größten Teil wieder Dipolymere, gewonnen. — α -*Isoocten*, aus Magnesiumisoamylbromid u. Allylbromid, hat $Kp.$ 111 bis 112°, D_{20}^{20} 0,7125, $n_D^{20} = 1,3986$. 60 g gaben mit 225 g 85%ig. H_2SO_4 bei 15° nur 9 g eines Alkohols, der als β -*Oxy- ζ -methylheptan* aufgefaßt wird u. ein Acetat von angenehm fruchtartigem Geruch, $Kp.$ 190—193°, liefert, ferner neben 8,1% unverändertem KW-stoff 53% Dipolymere, Kp_{16} 112—114°, $D.$ 0,798, 28,6% höhere Polymere u. nur 1,5 g l. Ba-Salz. — β -*Methyl- β -undecen*, $C_9H_{17} \cdot CH : C(CH_3)_2$. Methylonylketon liefert mit CH_3MgJ den tertiären Alkohol, dieser bei Dest. mit Spuren J in fast theoretischer Austeute den KW-stoff. Das neue Dodecen hat Kp_{755} 210—211,5°, D_{20}^{20} 0,7590, $n_D^{20} = 1,4270$; bei Oxydation mit Chromsäure liefert es Aceton. Verhalten gegen H_2SO_4 s. oben. — *Hexadecen* aus Spermacet, durch zers. Dest. gewonnen, Kp_{16} 130—150°, D_{20}^{20} 0,8850, wurde durch 85%ig. H_2SO_4 nur wenig angegriffen, durch S. von D. 1,84 in beträchtlichem Grade polymerisiert; dabei entstanden 52,4% vom $Kp.$ 155—320°, hauptsächlich Dipolymere, $C_{22}H_{44}$, aber auch 22,6% vom $Kp.$ über 320° von einer Zähigkeit gleich der von sehr schwerem Zylinderöl. — *Menthen*. Durch langsame Dest. von Menthol mit 1% J wird ein Menthen vom $Kp.$ 169—170°, D_{20}^{20} 0,811, gebildet, wahrscheinlich identisch mit dem von WALLACH untersuchten. Mit 85%ig. H_2SO_4 entstehen daraus über 50% *Dimenthen*, $C_{20}H_{38}$, $Kp.$ 310—315°, $D.$ 0,899, $n_D^{20} = 1,4795$, und nur geringe Mengen von Fraktionen, die Menthol enthielten.

Einfluß der Zeit. Bei längerem Stehen wird die Ausbeute an Polymeren auf Kosten des Alkohols vermehrt. So ergab sich auch bei β -*Oxyoctan* in Be-

rührung mit H_2SO_4 , D. 1,84, bei 20° allmählich steigende Umwandlung in Polymere des Octens, teils das Dimere $C_{16}H_{32}$ vom Kp. $275-285^\circ$, teils etwas zähflüssige, höhere Polymere, wahrscheinlich trimeres $C_{24}H_{48}$.

Methyl-Δ-1-cyclohexen, α - und β -*Pinen* u. *Limonen* lieferten ebenfalls wesentlich Polymere; bei *Myrcen*, das durch Dest. von Linalool mit sehr wenig J gewonnen wurde, war die Rk. selbst bei 0° zu heftig, um die B. von Teer vermeiden zu können. — Von *Camphen* und *Trichloressigsäure* werden Gefrierpunktkurven gegeben, die Rk. der letzteren auf Olefine wurde aber nicht geprüft. — Gelegentlich der Herst. von iso- α -Octen wurde in einer Operation, bei der 250 g Isoamylbromid in die GRIGNARDSche Verb. verwandelt wurden, ein wenig eines neuen Decans (im Original fälschlich Decen genannt) gewonnen, infolge der bei höheren Alkylhalogeniden vorkommenden Zers., dem demgemäß die Konstitution $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3)_2$ zugeschrieben wird. Es hat Kp. $156,5-157,5^\circ$, D. $^{20}_{20}$ 0,7270, $n_D^{20} = 1,4006$.

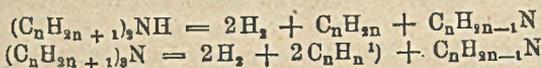
II. Teil. Die Einw. von Schwefelsäure auf Petroleumdestillate. Während die zäheren Petroleumöle bei Eingießen der nach Mischung mit konz. H_2SO_4 abgeschiedenen schweren Schicht einen teerigen „Säureschlamm“ ausscheiden, entstehen, wie aus den vorstehenden Unterss. hervorgeht, bei Monoolefinen bis zu $C_{24}H_{48}$ keine solchen Teere bei gewöhnlicher Temp. Andererseits werden sie selbst aus niedrig sd., hochgradig ungesättigten Destillaten erhalten, die, wie bei der Bereitung von Ölgas, auf sehr hohe Temp., $600-800^\circ$, erhitzt waren. Solche leichten Öle sind reich an Bzl. und seinen Homologen, und die Teerbildung ist wahrscheinlich der Ggw. von Diolefinen zuzuschreiben. — Es ist bekannt, daß bei Raffinierung von *Gasolin* und *Kerosin*, besonders der Prodd. aus dem Crackingprozeß, die Raffinationsprodd. höhere D. haben, entgegen dem, was zu erwarten wäre, wenn die Raffination wesentlich in Entfernung der Olefine bestände, wie bei dem Verf. mit fl. SO_2 . Es ließ sich zeigen, daß die gleiche Veränderung vor sich geht, wenn die Raffinierung in geschlossenen Gefäßen erfolgt, und als Ursache wurden die Ggw. von schwereren Polymeren und auch die Ggw. von *Dialkylestern* der H_2SO_4 erkannt, die natürlich nicht durch Waschen mit wss. Alkalien entfernt werden. Die Menge dieser Ester in den Raffinerieprodd. ist im Großen umgekehrt proportional der relativen Menge der benutzten H_2SO_4 . Daß gesättigte KW-stoffe schon durch gewöhnliche H_2SO_4 sulfoniert werden (vgl. MC KEE, Chem.-Ztg. 36. 872), konnte in keinem Falle bestätigt werden. Unzweifelhaft reagieren aber die stets in sehr kleinen Mengen vorhandenen aromatischen KW-stoffe in dieser Weise. — BROOKS hat früher (Journ. Franklin. Inst. 180. 653) erwähnt, daß der unangenehme Geruch von durch Druckdestillation gewonnenem Gasolin teilweise auf N-Basen zurückzuführen ist. Bei gelindem Erhitzen von solchem Gasolin mit CuO konnten die Basen an dieses gebunden werden; die Verb. löste sich in W. tiefblau und gab mit Alkali starken Geruch nach *Pyridin*. Bei der Raffination gehen solche Basen natürlich in den „Säureschlamm“. — Ferner war damals mitgeteilt worden, daß Gasolin und Kerosin, in gewöhnlicher Weise raffiniert und dann destilliert, ihren wasserhellen Charakter und angenehmen Geruch viel besser behalten, als ohne neue Dest., besonders bei Ölen aus dem heißen Spaltungsprozeß. Es zeigte sich nun darin die Ggw. von neutralen Estern der H_2SO_4 , die von den raffinierten Ölen zurückgehalten werden; sie zersetzen sich schnell bei 140° und darüber, aber auch schon langsam bei gewöhnlicher Temp., u. solche Öle dunkeln beim Stehen unter Abscheidung einer braunen, zähen Schicht, die ein wenig freie S. und viel Harzsubstanz enthält; beim Erhitzen, wie bei der Dest., werden sie unter Kohlung und Entw. von SO_2 zersetzt. Die Dest. von raffiniertem Gasolin, das vorher sorgfältig fraktioniert worden war und keine Fraktion von höherem Kp. als 150° besessen hatte, gab 15–30% Öl von höherem Kp. bis 260° . Die

bisherigen Methoden der Raffinierung sollten verlassen oder modifiziert werden. Eine Beseitigung der störendsten Verunreinigungen kann mit nicht über 6% 85 bis 90%ig. H_2SO_4 , Waschung mit Alkali und neue Dest. erreicht werden.

Ggw. von Alkoholen in „Säureölen“ des Petroleum. Die als Nebenprodd. der Refinement gewöhnlich erhaltenen fl. Säureöle riechen hauptsächlich wie eine Mischung von sekundären und tertiären Alkoholen, die nach obigem aus Olefinen von den Amylenen bis etwa zu Duodecen entstehen können. Ihr Nachweis gelang auf Grund der Unlöslichkeit der Na-Alkoholate in einer Lsg. mit viel absol. Ä. — Ferner wurden dabei aus Prodd. von mexikanischem Rohöl geringe Mengen *Naphthensäuren* erhalten. — Ähnliche Verhältnisse, wie bei Gasolinen u. Kerosinen, finden sich bei der Refinement von Rohbenzol. — Die angeführten Tatsachen zeigen, daß es zurzeit kein Verf. für die quantitative *Best. des Volumgehaltes an ungesättigten KW-stoffen in Petroleumölen* gibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 822—56. Mai. [21/2.] New York. Commercial Research Company. Pittsburgh. Mellon Inst.) SPIEGEL.

Paul Sabatier und Georges Gaudion, *Über die Spaltung von Glycerin in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren: Bildung von Äthylalkohol und Allylalkohol*. Vff. haben die Einwirkung von verschiedenen Katalysatoren auf Glycerindampf untersucht. 1. Aluminiumoxyd. Beim Überleiten der Dämpfe über Al_2O_3 bei 360° entsteht unter Wasserabspaltung hauptsächlich *Acrolein* und seine Zersetzungsprodd. CO und CH_4 , sowie geringe Mengen höherer Kondensationsprodd. des Acroleins. — 2. Mit fein verteiltem Kupfer bei 330° entsteht vorwiegend Äthylalkohol, H_2 und CO_2 , indem vermutlich Glycerin in H_2 und Glycerinaldehyd gespalten wird, der weiter in CO_2 und A. zerfällt. Daneben finden sich Acetaldehyd, teilweise in CO und CH_4 gespalten, Acrolein, sowie dessen Hydrierungsprodd. Propionaldehyd, Allylalkohol, Propylalkohol u. höhere Kondensationsprodd. des Acroleins nebst ihren Hydrierungsprodd., die durch vollständige Hydrierung über Nickel in Alkohole der Methanreihe übergeführt wurden. — 3. *Uranoxyd*. Entsprechend seiner gleichzeitig Wasserstoff und Wasser abspaltenden Wrkg. ist gegenüber der Einwirkung des Kupfers neben viel A. eine größere Menge Acrolein und seiner Kondensationsprodd., dagegen weniger Allylalkohol vorhanden. Die entweichenden Gase enthalten viel H_2 und 40% CO_2 . — 4. Die Hydrierung über Nickel bei $295-310^\circ$ lieferte nur W. und Gase: H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO und CO_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 1033—39. 24/6. [10/6.*]) RICHTER.

Alphonse Mailhe, *Direkte Umwandlung der sekundären und tertiären Amine in Nitrile*. Die in einer früheren Arbeit (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 557; C. 1918. I. 266) beschriebene Umwandlung von Diisooamylamin in das Nitril derselben Kohlenstoffzahl läßt sich in analoger Weise allgemein mit sekundären u. tertiären aliphatischen Aminen durchführen. Beim Überleiten ihrer Dämpfe über feinverteiltes Ni bei $350-380^\circ$ zerfallen sie nach den Gleichungen:



Vf. erhielt so aus *Dicaproylamin* u. *Tricaproylamin* *Capronitril* neben Hexylen, aus *n-Diamylamin* und *n-Triamylamin* *Valeronitril* neben Penten, aus *Dibutylamin* und *Tributylamin* *Butyronitril* neben Butylen. Mit steigender Temp. wird die Spaltung der Butylamine lebhafter, während gleichzeitig Butylen unter Abscheidung von Kohle u. B. von niederen KW-stoffen zerlegt wird. *Dipropylamin* zers.

uß heißen: C_nH_{2n} . Der Ref.

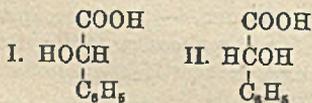
sich schon von 300° an und liefert ebenso wie *Tripropylamin Propionitril*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 996—97. 17/6.)

RICHTER.

Albert Brann, *Über die Darstellung von Formamid*. Der beste Weg, reines, von den Prodd. der hydrolytischen Spaltung freies Formamid zu gewinnen, ist die fraktionierte Dest. des bei nicht zu hoher Temp. vollständig entwässerten Rohprodukts. Es bildet dann eine zähe, klebrige, gegen Lackmus neutrale M. vom E. 2,25°. Es ist hygroskopisch, doch nicht so empfindlich gegen Luft, wie bisher angenommen wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 793—96. Mai. [3/2.] Madison [Wisconsin]. Univ. of Wisconsin. Dep. of Chemistry.)

SPIEGEL.

G. S. Hudson, *Das Drehungsvermögen der Amide von aktiven α -Oxysäuren*. Aus Messungen von WEERMAN (Dissertation „Over de Inwerking van Natriumhypochloriet op Amiden van Onverzadigde Zuren en Oxyzuren“, Amsterdam 1916) über das Drehungsvermögen von d-Gluconsäureamid, d-Galaktonsäureamid, l-Mannonsäureamid, d-Gulonsäureamid, l-Arabonsäureamid, l-Ribonsäureamid und d-Xylonsäureamid geht im Vergleich mit den von E. FISCHER festgestellten Konfigurationen hervor, daß die Amide, ebenso wie die Phenylhydrazide (vgl. HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 462; C. 1918. I. 183), rechts drehen, wenn das OH am α -C rechts steht, und links bei entsprechender Stellung dieses OH (bei Stellung der CO-NH₂-Gruppe an der Spitze der vertikalen Konfigurationsformel). In Übereinstimmung damit stehen Messungen, die neuerdings E. Yanovsky am Amid der d- α -Glucoheptonsäure u. L. H. Chernoff am Amid der l-Rhamnonsäure ausführten; beide Substanzen zeigten sich, wie erwartet, rechtsdrehend. Die individuellen spezifischen Drehungen der 4 asymmetrischen C-Atome in den Hexonamiden ergeben sich aus den allerdings wahrscheinlich nicht sehr genauen Werten WEERMANS für α -C zu +32, β -C zu -10, γ -C zu -1, δ C zu -7. — In Übereinstimmung mit der obigen Regel und FISCHERS Feststellung über die Konfiguration der d-Weinsäure stehen ferner die bekannten Drehungswerte von Tartraminsäure und Tartramid, die Konfiguration der natürlichen (l) Äpfelsäure mit dem Drehungswert des Malamids. Nach alledem kann man aus der von WALDEN festgestellten Linksdrehung des Amids der aus Amygdalin erhaltlichen l-Mandelsäure für diese die Konfiguration I., für die d-Säure die Konfiguration II. folgern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 813—17. Mai. [13/2.] Washington [D. C.] U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Chemistry. Carbohydrate Lab.)



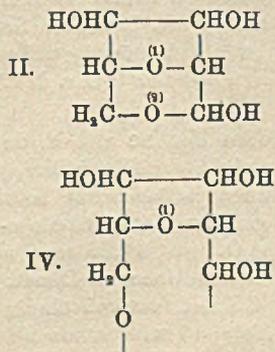
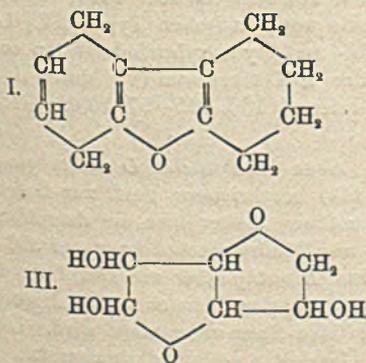
SPIEGEL.

Jean Sarasin, *Untersuchungen über Cellulose und Stärke*. Vf. hat das Verhalten von Cellulose (in Form von Handelswatte) und Stärke bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mit Zinkstaub eingehend untersucht und gefunden, daß beide sich im wesentlichen gleich verhalten. Auch bei der trockenen Dest. ohne Zinkstaub zeigt das Destillat nahezu dieselbe Zus. Es bestand aus einer gelben wss. Lsg. (23% des Ausgangsmaterials), die nur flüchtig untersucht wurde, und einem dunkelbraunen Teer (4%). In diesem konnten mit Sicherheit festgestellt werden: Aceton, Methyläthylketon und homologe Aldehyde u. Ketone, Furan, α -Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, Trimethylfuran, Tetramethylfuran, Phenol, Kresole (1,3% des Ausgangsmaterials), Fettsäuren (Essigsäure), Spuren Toluol und eine Verb. C₁₂H₁₄O [Hydrodiphenylenoxyd? (I.)]. Die entweichenden Gase enthielten viel H₂ und CO₂, CO, wenig C₂H₄ und Spuren CH₄.

Auch bei der Destillation im Vakuum verhielten sich Cellulose u. Stärke fast vollkommen gleich. Unter 12—15 mm destilliert die Hauptmenge bei 250 bis

350°. Das Destillat bestand aus einem wss. Anteil (32, bzw. 39% des Ausgangsmaterials), der *Furfurol* enthielt, und einer gelben, teigartigen M. (44%), die nach ihren gesamten Eigenschaften als *Lävoglucosan* angesprochen werden muß und bisher stets nur in geringen Mengen erhalten werden konnte. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die Hydrolysenprodd. der Stärke: *Dextrin*, *Maltose* und *Glucose* bei gleicher Behandlung nur ganz geringe Mengen *Lävoglucosan* liefern. Dieses verhält sich bei der Dest. und unter dem Einfluß starker Agenzien wie Cellulose und Stärke. Hieraus geht hervor, daß die Atomgruppierung des *Lävoglucosans* in der Cellulose und in der Stärke bereits präformiert sein muß; bei der pyrogenen Zers. dieser Verb. tritt es als Zwischenprod. auf, um sogleich einer weiteren Zers. zu unterliegen. Durch vorsichtige Dest. von Stärke unter gewöhnlichem Druck konnte es jedoch nicht erhalten werden.

Die Konstitutionsformel des *Lävoglucosans* muß folgenden Tatsachen Rechnung tragen: *Lävoglucosan* enthält drei OH-Gruppen, keine Aldehydgruppe, es ist eine gesättigte und beständige Verb., die von verd. Mineralsäuren nur langsam hydrolysiert wird u. durch Emulsin, Maltase u. Bierhefe nicht angegriffen wird. Es ist ein inneres Anhydrid der Glucose und enthält vermutlich zwei Ringe. Den Beweis hierfür glaubt Vf. in der Tatsache zu sehen, daß Ringschluß unter Wasseraustritt häufig von einer Umkehrung der Drehungsrichtung begleitet ist (*Lävoglucosan* $[\alpha]_D = -66,25^\circ$; Glucose $[\alpha]_D = +52,5^\circ$). Beim Erhitzen mit HBr in Chlf. auf 70° entsteht höchstwahrscheinlich ω -*Brommethylfurfurol*. Die Vereinigung dieser Tatsachen führt zu den Formeln II. (Formel des Vfs.) und III. (Formel von VONGERICHTEN und FR. MÜLLER; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 244; C. 1906. I. 748). Die nach III. bei der Dest. von Cellulose zu erwartende B. von Äthylfuranen konnte jedoch nicht beobachtet werden, während die nach II. zu erwartende B. von 2,5-Derivaten des Furans mit den Tatsachen im Einklang steht. — Die Angabe von VONGERICHTEN und MÜLLER, die durch Erhitzen von *Lävoglucosan* ein bei 108° schm. Hydrat erhalten haben wollen, konnte Vf. in wiederholten Verss. (auch unter Anwendung von Druck) nicht bestätigen. Einw. von PCl_5 führte nicht zu definierten Prodd., beim Erhitzen mit HJ u. P im Rohr auf 140° findet vollständige Reduktion statt. Die Einw. von konz. H_2SO_4 führte zu einer nur in W. l., weißen M., die nicht näher untersucht wurde. Verss., *Lävoglucosan* durch Maltase, bzw. Emulsin und Amylase zu polymerisieren, führten zu negativen Resultaten.

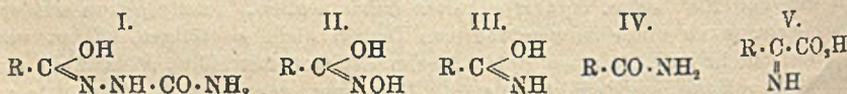


Die Dest. der Stärke und Cellulose führt zu dem Ergebnis, daß beide eine ähnliche Konstitution besitzen müssen und als Polymere des *Lävoglucosans* anzusehen sind. Die carboeyclische Formel von CROSS und BEVAN (Journ. Chem.

Soc. London 79. 366; C. 1901. I. 776) vermag die B. von Lävoglucosan nicht zu erklären. Die Bindung zwischen den einzelnen Molekülen des Lävoglucosans vermittelt wahrscheinlich der Sauerstoff des Ringes (2) (vgl. IV.), da der Ring (1) bei der Dest. intakt bleibt (B. von ω -Brommethylfurfural und 2,5-Dimethylfuran). Die verschiedenen Arten von Cellulose und Stärke würden sich dann durch die verschiedene Art der Verbindung der Lävoglucosanmoleküle voneinander unterscheiden. Noch größer wird die Zahl der Verbindungsmöglichkeiten, wenn man annimmt, daß auch der erste Ring gesprengt wird. Bei der Hydrolyse würden dann allmählich die Sauerstoffbrücken, event. auch ein Teil der Ringe (1) aufgespalten werden. Zu einer ähnlichen Formulierung der Cellulose ist schon früher GREEN gelangt (Journ. Chem. Soc. London 89. 811; C. 1906. II. 321), dessen Formel identisch mit der vom Vf. für das Lävoglucosan angenommenen ist.

Die Beobachtung, daß die meisten *Glucoside* linksdrehend sind, im Verein mit der Tatsache, daß Lävoglucosan aus Glucosiden gewonnen werden konnte, läßt es als möglich erscheinen, daß Lävoglucosan ein Bestandteil der Glucoside ist, und Stärke u. Cellulose als Glucoside der Glucose aufzufassen sind. Vf. weist schließlich darauf hin, daß die Leichtigkeit, mit der Lävoglucosan aus Cellulose entsteht, für die industrielle Gewinnung von Glucose und A. von Wichtigkeit sein könnte, wengleich aus Holz Lävoglucosan nicht gewonnen werden konnte. (Arch. Se. phys. et nat. Genève [4] 46. 5—32. Juli.) RICHTER.

I. Bongault, *Über die Amidfunktion*. Die Einw. von Semicarbazid u. Hydroxylamin auf Säureanhydride, -chloride und -ester führt, wie Vf. in früheren Arbeiten gezeigt hat (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 237. 305; 164. 820; 165. 592; C. 1917. I. 12. 65; II. 157; 1918. I. 269), zu Verbb. sauren Charakters (I. u. II.). Aus Analogiegründen muß auch den auf gleichem Wege erhaltenen Amiden die Formel III. an Stelle der allgemein angenommenen Formel IV. zuerkannt werden.



Diese Auffassung findet in der Existenz der Iminoäther von PINNER, der Sulfochloramide und von Metallderivaten der Amide eine Stütze. Auch die Verseifung der Nitrile durch H_2SO_4 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1424; C. 1914. II. 135) führt zu dem nämlichen Schluß. Amide vom basischen Typus (IV.) können vielleicht analog den basischen Semicarbazid- und Hydroxylaminderivaten aus den allerdings wenig beständigen Ketiminen der α -Ketonsäuren (V.) durch Jod und Soda erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 955—57. 10/6.) RICHTER.

Alphonse Mailhe und F. de Godon, *Neue katalytische Darstellungsmethode der Methyltoluidine*. Das früher (vergl. S. 111) beschriebene Verf. zur Darst. von Methylanilin ist auch auf Toluidin anwendbar. Leitet man ein dampfförmiges Gemenge gleicher Gewichtsteile *o*-Toluidin und Methylalkohol über auf $350\text{--}400^\circ$ erhitztes Al_2O_3 , so erhält man neben etwas *Dimethyläther* ein Destillat, dessen eine Schicht aus Mono- u. Dimethyltoluidin besteht und durch nochmaliges Überleiten mit CH_3OH fast vollständig in die tertiäre Base verwandelt wird. Das angewandte Toluidin wird schon beim ersten Überleiten vollständig umgesetzt. 100 g *o*-Toluidin geben 117 g eines Gemisches gleicher Teile Mono- u. Dimethyltoluidin-Analog enthalten die mit *m*- und *p*-Toluidin erhaltenen Destillate ein leicht abtrennbares Gemisch der sekundären und tertiären Base. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 564—66. 8/4.) RICHTER.

Ralph C. Huston und Theodore E. Friedemann, *Die Einwirkung aromatischer Alkohole auf aromatische Verbindungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. II. Sekundäre Alkohole.* (Teil I: vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2527; C. 1917. I. 639.) Ähnlich wie Benzylalkohol (l. c.), kondensieren sich auch die sekundären, aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen Alkohole Methylphenylcarbinol, Äthylphenylcarbinol und Diphenylcarbinol mit Bzl. unter dem Einfluß von AlCl_3 nach der allgemeinen Gleichung:



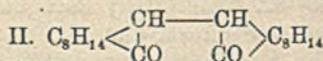
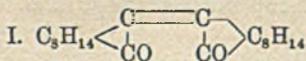
Wenn $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ist, verläuft die Rk. gelinder und mit größerer Ausbeute an dem Kondensationsprod., als bei CH_3 u. C_2H_5 , von denen das letzte die Rk. mehr verzögert, als CH_3 . Bei Überschuß von AlCl_3 macht sich Neigung zur Abspaltung von C_6H_5 oder Alkyl geltend, besonders, wenn die Temp. nicht niedrig gehalten wird. — *Methylphenylcarbinol*, aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ nach GRIGNARDS Verf. gewonnen, hatte Kp._{18} 100—102°, das entsprechend gewonnene *Äthylphenylcarbinol*, Kp._{18} 106 bis 108°. — *Methylphenylcarbinol* liefert bei der angegebenen Rk. neben *Diphenyläthan* *Äthylbenzol*, *Diphenylmethan*, *Anthracen* u. einen teerigen Rückstand, *Äthylphenylcarbinol* neben *Diphenylpropan* *Propylbenzol*, *Diphenylmethan* u. *Anthracen*, *Benzhydrol* neben *Triphenylmethan* *Diphenylmethan*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 785—92. Mai. [31/1.] East Lausing [Michigan]. Kedzie Chem. Lab. of the Michigan Agricultural College.) SPIEGEL.

Albin Haller und Edouard Bauer, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid: VIII. Phenyläthylalkohol, Benzyl-, o-, m-, p-Methobenzyl- und p-Methoxybenzyläthylalkohol.* (6. Mitteilung vgl. S. 25.) (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. II. 551; 1913. I. 624.) Nachzutragen ist folgendes: *Phenyl-2-buten-2*, *Dimethylstyrol*, $\text{M}_p = 45,75$. — *Chlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Hat vermutlich die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. — *Benzyläthylalkohol*, *Phenyl-3-dimethyl-2,2-propanol-1*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Aus *Benzyläthylacetamid* und Na in A . Nadeln von angenehmem Geruch, F. 34—35°, $\text{Kp.}_{14,5}$ 125—126°. [Daneben entsteht *Phenyl-3-dimethyl-2,2-propylamin-1*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch, Kp._{115} 125 bis 126°. *Carbonat*, F. ca. 85°; *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$. Orangefarbene Krystalle. F. ca. 170° (Zers.).] — *Phenylurethan*. Krystalle, l. in Ä . und PÄe . F. 53—54°. *Formiat*. Bewegliche Fl. Kp._{15} 130—131°. *Acetat*. Fl. von angenehmem Geruch. Kp._{19} 136°. — *Benzyläthylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 373; C. 1913. I. 1873). Da die Esterifizierung über das Na -Salz in den meisten Fällen sehr langsam erfolgte, wurde zur Erzielung guter Ausbeuten das Ag -Salz verwendet. *Ag-Salz*. Aus der S , Natriumalkoholat u. AgNO_3 in A . Krystalle. *Methylester*. Aus dem Na -Salz mit guter Ausbeute erhältlich. Bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch. Kp._{33} 121—122°. *Isobutylester*. Fl. Kp._{18} 148—150°. *Isoamylester*. Fl. Kp._{19} 156—157°. — *m-Methoxyphenyl-3-dimethyl-2,2-propylamin-1*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$. — *p-Methoxybenzyläthylacetophenon* (vgl. Ann. Chim. et Phys. [9] 28. 402; C. 1913. I. 1873). Krystalle aus A . F. 46—47°. — *p-Methoxybenzyläthylalkohol*, *p-Methoxyphenyl-3-dimethyl-2,2-propanol-1*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Krystalle von unangenehmem Geruch. (Ann. Chim. [9] 9. 5 bis 24. Jan./Febr.) RICHTER.

F. Weehuizen, *Phenylurethane der Terpenalkohole und der Phenole*. Vf. hat Urethane der Terpenalkohole und der Phenole durch Erhitzen der Komponenten in der Petroleumfraktion 170—200° dargestellt. Die Anwendung des Lösungs-

mittels bietet folgende Vorteile: 1. Die Ggw. von W. ist ausgeschlossen, ebenso die B. von Diphenylharnstoff. 2. Sowohl die Terpenalkohole und Phenole, wie Phenylisocyanat sind in dem Lösungsmittel ll. 3. Die gebildeten Urethane sind darin wl., so daß beim Abkühlen schöne Krystalle erhalten werden. Im allgemeinen genügt $\frac{1}{2}$ —1-stünd. Erhitzen. Manche Urethane sind auch in der sd. Petroleumfraktion wl.; man setzt dann 10—20% absol. A. hinzu. — *o*-Kresol; F. des Urethans 141°. — *m*-Kresol; F. des Urethans 121—122°. — *p*-Kresol; F. des Urethans 112—113°. — *Phenylurethane aus Thymol, Menthol und Borneol*; FF. 106 bis 107°, 111—112°, 137—138°. — Beim *Eugenol* empfiehlt es sich, die Rk. in Bzn. (80—100°) in der Kälte vorzunehmen; F. des Phenylurethans 95°. — Man kann auf diesem Wege *Campher* und *Borneol* trennen. Beide Verb. sind ll. in Bzn. Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat bildet sich *Bornyphenylurethan*, während *Campher* nicht reagiert und in Lsg. bleibt. — Mit *Linalool* und *Geraniol* wurden keine guten Ergebnisse erzielt; bei *Linalool* bildete sich stets viel *Diphenylharnstoff*. (Rec. trav. chim. Pay-Bas 37. 266—69. [26/1.] Welterreden. Java.) SCHÖNF.

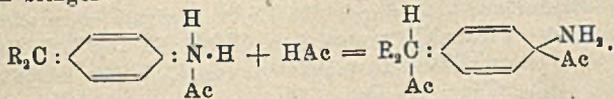
Marcel Guerbet, *Über den Bornylencampher und über einen neuen Dicampher, den Isodicampher*. Vf. erhielt durch Einw. von Na-Methylat auf *Campher* anstatt des erwarteten *Bornylencamphers* (I.) eine Verb. $C_{20}H_{30}O_2$, die als *Dicampher* (II.)



angesehen werden kann und vom Vf. *Isodicampher* genannt wird. Zu ihrer Darst. erhitzt man *Campher* mit Na-Methylatlg. im Wasserbade unter Druck 72 Stdn. *Bornylencampher* wurde erst bei 180° in geringer Menge erhalten. — *Isodicampher*. Rhomboeder oder hexagonale Tafeln (aus A.) von schwachem, campherähnlichem Geruch; unl. in W.; sl. in A., Ä., Chlf. und Bzn.; F. 196°; $[\alpha]_D^{18} = +64^{\circ} 5'$ (0,5 Mol. in 1 l absol. A.). Sublimiert unterhalb 200° fast unverändert, wandelt sich bei ca. 250° langsam in *Campher* um. Gibt kein Acetylderivat, entfärbt $KMnO_4$ -Lsg. nicht, liefert mit verd. HNO_3 *Camphersäure*. — *Monoxim*, $C_{20}H_{30}O$: NOH. Feine, farblose Nadeln aus A.; F. 159—160°. — *Dioxim*, $C_{20}H_{30}(NOH)_2$. Prismen aus w. A.; F. 235°. Weniger l. in A., als das *Monoxim*. — *Isodicampher* liefert mit Brom in CS_2 ein sehr unbeständiges Additionsprod., das in ein Gemisch von Mono- und Dibromderivat übergeht. — *Monobromisodicampher*, $C_{20}H_{28}O_2Br$. Farblose Nadelchen aus A.; F. 161°. — *Dibromisodicampher*, $C_{20}H_{26}O_2Br_2$. Aus den berechneten Mengen *Dicampher* und Brom im Rohr bei 100°. Farblose Blättchen aus A.; F. 132°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 1049—52. 24/6.) RICHTER.

F. Kehrman und M. Sandoz, *Über die Absorptionsspektren der einfachsten Triphenylmethanfarbstoffe. (Über Chininimidfarbstoffe X.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 468.) Die Farbtöne und Absorptionsspektren der verschiedenen farbigen Salzreihen, welche *Triphenylcarbinol*, sein *p*-Mono-, Di-*p*-di- u. Tri-*p*-triaminoderivat einerseits und die entsprechenden in den Amingruppen dimethylierten Derivate andererseits zeigen, werden in Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Es handelt sich dabei nur um vergleichende Beobachtungen, und es wird nur derjenige Grad von Genauigkeit bei den Messungen erstrebt, der zur sicheren Ableitung bestimmter Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution erforderlich ist. Die gelben, höchst-säuerigen Salze sämtlicher untersuchten Farbstoffe geben ein praktisch mit dem des *Triphenylcarbinols* in konzentrierter H_2SO_4 identisches Absorptionsspektrum, welches in einer einseitigen Auslöschung des sichtbaren Violett besteht. Die linke Grenze ist bei den Methylderivaten, insbesondere beim *Malachitgrün*, und beim

Krystallviolett infolge der schwachen Auxochromwirkung der Methyl- etwas nach längeren Wellen verschoben u. liegt überall in der Region 480—490 $\mu\mu$. Hiernach stimmen alle diese Salze in ihrer Konstitution überein u. enthalten insbesondere denselben Chromophor wie die gelben Triphenylcarbinolsalze. Die für die tief farbigen Salze charakteristische p-Chinonimidgruppe kann hier nicht mehr vorhanden sein. Alle Aminreste fungieren als gewöhnliche Aminogruppen, deren Auxochromwirkung durch Säureneutralisation nahezu völlig aufgehoben erscheint. Nimmt man daher für die teilsäurigen Salze die p-Chinonimidformeln an, so folgt daraus, daß für die gelben Salze des Triphenylcarbinols eine solche Formel unmöglich ist, daß überall der Übergang in die höchstsaurigen gelben Salze mit einer wesentlichen Änderung der Konstitution verbunden sein muß, die Vff. vorläufig durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Die methylierten Farbstoffe zeigen sehr deutlich die verschiedenartige optische Wrkg. der Salzbildung einerseits am Chromophor, andererseits am Auxochrom. Bei den nichtmethylierten Derivaten zeigen sich einige Unregelmäßigkeiten, die ausnahmslos darauf zurückzuführen sind, daß die verd. sauren Lsgg. der Farbstoffe meistens mit Temp., Konzentration und Säuregehalt stark veränderliche Gleichgewichte repräsentieren, und es in solchen Fällen nicht leicht ist, unter den jedesmal günstigsten optischen Bedingungen zu arbeiten. Vff. erläutern dies näher am Beispiel des Parafuchsin. Der Vergleich der methylierten und nichtmethylierten Farbstoffe unter einander ergibt, das überall n. Weise der Ersatz des Aminwasserstoffs durch Methyl- bathochrom wirkt, und daß auch beim Döbnerviolett genau wie beim Malachitgrün der Eintritt einer zweiten p-Aminogruppe einen deutlich hypsochromen Effekt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 915—22. 22/6. 1918. [Dezbr. 1917.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)

BYK.

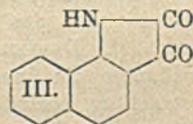
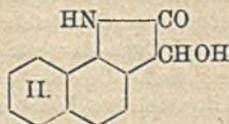
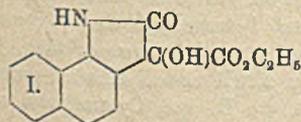
F. Kehrman und M. Sandoz, *Über Absorptionsspektren einiger Aminoderivate des Naphthophenazoniums. (Über Chinonimidfarbstoffe. XI.)* (Vgl. vorst. Ref.) Die Absorptionskurven der im Titel genannten Farbstoffe sind wieder tabellarisch zusammengestellt. Das 6-Aminoderivat existiert sowohl in Form der Base als auch als Salz nur in der parachinoiden Gleichgewichtslage. Die Imidbase ist citronengelb und gibt orangegelbe einsäurige, ferner dunkelblutrote zweisäurige Salze. Dem Gesetz der bathochromen Wrkg. der Säureaddition am Chromophor wird hier entsprochen. Das 3-Aminoderivat, als Imidbase orangegelb, gibt fuchsinrote, einsäurige und grünblaue, zweisäurige Salze. Alle drei Zustände sind parachinoid, und auch hier herrscht Übereinstimmung mit dem erwähnten Gesetz. Das 3,6-Diaminoderivat gibt, während es als Imidbase orangegelb ist, blauviolette, rot fluoreszierende einsäurige, orangegelbe zweisäurige und dunkelblutrote dreisäurige Salze, während die viersäurigen fehlen. Wenn die violetten einsäurigen Salze des 3,6-Diamins ein zweites Säureäquivalent binden, dient dieses zur Absättigung der 3-Aminogruppe, welche so n. Weise in ihrer optischen Wrkg. so gut wie vernichtet wird. Das dritte Säureäquivalent lagert sich dann an den Azinstickstoff an. Die prinzipiell verschiedenen und meistens entgegengesetzten Wrkgg. der Säureaddition einerseits am Chromophor, andererseits am Auxochrom treten hier sehr deutlich hervor. Das *Meldolblau* verhält sich spektroskopisch n., d. h. wie ein N-Dimethyl-derivat des 3-Amins. Im Ultraviolett ergeben alkoholische Lsgg. der einsäurigen Salze der Monamine sehr nahe übereinstimmende Auslöschungen. Das Spektrum ist charakterisiert durch je zwei nahe beieinander liegende Banden $\lambda = 265$ und

285 $\mu\mu$ und eine weiter davon entfernte Bande bei $\lambda = 330 \mu\mu$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 923—28. 22/6. 1918. [26/11. 1917.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)
BYK.

Fritz Weigert, *Über Lichtwirkungen in Krystallen. Zur Kenntnis der phototropen Eigenschaften des β -Tetrachlor- α -ketonaphthalins*. Nach MARCKWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 143; C. 99. II. 953) ändern die phototropen Substanzen durch Belichtung ihre Farbe. Die Phototropie ist auf den kristallisierten Zustand beschränkt. Die Rückverwandlung in die ursprüngliche Farbe wird durch gewisse Strahlenarten beschleunigt, so daß man ein erregendes und ein aufhellendes Spektralgebiet unterscheiden muß. Das letztere liegt nach dem langwelligen Ende des Spektrums. Das farblose Tetrachlor- α -ketonaphthalin färbt sich durch Belichtung rotviolett, und zwar nur durch Belichtung in einer bestimmten Krystallrichtung. Die Phototropie kann auf eine durch das Licht bewirkte chemische Umlagerung zurückgeführt werden (STOBBE, LIEBIGS Ann. 359. 1; C. 1908. I. 2167) oder nach MARCKWALD auf physikalische Zustandsänderungen. Diese letzte Annahme will Vf. auf Grund seiner photochemischen Theorie (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 357; C. 1918. I. 259) prüfen. Die phototropen Veränderungen wurden an einzelnen Krystallindividuen näher untersucht. Außer der Farbe ändert sich keine krystallographische Eigenschaft des Tetrachlorketonaphthalins durch Belichtung mit kurzwelligem Licht. Das Achsenverhältnis der rhombischen Krystalle bleibt auch bei starker Erregung konstant, und die Röntgenaufnahmen nach LAUE zeigten für erregte und unerregte Krystalle keine Unterschiede. Das Absorptionsspektrum der Krystalle war sehr verschieden, je nachdem der elektrische Vektor der hindurchtretenden linear polarisierten Strahlung in Richtung der c-Achse (Prismenkante) oder in irgend einer Richtung der a-b-Ebene schwang. Falls der Krystall noch nicht erregt war, waren im ersten Fall zwei Absorptionsbanden bei 395 und 375 $\mu\mu$, im zweiten Fall eine bei 420 $\mu\mu$ einsetzende Endabsorption zu beobachten. Im erregten Zustand war das Absorptionsspektrum in der c-Richtung mit den beiden Banden unverändert, in der a-b-Ebene war die Absorption stark gewachsen, und im Gelbgrün hatte sich eine neue Absorptionsbande gebildet, welche die phototrope Färbung des Stoffes bedingt. Das Absorptionsspektrum der Lsgg. des Stoffes in Ä. und Bzl. zeigte keine eigentlichen Absorptionsbanden, sondern im langwelligen Ultraviolett nur auffallende Stufen an derselben Stelle, an der die beiden Krystallbanden liegen. Demnach sind die Krystallmoleküle identisch mit den Lösungsmolekülen. Durch die Parallelorientierung dieser Moleküle im Krystall wird es möglich, bei bestimmten Schwingungsrichtungen der polarisierten Strahlung die Absorption einzelner absorbierender Atomgruppen getrennt zu beobachten. Man kann so auf die Konstitution des Moleküls Rückschlüsse machen. Bei der Erregung durch linear polarisierte Strahlung ist der Effekt bei gleicher einfallender Energie stärker, wenn der elektrische Vektor in der c-Richtung, als wenn er in der a-b-Ebene schwingt. Da im ersteren Falle die Absorption eine geringere ist, als im zweiten, so liegt hier ein Widerspruch gegen das photochemische Absorptionsgesetz vor. Die Aufhellung findet nur dann statt, wenn der elektrische Vektor des polarisierten Lichtes in der a-b-Ebene schwingt, im Einklang mit dem GROTHUSSCHEN Absorptionsgesetz, da nur unter diesen Bedingungen sichtbares Licht absorbiert wird. Die maximale Erregung des Tetrachlorketonaphthalins wird demnach nur dann bewirkt, wenn man auf Krystalle linear polarisiertes Licht einfallen läßt, dessen elektrischer Vektor in der c-Richtung schwingt, da in diesem Falle die Strahlung überhaupt nicht in der entgegengesetzten Richtung aufhellend wirken kann. Die Erregung eines Krystalls in der c-Richtung durch ein linear polarisiertes kleines Spektrum zeigte in der Gegend des Absorptionsminimums bei 390° ein Minimum. Daraus folgt, daß die Erregung durch

Absorption im eigentlichen Molekül, das im Krystall und in Lsgg. identisch ist, zustande kommt. Die Ursache des Effektes ist die geordnete Orientierung der Moleküle im Krystall in enger Packung. Es werden also durch die Bestrahlung im Krystall zwischenmolekulare optische Beeinflussungen entwickelt, die als Färbungen zu beobachten sind. Die Aufhellung findet durch Absorption in diesen neuen zwischenmolekularen Banden statt. Das Auftreten neuer zwischenmolekularer optischer Effekte kann nur durch Annäherung von Atomgruppen an benachbarte durch die Belichtung zustande kommen. Die Möglichkeit einer solchen Annäherung folgt aus der früher dargelegten Hypothese, nach welcher der primäre Prozeß bei einem photochemischen Vorgang eine Entfernung derjenigen Atome voneinander ist, zwischen denen die absorbierenden Elektronen schwingen. Bei der Erregung findet diese Absorption im eigentlichen Molekül statt. Dieses vergrößert sich und bewirkt eine Annäherung äußerer Atomgruppen an eng benachbarte Krystallmoleküle. Bei der Absorption in den neuen zwischenmolekularen Banden entfernen diese Atomgruppen sich wieder voneinander, und der Anfangszustand wird wieder erreicht. An der Hand der beiden für das Tetrachlor- α -ketonaphthalin möglichen Konstitutionsformeln werden dann die Verschiebungseffekte erörtert und daraus geschlossen, daß nur die eine Formel die beobachteten Erscheinungen erklärt, bei der in o-Stellung zur α -Ketogruppe sich zwei Chloratome befinden. (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 222—37. 1/8. Vortrag auf d. 24. Hauptversammlung d. Dtsch. BUNSEN-Ges. vom 8.—10/4. in Berlin. Leipzig. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

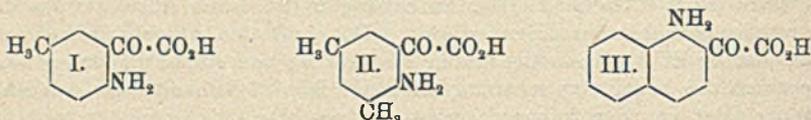
J. Martinet, *Synthesen in der Reihe des α -Naphthindols*. α -Naphthylamin kondensiert sich in sd. Essigsäure leicht mit der äquimolekularen Menge Mesoxal-säureäthylester zu α -Naphthodioxindol-3-carbonsäureäthylester (I). Glänzende Krystalle aus A., F. 201°. *Methylester*, F. 268°. Beide Ester liefern beim Behandeln mit Kali auf dem Wasserbade im H_2 -Strom und nachfolgendem Ansäuern α -Naphthodioxindol (II). Hellrotes Krystallpulver; F. 247°. Bei Verseifung der Ester



unter Luftzutritt entsteht das Alkalisalz der α -Naphthisatinsäure, die beim Ansäuern als rotgelber Nd. ausfällt und sich leicht zum α -Naphthisatin (III.) lactamisiert. Rote Nadeln, F. 225°; löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die allmählich in Rot umschlägt, und gibt, entgegen den Angaben von HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 117; C. 88. 328), die Indopheninrk. (deutliche Absorptionsbande bei 0,61—0,56 μ). *Phenylhydrazon*. Bildet sich langsam aus den Komponenten in sd. A., rasch und in reinerem Zustande bei Ggw. einer Spur Essigsäure, HCl, H_2SO_4 oder Jod. Krystalle aus A.; F. 236° (HINSBERG: 270°). Anscheinend unl. in H_2SO_4 von 55° Bé., auf Zugabe von Thiophen tritt Blaufärbung ein; mit H_2SO_4 von 66° Bé. konnte keine Indopheninrk. erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 851—53. 27/5.) RICHTER.

J. Martinet, *Über die Isatinsäuren*. Die in der Amidogruppe nicht substituierten Isatinsäuren gehen sehr leicht in die entsprechenden Lactamo über und sind daher sehr unbeständig. Vf. beschreibt drei neue SS., die aus der alkal. Lsg. von 5-Methylisatin, 5,7-Dimethylisatin und α -Naphthisatin durch vorsichtiges Ansäuern mit der berechneten Menge HCl unter Eiskühlung erhalten worden sind. —

5-Methylisatinsäure (I.). Blaßgelb, schm. bei 132° zu einer roten Fl., die wieder fest wird u. dann bei 187° schm.; l. in W., A. und Bzn. Die Lsgg. färben sich beim Erhitzen oder Ansäuern infolge von Isatinbildung orange. — 5,7-Dimethylisatinsäure (II.). Gelbrotes Krystallpulver; etwas l. in W. und Ä.; ll. in A.; die alkoh.



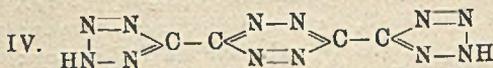
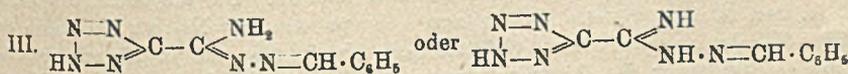
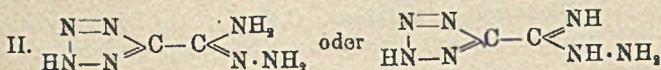
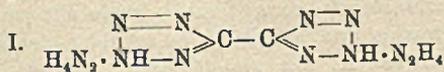
Lsg. kann einige Minuten gekocht werden, ist aber empfindlich gegen SS. Schm. unter Wasserverlust gegen 215°, wird wieder fest und schm. dann bei 242° (F. von Dimethylisatin). — α -Naphthisatinsäure (III.). Gelbrote Krystalle aus Ä.; l. in A. u. Ä. F. zunächst ca. 187°, dann 255° (F. von α -Naphthisatin). Wird in trockenem Zustande durch mehrstündiges Erhitzen auf 140—150° nicht vollständig in α -Naphthisatin verwandelt, augenblicklich dagegen durch Aufkochen oder Ansäuern der alkoh. Lsg. — Die SS. lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe. Sie liefern citronengelbe K- und Ba-Salze, gelbrote Pb-Salze, rote Cu-Salze und blaßgelbe Ag-Salze, die in Berührung mit metallischem Nickel rot werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 952—55. 10/6. [3/6.])*

RICHTER.

J. Lifschitz und W. F. Donath, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyanotetrazol*. Aus Cyanotetrazol und einer alkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat bildet sich eine Verb. (C₂N₃H₆)_x, welche LIFSCHITZ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. II. 490; C. 1916. I. 797) früher als ein Pentazolderivat betrachtete. Die Verb. ist jedoch nach Unterss. von CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1616; C. 1915. II. 1144) als das *Hydrazinsalz des Ditetrazyldihydrotetrazins* anzusehen. Geht man bei der Rk. von einem nach OLIVERI-MANDALÀ (Gazz. chim. ital. 41. II. 430; C. 1911. I. 1297) durch Einführen von Cyan in eine wss. Lsg. von NH₃ erhaltenen Cyanotetrazol aus, so bilden sich noch zwei andere Verbb. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Cyanotetrazol durch Bistetrazol und Tetrazolcarbonamid verunreinigt ist. Das aus N₃H und Cyan dargestellte Cyanotetrazol ist umso reiner, je verdünnter die Azoimidlsgg. sind. Die Rk. zwischen Nitril und N₃H wird durch Bestrahlung beeinträchtigt. Ultraviolettes Licht scheint die B. von Cyanotetrazol zu behindern, während sie zerstreutes Tageslicht fördert. Bei der Einw. von Hydrazin auf Cyanotetrazol entstehen je nach der Darstellungsmethode und dem Reinheitsgrad größere oder kleinere Mengen eines weißen Nd. Der in W. l. Teil des Nd. hat sich als das *Hydrazinsalz des Bistetrazols* erwiesen. Der unl. Teil könnte das *Hydrazinsalz des Tetrazolcarbonhydrasidins* sein. HNO₂ führte letzteres in eine neue Verb. über, deren Ag-Salz sich als das Ag-Salz des Bistetrazols herausgestellt hat. Mit Aldehyden bilden sich Kondensationsprodd. der allgemeinen Formel RCH : N₂C₂H₃. Der in W. unl. Rückstand liefert u. a. ein Aldazin. Kocht man die weiße Substanz mit überschüssigem, alkoh. Hydrazinhydrat, so verwandelt sie sich in gelbes *Hydrotetrazin*; diese Umwandlung findet beim Kochen mit starken alkoh. Basen statt.

Experimentelles. Rohes Tetrazolnitril wurde nach OLIVERI-MANDALÀ dargestellt. Die Rk. mit alkoh. Hydrazin wurde wie folgt ausgeführt: 2 g des rohen Tetrazolnitrils in 25 ccm A. wurden in der Kälte mit 2,5 g Hydrazinhydrat versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Der Nd. wurde abfiltriert und geprüft, ob die Mutterlauge, eventuell nach Zusatz weiterer Mengen Hydrazinhydrat, auf dem Wasserbade noch etwas abscheidet nach einer Stunde, was nach längerer Zeit stets der Fall war. Die Menge des weißen Nd. war um so größer, je konzentrierter die

zur Darst. des Ausgangsprod. angewandten N_3H -Lsgg. waren. Der weiße Nd. geht beim Schütteln mit W. in Lsg. und läßt einen unl. Rückstand B zurück; B ist unl. in h. W., A., Ä., Lg., Bzl., Aceton; ll. in verd. Mineralsäuren. 1. Unters. der Lsg. Beim Eindampfen der Lsg. u. Krystallisation aus W. erhält man weiße Nadeln vom F. 229°, welche folgende Rkk. zeigen: Dio wss.-alkoh. Lsg. gibt mit Benzaldehyd *Benzaldazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, F. 91°. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit etwas HNO_3 u. $AgNO_3$ entsteht das gelbe Ag-Salz des *Bistetrazols*. Die ursprüngliche, in W. l. Substanz ist demnach das *Dihydrazinzalz des Bistetrazols* (I.). Der Körper B hat sich als das *Tetrazolcarbonhydrazidin* (II.) erwiesen.



$AgNO_3$ liefert mit der Lsg. von B in verd. HNO_3 das Ag-Salz des Hydrazidins; verfärbt sich am Lichte, explodiert über 310°. Die Lsg. in wss. NH_3 scheidet einen Ag-Spiegel aus. Durch Einw. von $NaNO_2$ auf die salpetersaure Lsg. von B wird letzteres in *Bistetrazol* übergeführt. — *Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd* (III.), erhalten durch Versetzen einer salzsauren Lsg. von B in Ggw. von A. mit Benzaldehyd; Nadeln aus A.; F. 248°; zwl. in Methylalkohol und A., Bzl., Ä. u. h. W. — *Kondensationsprod. mit Anisaldehyd*, $C_{10}H_{11}ON_7$, B. analog; Nadelchen aus W.; F. 252°. — *Kondensationsprod. mit p-Nitrobenzaldehyd*, $C_9H_8O_2N_8$; 2 g B in 50 cem verd. HCl werden mit p-Nitrobenzaldehyd versetzt auf dem Wasserbade und dann zum Sieden erhitzt; unl. in W., A., Ä., Aceton, Bzl., Lg.; ll. in konz. HCl. Reinigung durch Lösen in HCl und Füllen mit W.; gelb; F. 240°. — *Ditetrazyldihydrotetrazin*, $C_4H_4N_{12} + 2H_2O$; 10 g des l. c. beschriebenen Hydrazinsalzes werden in 100 cem h. W. gelöst und mit 50 cem HCl (1 : 1) versetzt; gelb unl. in W., A., Ä., Aceton, Lg. und Bzl. Wird durch Einw. von alkoh. Äthylnitrit in Ditetrazyltetrazin umgewandelt. — *K-Salz des Ditetrazyldihydrotetrazins*, $C_4H_2N_{12}K_2$, erhalten durch Versetzen der wss. Lsg. des Hydrazinsalzes mit einer konz. KCl-Lsg.; gelber Nd.; unl. in W., A. und Ä. — *Ba-Salz*, $C_4H_2N_{12}Ba$, B. analog mit $BaCl_2$; unl. in W., A., Ä.; detoniert beim Erhitzen. — *Ag-Salz*, unl. in W. — *Äthylester des Ditetrazyldihydrotetrazins*, B. durch 5-stünd. Erhitzen des Ag-Salzes mit Äthyljodid und absol. A.; gelbe Krystalle aus A.; oxydiert sich an der Luft bei 120° unter B. des Tetrazinesters.

Umwandlung des Ditetrazyldihydrotetrazins in Ditetrazyltetrazin. Diese Umwandlung vollzieht sich leicht durch Behandlung der Dihydroverb. mit Alkalinitrit und einer S.; es bildet sich reines Tetrazin, aber mit geringer Ausbeute. Vorteilhafter ist die Oxydation in alkoh. Lsg. mit Äthylnitrit. Man kann auch nach CURTIUS und DARAPSKY (l. c.) das Na-Salz des Ditetrazyltetrazins herstellen und es mit S. in Freiheit setzen. — *Ditetrazyltetrazin* (IV.); rote Krystalle aus A. mit 2 Mol. W.; ll. in W. und A.; detoniert beim Erhitzen. Verwandelt sich beim Erhitzen mit Mineralsäure in das Dihydrotetrazin. Verwandelt sich durch überschüssiges Hydrazin oder NH_3 in alkoh. Lsg. in die Dihydroverb. — *Na-Salz des Ditetrazyltetrazins*, $C_4H_4N_8Na$; a) ausgehend vom Ditetrazyldi-

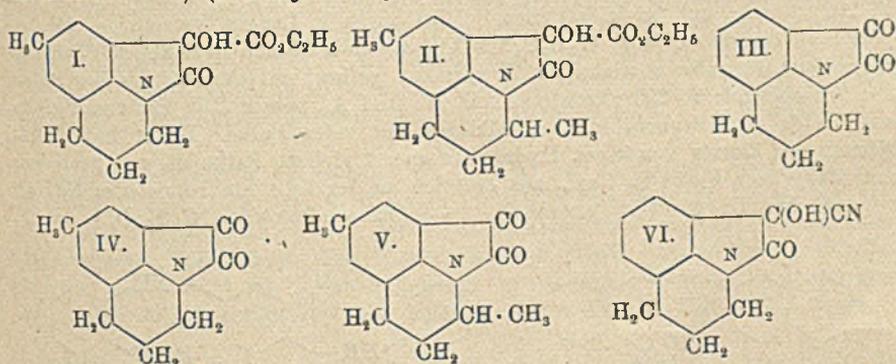
hydrotetrazin: B. durch Auflösen von 2 g Dihydroverb. in 10 ccm W. in konz. Sodalsg., nötigenfalls in der Wärme und Behandeln der filtrierten Lsg. mit möglichst konz. NaNO_2 -Lsg. und Ansäuern mit Eg.; gelborange; löst sich nur zum Teil in 80%ig. A.; der Rückstand ist gelb, die Lsg. rotviolett und scheidet auf Zusatz von A. das violette Salz aus. Das violette Salz kann auch erhalten werden, wenn man den gelben Rückstand in W. löst und mit A. und Ä. fällt. Sowohl das gelborange, wie das gelbe und violette Salz lösen sich in W. mit violetter Farbe. Das gelbe und das violette Salz krystallisieren mit 2 Mol. W. Das gelborange Salz besteht aus dem Gemisch des gelben und violetten Salzes. — b) Das *Ditetrazyltetrazinnatrium* kann ferner dargestellt werden aus der alkoh. Lsg. des Ditetrazyltetrazins und NaOC_2H_5 ; es scheidet sich sofort gelbes Salz aus, die Mutterlauge liefert mit Ä. das violette Salz. Alle drei Salze explodieren in der Flamme. — *Ditetrazyltetrazinkalium*, $\text{C}_4\text{N}_8\text{K}_2$; 1 g Ditetrazylidihydrotetrazin wird in 5 g W. suspendiert, mit einer konz. KNO_3 -Lsg. versetzt und bald darauf mit Eg. angesäuert; rotoranges Salz scheidet sich ab. Die Mutterlauge scheidet mit A. und Ä. das violette K-Salz aus. Genau wie das Na-Salz läßt sich das orange K-Salz in gelbes und violettes Salz überführen; sl. in W. mit violetter Farbe. — *Bariumsals des Ditetrazyltetrazins*, $\text{C}_4\text{N}_8\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, B. aus 0,0 g K-Salz in 20 ccm W. mit wss. BaCl_2 in der Siedehitze; mikrokrystallinisches, oranges Pulver. Beim Kochen mit viel W. geht nur ein Teil in Lsg.; der Rückstand zeigt hellere Farbe, als das k. abgeschiedene Salz; explodiert heftig beim Erhitzen; unl. in A. und Ä.; liefert beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 Ditetrazyltetrazin. Das Ba-Salz kann auch aus der freien Base und BaCl_2 dargestellt werden. — *Ditetrazyltetrazinsilber*, $\text{C}_4\text{N}_8\text{Ag}_2$, B. durch Fällen von 1 g Na-Salz in 20 ccm W. mit AgNO_3 ; violettes Pulver, nach Kochen krystallinisch; explodiert bereits bei ca. 150° . Kann auch aus dem Hydrazinsalz des Ditetrazylidihydrotetrazins mit AgNO_3 dargestellt werden. — *Äthylester des Ditetrazyltetrazins*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{12}$, $1\frac{1}{2}$ g Ag-Salz wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit Jodäthyl gekocht und mit 30 ccm A. schwach erwärmt; rote Krystalle; ll. in W. und A. — *Ditetrazyltetrazinammonium*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{14}$, erhalten durch Einleiten von NH_3 in die Lsg. der Base unter Eiskühlung; rotviolett, mikrokrystallinisch; F. 275° ; ll. in W. BaCl_2 fällt oranges Ba-Salz; H_2SO_4 setzt das Tetrazin in Freiheit; die wss. Lsg. zersetzt sich allmählich. — *Hydrazinsalz des Ditetrazyltetrazins*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{16}$; $1\frac{1}{2}$ g Ditetrazyltetrazin in 20 ccm A. werden mit alkoh. Hydrazinhydrat versetzt; rotviolett; F. 210° (unscharf). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 270—93. [17/3.] Zürich. Chem. Lab. der Univ.)

SCHÖNFELD.

J. Martinet, *Über Isatine, die einen Chinolinkern enthalten*. Vf. hat nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1625; C. 1913. II. 362) beschriebenen Verf. aus Tetrahydrochinolinen und Mesoxalsäureester eine Reihe von Dioxindol-3-carbonsäureestern dargestellt. Diese liefern durch alkal. Verseifung unter Luftzutritt die entsprechenden Isatate. Die beim Ansäuern ausfallenden Isatinsäuren lactamisieren sich sofort zu Isatinen. — *1,7-Trimethyldioxindol-3-carbonsäureäthylester*. Kleine, weiße Krystalle. *Acetylderivat*. Weiße Krystalle; F. 95° . — *1,7-Trimethylen-5-methyldioxindol-3-carbonsäureäthylester* (I). Aus 5-Methyltetrahydrochinolin. Farblose Krystalle; F. 162° . — *1,7-(α -Methyltrimethylen)-5-methyldioxindol-3-carbonsäureäthylester* (II). Aus 5-Methyltetrahydrochinolin¹⁾. Derbe, in Ä. ll. Krystalle; F. 108° . — *1,7-Trimethylenisatin* (III). Wl. in W. und Ä.; ll. in A., Bzn., Essigsäure. *Phenylhydrason*. Glänzende, gelbe Nadeln; F. 150° . Das Isatin liefert folgende Isatate: K-Salz. Hellgelbe Blättchen mit 1 Mol. H_2O . Cu-Salz. Rot, zersetzt sich gegen 155° . Pb-Salz. Gelbrot, zers. sich gegen 168° . —

¹⁾ Soll wohl heißen: 5-Methyltetrahydrochinaldin. Der Ref.

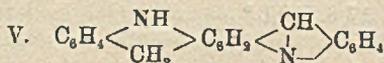
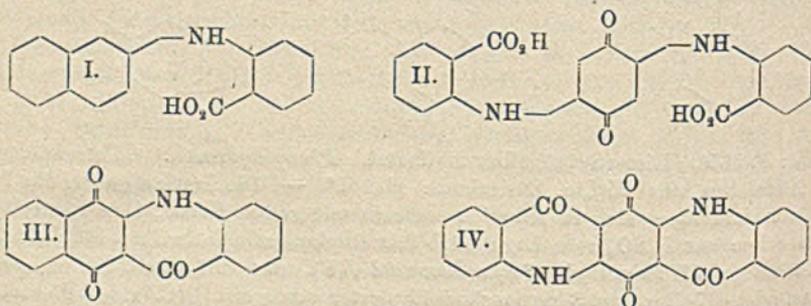
5-Methyl-1,7-trimethylenisatin (IV). Glänzende, rote Blättchen aus A., F. 185°. Liefert folgende Isatate: K-Salz. Gelbe Blättchen mit 1 Mol. H₂O. Cu-Salz. Röt. zers. sich gegen 160°. Phenylhydrazon. Gelbrote, verfilzte Nadeln; F. aus Essigsäure 177°. — 1,7-(α -Methyltrimethylen)-5-methylisatin (V.). Dunkelrote Krystalle



aus A.; F. 165°. Liefert ein gelbes Ba-Isat. Phenylhydrazon. Glänzende, gelbrote Nadelchen aus 75%ig. Essigsäure; F. 141°. — Die Isatine geben die Indophenink. und lösen sich in Alkalien sogleich mit gelber Farbe; ihre Phenylhydrazone geben mit H₂SO₄ rote Lsgg. 1,7-Trimethylenisatin liefert mit HCN das sehr unbeständige 1,7-Trimethylen-3-cyandioxindol (VI.), das mit alkoh. HCl wieder in Trimethylen-1,7-dioxindol-3-carbonsäureäthylester übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 998—1000. 17/6. [10/6.*].) RICHTER.

W. St. Lesnianski, Über das lineare Phenonaphthacridonchinon und Chinacridonchinon. Anilino- α -naphthochinon-o-carbonsäure, C₁₇H₁₁O₄N = I, erhalten durch Erhitzen gleicher Teile α -Naphthochinon und Anthranilsäure in alkoh. Lsg.; rote Nadeln aus Eg. oder A.; F. 271° (korr.); swl. in W.; zll. in A. und Eg. mit roter Farbe; l. in A., Essigester, Bzl. mit orange-gelber Farbe; unl. in Lg. Wird aus der roten Lsg. in konz. H₂SO₄ durch W. in roten Flocken gefällt. Aus der roten, alkal. Lsg. der Säure scheidet sich nach einigem Kochen und Versetzen mit HCl 2-Oxy-1,4-naphthochinon aus; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 188—189°. — Ag-Salz der S., C₁₇H₁₀O₄NAg; amorph, roter Nd. — Phenonaphthacridonchinon, C₁₇H₉O₃N = III, erhalten durch kurzes Erwärmen der Lsg. der Anilino- α -naphthochinon-o-carbonsäure in der zehnfachen Menge konz. H₂SO₄ auf 140—150°, Ausgießen auf Eis etc.; Reinigung über das K-Salz. Gelboranges Pulver aus Eg.; sublimiert in orangen Nadeln, F. 384°; kaum l. in W., swl. in A., wl. in Eg., zll. in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. — K-Salz, C₁₇H₁₀O₃NK, rote, mkr. Nadeln. Die wss. Lsg. liefert mit AgNO₃ das Ag-Salz, amorph, rotbrauner Nd. Die Lsg. des Chinons in warmer HNO₃ (1,4) scheidet beim Verdünnen das Nitrat, C₁₇H₉O₃N, 2HNO₃, aus; gelbe Nadeln; verliert allmählich die HNO₃. — Auch mit anderen SS. liefert Phenonaphthacridonchinon salzartige Verb. Durch Verdünnen der Lsg. in konz. H₂SO₄ erhält man ein krystallinisches, gelbes Sulfat. Aus der Lsg. in konz. HCl fallen beim Verdünnen gelbe Nadeln aus. Chromsäurelsg. fällt aus der Eg.-Lsg. des Chinons schmutzgelbe Flocken. Mit Pikrinsäure wurden keine Fällungen erhalten. Das Verhalten der Verb. beweist, daß sie ein p-Chinon ist und lineare Konstitution besitzt. Sie gibt keine Bisulfidverb., wird durch SO₂ nicht reduziert, reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Aus dem Zinkstaubdestillationsprod. des Chinons wurde durch Umlösen in A. Dihydrophenonaphthacridin erhalten. — Dihydrophenonaphthacridonchinon, C₁₇H₁₁O₃N, aus einer Suspension des Chinons in sd. A.

mit frisch bereiteter Natriumhydrosulfitslg.; rotvioletes Pulver; F. 317° (korr.); ll. in A., Aceton usw. Geht an der Luft sehr leicht in das Chinon über. Gibt mit Alkalien blaue Lsgg., die an der Luft das rote Salz des Chinons ausscheiden. — *Acetyldihydrophenonaphthacridonchinon*, $C_{19}H_{10}O_4N$, orange Nadelchen aus Eg.; F. 292° (korr.); unl. in k. Alkalien. Wird durch h. Laugen verseift. — *Dinitrophenonaphthacridonchinon*, $C_{17}H_7O_5N(NO_2)_2$, aus dem Chinon in H_2SO_4 mit Salpeterschwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen; gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus Nitrobenzol; F. 299° (korr.); swl. in W. und A., besser l. in Eg. und Pyridin, am besten in Nitrobenzol; l. in Alkalien mit roter Farbe. Bildet kein Nitrat. Nimmt auf Zusatz von alkal. Hydrosulfid zuerst violette Farbe an und geht dann mit blaugrüner Farbe in Lsg., aus der sich an der Luft ein rotvioletter Nd. der vermutlichen Diaminoverb. ausscheidet. — *Chinacridonchinon*, $C_{20}H_{10}O_4N_2$ = IV.,



erhalten durch kurzes Erhitzen der *Benzochinondianthranilsäure* (II.) mit 15–17 Th. konz. H_2SO_4 auf 145–155°; unl. in organischen Mitteln; die Reinigung erfolgt über das K-Salz oder über das Sulfat; zu diesem Zwecke wird die Lsg. der Benzochinondianthranilsäure in H_2SO_4 auf 150° erwärmt u. in k. verd. H_2SO_4 gegossen. Es scheidet sich kristallisiertes Sulfat aus, das durch Auskochen mit W. zersetzt wird. Amorphes, gelbes Pulver; sublimiert beim Erhitzen teilweise in orangen Nadelchen; schm. nicht bei 350°; kaum l. in W.; sonst unl.; l. in h. Alkalien, in konz. Alkalien unl.; l. in konz. H_2SO_4 oder rauchender HNO_3 mit oranger Farbe. — *Monokaliumsalz*, $C_{20}H_{10}O_4N_2K + H_2O$, rote Nadeln. — *Dikaliumsalz*, $C_{20}H_{10}O_4N_2K_2 + H_2O$, braungelb, amorph. Beide K-Salze werden durch Spuren von W. und A. leicht hydrolysiert. — *Nitrat*, $C_{20}H_{10}O_4N_2 \cdot 4HNO_3$, aus dem Chinon in rauchender HNO_3 bei Zimmertemp.; gelbe Nadeln; ist sehr zersetzlich; verliert an der Luft rasch HNO_3 unter Rotfärbung. — *Sulfat*, $C_{20}H_{10}O_4N_2 \cdot 3H_2SO_4$; Blättchen. Das Chinacridonchinon ist im allgemeinen sehr widerstandsfähig. Zur Darst. der Leukoverb. wird die alkoh. Suspension des Chinons mit k. Hydrosulfitslg. versetzt; das gelbe Chinon geht, ohne sich zu lösen, in einen violetten Nd. über; ganz unl.; Acetanhydrid löst sehr spärlich. Aus den blauen Lsgg. in konz. H_2SO_4 fällt W. violette Flocken; an der Luft geht die Farbe über Grün in Orange über. Die Leukoverb. ist swl. in verd. Laugen mit grüner Farbe, an der Luft wird sie unter Ausscheidung des Alkalisalzes des Chinons oxydiert. Mit alkal. Hydrosulfid reduziert, gibt das Chinon einen grünen Nd. und eine grüne Lsg. — *Dinitrochinacridonchinon*, $C_{20}H_8O_4N_2(NO_2)_2$, B. durch schwaches Erhitzen der Lsg. des Chinons in rauchender HNO_3 ; gelbes, unl. und unschmelzbares Pulver; gibt rote, beständige Alkalisalze, mit SS. keine Verbb. Bei der alkal. Reduktion mit Hydrosulfid geht die Farbe über Violett in Grünblau über; die Lsg. scheidet an der Luft vio-

lettes, vermutliches Diaminoderivat aus. — *Dihydrochinacridon*, $C_{20}H_{14}N_2$ = V., B. durch Zinkstaubdest. des Chinacridonechinons; tiefrotes, mikrokrySTALLIN. Pulver aus Bzl.; F. 379° (korr.) unter Zers.; l. in h. A. mit starker Fluorescenz u. rotgelber Farbe; l. in Essigsäure mit violetter Farbe. Aus alkoh. Lsgg. fällt HCl violettes Chlorhydrat. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violett. Wird durch konz. HNO_3 etc. nicht angegriffen. Die eingedampften Mutterlaugen liefern noch kleine Mengen einer olivbraunen, basischen Verb. vom F. über 450°. SS. führen sie in grüne Salze über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 695—706. 13/6. 1918. [1/12. 1917.] Lemberg. Lab. f. organ.-chem. Technologie. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Karl Dangelmajer, *Extraktion des Nicotins aus wässrigen Lösungen*. Das Ausschütteln wss. Lsgg. von Nicotin mit Trichloräthylen ist nach Verss. des Vf. der Wasserdampfdest. überlegen; das Trichloräthylen entfernt Nicotin quantitativ aus alkalischer Tabaklauge. Das Nicotin ist aus seiner Lsg. in Trichloräthylen mit verd. HCl oder H_2SO_4 leicht quantitativ extrahierbar unter Gewinnung einer Lsg. von 20—25% Nicotinsulfat oder -chlorid. (Chem.-Ztg. 42. 290. 15/6.) JUNG.

E. Léger, *Über α -Oxycinchonin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 952; C. 89. I. 796.) Vf. hat zur Aufklärung der Konstitution des α -Oxycinchonins die Einw. von HBr und H_2SO_4 auf diese Verb. untersucht. HBr wirkt auf α -Oxycinchonin wie auf Cinchonin unter B. von Hydrobromcinchonin und den entsprechenden Isomeren. Die Einw. von H_2SO_4 (1:1) entspricht ebenfalls der auf Cinchonin. α -Oxycinchonin ist aus Cinchonin durch Anlagerung von H_2O an die Vinylgruppe entstanden zu denken: $CH_2=CH- \rightarrow CH_3-CHOH-$. Für diese Konstitution spricht die Jodoformbildung mit NaOH und Jod und die Entstehung von CBr_4 mit HOBr. Die rationelle Bezeichnung für α -Oxycinchonin ist daher α -Oxydihydrocinchonin, dessen B. als Zwischenprod. bei der Isomerisation des Cinchonins Vf. schon früher (S. 33) angenommen hatte. Der durch Einw. von H_2SO_4 auf Cinchonin zunächst entstehende saure Schwefelsäureester des Oxydihydrocinchonins, $CH_3-CH-[C_{18}H_{17}(CHOH)N_2]$, geht durch Verseifung und partielle Wassererspaltung in Oxydihydrocinchonin und die isomeren Cinchoninbasen über, während bei Einw. von HBr das α -Oxydihydrocinchonin nicht beständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 903—6. 3/6.) RICHTER.

Physiologische Chemie.

August Rippel, *Semipermeable Zellmembranen bei Pflanzen*. Ein vollgültiger Beweis für die semipermeablen Eigenschaften von Cellulosemembranen ist noch nicht erbracht, was aber ebenso gut auch für die negative Seite gilt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß den Cellulosemembranen solche Eigenschaften zukommen müssen. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 36. 202—18. 29/7. [15/4.] Breslau. Agrikulturchem. u. bakteriol. Inst. d. Univ.) RAMMSTEDT.

H. Baljet, *Über die Lokalisierung der wirksamen Glykoside in den Blättchen der Gattung Digitalis*. Vf. stellte Glykoside in folgenden Blatteilen fest. *Digitalis purpurea* L.: Endodermis des Blattstiellendes; Endodermis des Hauptnerven und Epidermis der Haare der Mitte der Blattfläche; Haarepidermis des Blattspitze. *Digitalis ambigua* Murr.: Endodermis des Blattstiellendes; Endodermis u. Hauptnerven der Blattbasis; Endodermis, Haupt- und Sekundärnerven, Haarepidermis der Blattflächenmitte; Haarepidermis der Blattspitze. *Digitalis lutea*: Endo-

dermis des Blattstiellendes; Endodermis der Hauptnerven, Epidermis der Haare der Blattbasis; Endodermis der Haupt- und Sekundärnerven und Haarepidermis der Blattmitte und der Blattspitze. *Digitalis mariana* Boiss: Haarepidermis der Blattbasis. Endodermis der Haupt- und Sekundärnerven und Haarepidermis der Blattmitte. Endodermis und Haarepidermis der Blattspitze. Endodermis und Epidermis der Blattmitte zeigen die stärkste Reaktion, das Stengelende reagiert sehr schwach. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 56. 248—51. 9/5. 262—63. 16/5.) RAMMSTEDT.

Amand Valeur, *Über die Anwesenheit eines nichtflüchtigen Alkaloids im Besen-
ginster*. Vf. hat aus den Mutterlaugen des Sparteinsulfats durch Ausschütteln der sodaalkal. Lsg. mit Ä. und Dest. des Extrakts im Vakuum in geringer Menge eine Base $C_{16}H_{21}N_2$ erhalten, die er als *Sarothammin* bezeichnet. Sie konnte nicht krystallinisch erhalten werden, liefert aber krystallinische Verbb. mit Ä., Methylalkohol und Bzl. — $C_{16}H_{21}N_2 + \frac{1}{2}CHCl_3$; F. 127° unter lebhafter Chlf.-Entw., die letzten Reste Chlf. entweichen im Vakuum. $[\alpha]_D = -38,7^\circ$ (in 4%ig. Chlf.-Lsg.). — $C_{16}H_{21}N_2 + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Weiße Krystalle aus Ä.; F. ca. 90° unter Alkoholverlust. $[\alpha]_D = -25,6^\circ$ (in 4%ig. Benzollsg.). Sarothammin ist einsäurig gegen Phenolphthalein und reduziert $KMnO_4$ -Lsg. Es wäre nach der Formel isomer mit Spartyrin, dem Oxydationsprod. des Sparteins, jedoch gelang seine Reduktion zum Spartein nicht. Da die Extraktion des Sarothammins aus dem Ginster bei 250° erfolgt, ist es vielleicht ein Umwandlungsprod. eines anderen Alkaloids. (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 26—28. 1/7.) RICHTER.

P. Casparis, *Beiträge zur Anatomie der Simarubaceenrinden unter besonderer Berücksichtigung der zurzeit im Handel befindlichen Cortices simarubae*. Die vorliegende Arbeit zerfällt in 3 Abschnitte: 1. die officinelle *Cortex simarubae*, 2. nicht officinelle, medizinisch verwendete Simarubaceenrinden, 3. vergleichend Anatomisches und Entwicklungsgeschichtliches. Die Ergebnisse werden vom Vf. wie folgt zusammengefaßt: 1. Die officinelle Simarubarinde des Handels ist nicht einheitlich. Es existieren 2, bzw. 3 Handelssorten, die Maracaibo-, die Orinoko- und die Surinamrinde. Erstere ist seit 1904 auf dem Markt und ist heute prozentual am häufigsten vertreten. Sie hat die Orinokorinde größtenteils verdrängt. Die beiden letztgenannten Rinden sind identisch. Die makro- und mikroskopischen Unterschiede zwischen der Maracaibo- u. Orinokorinde sind so groß, daß eine und dieselbe Staumpflanze für beide nicht in Betracht kommt. Die mkr. Beschreibung der Arzneibücher, verglichen mit den derzeitigen Handelssorten, läßt nicht mit Sicherheit erkennen, welche von beiden als officinell anzusehen ist und von *Simaruba officinalis* D. C. abstammt. Mit Hilfe von Sammlungsmaterial konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die bis 1904 ausschließlich im Handel befindliche Orinokorinde von der in den Arzneibüchern als Staumpflanze angegebenen *Simaruba officinalis* D. C. stammt, also officinell ist.

2. Zur Identifizierung der Staumpflanze der Maracaiborinde wurden 40 andere Simarubaceenrinden anatomisch untersucht. Dabei wurde gefunden, daß dieselbe sicher in der Gattung *Simaba* zu suchen ist und der *Simaba suffruticosa* Engl. sehr nahe steht. Es konnte ferner eine Reihe neuer anatomischer Bilder gegeben werden, sowie verschiedene unrichtige oder ungenaue Angaben in der Literatur teils richtig gestellt, teils ergänzt werden.

3. Die Anatomie der sekundären Rinden besitzt viel typischere Art-, oft sogar Gattungscharakteristika, als diejenige der primären. Die anatomische Unters. der sekundären Rinden kann daher für die Systematik innerhalb der Familie als sehr wertvolles Hilfsmittel angesehen werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 56. 13—18. 10/1.)

25—28. 17/1.; 37—42. 24/1.; 57—61. 31/1.; 65—71. 7/2.; 88—93. 14/2.; 97—104. 21/2.; 109—15. 28/2.; 121—26. 7/3.; 133—41. 14/3. Basel. Pharm. Anstalt d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Wilhelm Windisch und Walter Dietrich, *Über Art und Entstehung und physikalische Bedeutung der Acidität beim Keimen der Gerste*. Die Gesamtcacidität setzt sich zusammen aus der der primären Phosphate, des Phytins und der freien organischen SS., bezw. Eiweißspaltungsprodd. Die Steigerung der Acidität wird herbeigeführt in der Hauptsache durch die Eiweißspaltung, so beteiligen sich daran die Elemente Schwefel und Phosphor, und durch die Zers. des Phytins. Enzyme spielen hierbei eine Hauptrolle. Vf. fanden Methoden, die eine weitgehende Differenzierung der nach LÜERS (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 334—37) ermittelten Gesamtcacidität erlauben. Die Arbeitsweisen von DAUM (Dissertation, Berlin 1914) und VON DOORNKAAT (Dissertation, Berlin 1913) wurden teils richtig gestellt, teils verbessert. Es wurde ferner eine neue Methode ausgearbeitet, die erlaubt, den durch Alkali ersetzbaren Wasserstoff „die Wasaerstoffzahl“ in Kaltwasserauszügen zu ermitteln und so eine gute Kontrolle der differenzierten Gesamtcacidität zu erhalten. So gelang es, die Gesamtcacidität der Gerste fast absolut richtig, des Malzes ziemlich genau und der Malzkeime annähernd zu differenzieren. Theorien über B. und physiologische Bedeutung der Acidität im Zusammenhag mit dem Eiweißabbau und seinen Spaltungsprodd. wurden analytisch belegt. (Wehschr. f. Brauerei 35. 159—63. 22/6. 168—73. 29/6. 176—79. 6/7. 182—84. 13/7. 189—91. 20/7. 195 bis 197. 27/7. Berlin. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei. Techn.-wissensch. Lab.)
RAMMSTEDT.

Th. Sabalitschka, *Über die pflanzlichen und tierischen Schädlinge der Rosen und einiger anderer ätherisches Öl liefernden Pflanzen*. Unter Bezugnahme auf seine frühere Abhandlung über die tierischen u. pflanzlichen Feinde des Kümmels und Fenchels (vgl. S. 43) berichtet Vf. eingehend über die Schädlinge der Rosen, Hyacinthen, Crocus, Scilla, Maiblume, Veilchen, Reseda, Flieder u. Minze. (Dtsch. Parfümerieztg. 4. 102—4. 30/6. 109—12. 15/7.)
RAMMSTEDT.

A. Ursprung und A. Gockel, *Über Ionisierung der Luft durch Pflanzen*. Die von Vf. durch Beobachtung des Spannungsabfalles unter Benutzung eines WULF-schen Elektrometers u. der Aufladung unter Benutzung eines LUTZschen Elektrometers festgestellte Ionisierung der Luft ist rein physikalisch erklärbar. Die von einigen Autoren erwähnten Angaben über Ionisierung durch physiologische Prozesse konnten trotz vorhandener Assimilation in keinem Falle bestätigt werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 184—92. 29/7. [4/4.])
RAMMSTEDT.

N. Bezssonof, *Über die Bildung der Fruchtkörper des Penicillium glaucum in konzentrierten Zuckerlösungen*. Beobachtung und Beschreibung der Bildung von *Penicillium glaucum* mit beigegebener Tafel, deren Abbildungen die Penicilliumfruktifizierung in starker Zuckerlsg. darstellen. Vf. erblickt die Ursache der Oxydationshemmung und damit der Fruchtkörperbildung in konz. Zuckerlsg. nicht in dem Sauerstoffmangel, sondern in dem wegender Bindung des Zuckers erhöhten Wassermangel. Dies wäre ein Beweis für den von PALLADIN vertretenen Standpunkt, daß die meisten, wenn nicht alle, gegenwärtig angenommenen Fälle der Assimilation des Sauerstoffs der Luft sich auf eine Assimilation des Sauerstoffs des W. zurückführen lassen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 225—28. 29/7. [5/4.] Zitatselle Mainz.)
RAMMSTEDT.

L. v. Liebermann und D. Acél, *Über Agglutination homologer und heterologer Antigene durch Immunsere*. Bei Nachprüfung der CASTELLANischen Sätze

(Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 40. 17) gelangten Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Satz, daß agglutinierendes Immuneserum nach (erschöpfender) Behandlung mit homologen Mikroorganismen sein Agglutinationsvermögen nicht nur für diese, sondern auch für heterologe verliert, hat keine allgemeine Gültigkeit, denn es gibt Fälle, wo dies nur in unbedeutendem, bezw. nur bis zu einem gewissen Grade geschieht. — 2. Ebenso wenig hat der andere Satz allgemeine Gültigkeit, daß heterologe Mikroorganismen nur die ihnen entsprechenden Agglutinine binden, die homologen aber nicht in erwähnenswertem Grade beeinflussen sollen, denn es gibt Fälle oder Systeme, wo nach erschöpfender Behandlung des Immuneserums mit heterologen Mikroorganismen mehr oder weniger beträchtliche Abnahme des Titers für das homologe Antigen festgestellt werden kann. — 3. Dennoch geht auch aus den Verss. der Vf. hervor, daß homologe Antigene zu den in einem Immuneserum befindlichen Agglutininen im allgemeinen bedeutend stärkere Affinität besitzen als heterologe.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen wird angenommen, daß sämtliche Agglutinine eines Immuneserums sowohl mit homologen wie mit heterologen Antigenen, bezw. mit gewissen Bestandteilen ihrer Oberfläche Verbb. eingehen, die die Mikroben mehr oder weniger stark verkleben, daß aber die Verbb. mit homologen Mikroben von der umgebenden Reaktionsflüssigkeit schwer angegriffen, diejenigen mit heterologen dagegen mehr oder weniger leicht gel. werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 27. I. 325—32. 20/7. 1918. [14/12. 1917.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.)
SPIEGEL.

Lawrence J. Henderson und Edwin J. Cohn, *Über die Quellung von Eiweißkolloiden. Eine Erwiderung an Professor Martin H. Fischer.* Aus den kürzlich von FISCHER und seinen Mitarbeitern (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 272. 292. 303; C. 1918. I. 744. 745) mitgeteilten, wie auch aus eigenen, bisher nicht veröffentlichten Verss. schließen Vf., daß die notwendige und ausreichende Bedingung für starke Quellung in solchen Systemen, wie jener sie erforschte, hohe Konzentration von H- oder OH-Ionen ist. Die entgegengesetzten Anschauungen FISCHERS beruhen teilweise auf irrtümlicher Deutung und gehen von Voraussetzungen aus, die in zuverlässigen Angaben anderer Autoren keine Stütze finden und teilweise solchen widersprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 857—61. Mai. [5/3.] Cambridge [Mass.]. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. of HARVARD Univ.)
SPIEGEL.

Martin H. Fischer, *Die kolloidchemische Theorie der Adsorption von Wasser durch das Protoplasma. Eine fünfte Antwort auf einige Kritiken.* Vf. wendet sich gegen einzelne Äußerungen HENDERSONS (vgl. vorsteh. Ref.) und betont besonders, daß auch nach der von HENDERSON getroffenen Anordnung für Vfs. eigene Versuchsergebnisse aus ihnen hervorgeht, daß mit Änderungen des Säure- u. Alkaligehaltes in den Mischungen eine Zunahme der Quellung um wenige % bis 50% vom feuchten Gewicht der Gelatine stattfindet, genug, um selbst die äußersten Grade von Wasseradsorption zu decken, die bei klinischen Ödemen beobachtet sind, u. dies innerhalb der Grenzen der „H-Ionenacidität“, die HENDERSON selbst als „physiologische“ anerkennt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 862—67. Mai. [5/3.] Cincinnati [Ohio]. EICHBERG Lab. of Physiology in the Univ. of Cincinnati.)
SPIEGEL.

L. J. Henderson, *Über die Quellung von Eiweißkolloiden. Eine Erwiderung.* Vf. sieht in den Ausführungen FISCHERS (vgl. vorsteh. Ref.) keinen Grund zur Berichtigung seiner Ansichten (vgl. voriges Ref.), zu deren Stütze er eine kurze Zusammenfassung der Beobachtungen von L. MICHAELIS über die Schwankungen

der H^+ -Konzentration im venösen Blute („Die Wasserstoffionenkonzentration“, Berlin 1914. 101) anführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 867—68. Mai. [5/3.] Cambridge [Mass.]) SPIEGEL.

Max Gonnermann, *Zur Biologie der Kieselsäure und der Tonerde in den Vogelfedern*. Die Vogelfedern, welche wie die Haare ein epitheliales Gebilde sind, enthalten wie diese (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 99. 255—96; C. 1917. II. 391 und CERNY, Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 296; C. 1909. II. 1671) SiO_2 in wechselnden Mengen. In den Federn der großen Schwungfedern der Ringeltauben betrug der SiO_2 -Gehalt bis zu 77% der Asche. Die SiO_2 stammt aus der Pflanzennahrung. Sie wird von den Tieren resorbiert, durchwandert den Organismus und gelangt in den Federn zur Ausscheidung, wobei sie deren Resistenz vermehrt. Bei anderen Vögeln ist der SiO_2 -Gehalt der Federn viel geringer (vgl. Tabelle im Original). Daraus ist zu schließen, daß keine bestimmte organische Si-Verb. vorliegt, sondern daß nach dem zufälligen Gehalt des Organismus, bezw. des Futters an SiO_2 bald mehr, bald weniger davon in den Federn zur Ablagerung kommt. Dasselbe gilt vielleicht auch für das Auftreten von Al_2O_3 , dessen Vork. in den Federn ebenfalls beobachtet wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 78—84. 6/7. [21/3.] Rostock. Inst. f. Pharm. u. physiol. Chem.) GUGGENHEIM.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung*. IV. Mitteilung. *Die Wirkung der Enzyme auf Natriumcaseinate*. III. Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 291; C. 1915. II. 1200). Der Mangel an Parallelität zwischen Chymosin- und Pepsinwrkg. läßt sich durch die Milchprobe einerseits, durch die METTSCHE und FIBRINprobe andererseits leicht darlegen. In der vorliegenden Unters. wird gezeigt, daß sich diese Unterschiede auch auf einem einzigen Substrat (Casein) zum Ausdruck bringen lassen. Zwei Fermentlsgg., welche gleich kräftig auf Milch wirken, während die eine in saurer Lsg. koaguliertes Eiweiß oder Fibrin viel kräftiger als die andere verdaut, wirken gleich kräftig verdauend auf Alkalicaseinat, während die mit kräftiger Pepsinwrkg. auch kräftiger auf Casein in saurer Lsg. wirkt. Wenn die eine Lsg. kräftiger milchkoagulierend, aber schwächer eiweißverdauend wirkt, so hat erstere Lsg. auch eine kräftigere Wrkg. auf Alkalicaseinat, aber eine schwächere auf Casein in saurer Lsg. als die andere. Für das Resultat war es gleichgültig, ob man die Parallelität der Pepsin- u. Chymosinwrkg. durch Alkalieinw. oder durch fraktionierte NaCl-Extraktion aufgehoben hatte. Dasselbe Resultat wurde ebenfalls erhalten, wenn man miteinander 2 Infusionen verglich, in welchen die Parallelität ohne irgend welche Eingriffe, nur weil die Infusionen von Tieren verschiedenen Alters stammten, von vornherein aufgehoben war, und ferner auch, wenn man käufliche Lab- und Pepsinpräparate miteinander verglich. Diese Resultate können nicht mit der unitarischen Ansicht vereinbart werden, während sie mit der dualistischen Auffassung in guter Übereinstimmung sind.

Das Studium der Caseinverdauung in zeitlicher und quantitativer Hinsicht wurde mit 2%ig. Lsgg. von Di-, Tri-, Tetra- u. Pentanatriumcaseinat ausgeführt. Für die Bezeichnung dieser Alkaliverbb. kam die Berechnung von VAN SLYKE u. BOSWORTH (Journ. of Biol. Chem. 14. 227; C. 1913. I. 2044) in Betracht, nach welcher das Mononatriumcasein rund 0,26% Na enthält. Die Lsg. des Pentacaseinats, erhalten aus 1 g Casein u. 5,75 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (entsprechend 1,32% Na) reagiert neutral. Die mit weniger Lauge als das Pentacaseinat bereiteten Caseinatlsgg. reagieren mehr oder weniger stark sauer auf Lackmus. Das Tetra-caseinat enthält pro 1 g Casein 4,50 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (entsprechend 1,04% Na), das Trinatriumcaseinat 3,375 cem (0,78% Na), das Dinatriumcaseinat 2,25 cem (0,52% Na). Die Versuchsdauer betrug höchstens 4 Stdn. Bei der Einw. einer

neutralen Fermentlsg. auf die Lsg. des Dinatriumcaseinats erfolgt nach einiger Zeit, welche je nach der Aktivität des Ferments zwischen 15 u. 90 Min. variiert, die Abscheidung eines flockigen Nd., welcher 16—24% des Caseins beträgt. Der Nd. ist nicht Paracasein, das unter diesen Bedingungen gelöst bleibt, sondern ein saures Abbauprod., das bei dem geringen Alkaligehalt nicht in Lsg. zu verbleiben vermag. Die Zeit, welche zum Auftreten einer Fällung in einer Dinatriumcaseinatlsg. erforderlich ist, ist nicht dem Enzymgehalt umgekehrt proportional, u. dieser Vorgang kann also, im Gegensatz zu der Milchgerinnung, nicht als Maß der relativen Enzymmengen dienen. Die Lsg. des Dinatriumcaseinats zeigt in der Regel ein ähnliches Verhalten, während in der Tetra- und Pentacaseinatlsg. eine Fällung nicht auftritt. Gleichgültig, ob man mit der einen oder anderen Natriumcaseinatlsg. arbeitet, kann man jedoch nach Neutralisation des Alkalis mit der erforderlichen Menge S., Filtration und Entfernung des zurückgebliebenen fällbaren Eiweißes durch Sieden unter Säurezusatz ein Endfiltrat erhalten, welches kein koagulierbares Eiweiß mehr enthält und wie eine Lsg. von primären und sekundären Albumosen sich verhält.

Die Best. der Gesamtmenge der Albumosen ergab ein Maß für den Fortgang der Caseinverdauung und für die Stärke der verwendeten Fermentlsg. Die gleiche Fermentlsg. bedingt in den Lsgg. der mehr sauren Natriumcaseinatlsgg. eine stärkere Albumosenbildung als in denen der alkalireicheren. Die gebildete Albumosenmenge ist bei größerem Enzymgehalt stets größer als bei Ggw. von weniger Ferment. Die bei verschiedenem Fermentgehalt gebildeten Albumosenmengen sind jedoch in keinem Falle den verschiedenen Fermentkonzentrationen proportional. Vergleicht man dagegen die Quadrate der Albumosenmengen mit den entsprechenden Enzymkonzentrationen, so findet man in einzelnen Fällen eine ziemlich gute Proportionalität, während in anderen Fällen bedeutende Abweichungen vorkommen. Die Albumosenmengen können also, ebenso wenig wie das spontane Auftreten einer Fällung in Dicaseinatlsgg. durch Chymosineinw., als sicheres Maß der Chymosinmengen dienen. Sie gestatten es aber, mit Sicherheit zu entscheiden, welche von zwei Fermentlsgg. die chymosinreichste ist. Dies gelingt noch bei verhältnismäßig kleinen Unterschieden in dem Fermentgehalte, u. dadurch wird auch der Vergleich von zwei Fermentlsgg. bei aufgehobener Parallelität der beiden Enzymwirkungen möglich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 33—78. 6/7. [15/4.]) GUGGENHEIM.

E. Meinicke, Die Lipoidbindungsreaktion. Eine Immunitätsreaktion von allgemeiner Gültigkeit bringt Vf. analog der Komplementbindungsreaktion in der Weise zustande, daß Organlipoiden an eine Verb. spezifisch aufeinander eingestellter Stoffe gebunden werden. Als Indicator für die Bindung dient eine chemische Reaktion. Organlipoiden können in geflocktem Zustande durch Zusatz von NaCl nicht wieder in Lsg. gebracht werden, während Flocken beliebiger Sera dadurch glatt wieder in Lsg. gehen. Bringt man Lipoidextrakt, Antigen und die darauf eingestellten Antikörper im Reagensglas zusammen, so verbinden sich Antigen und Antikörper und fesseln die lipoiden Stoffe an sich. Fällt man die Verb. dieser drei Substanzen aus, so bestehen die so erzielten Flocken, abgesehen vom Antigen, aus einer in NaCl l. Serumkomponente und einer gegen NaCl beständigen Lipoidkomponente. (Diese Deutung des Vorganges ist nur eine vorläufige und, wie bereits neuere Verss. zeigten, nicht für alle Fälle zutreffend.) Die relativ erhöhte NaCl-Beständigkeit der Flocken dient als Indicator für die vollzogene Bindung von Antigen, Antikörper und Lipoid, daher als Reagens auf Antikörper oder Antigene.

Dieses schon für andere Zwecke beschriebene Verf. (vgl. Berl. klin. Wchschr. 1918. Nr. 4.; C. 1918. I. 482) bleibt sich in der Technik für alle Anwendungsarten dem Wesen nach gleich und hat sich in den vorliegenden Verss. u. a. auch

zur Eiweißunterscheidung geeignet gezeigt. In alkoh. Organextrakte gehen gewisse Mengen artspezifischer Stoffe über. Der Ausfall der Lipoidbindungsreaktion wird durch folgende Bedingungen beeinflusst: Hämolytische Veränderung der Sera, deren individuell verschiedene Fällbarkeit, Dauer und Zeitpunkt der Inaktivierung, Zusatz fremder Stoffe zum System, Herkunft und Art der alkoh. Organextrakte, Zusatz von Na-(Glykocholat dazu, Grad der Extraktverdünnung, quantitative, zeitliche u. Temperaturverhältnisse. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 27. I. 350—63. 20/7. [6/2.])

SPIEGEL.

F. Rosenthal, *Beiträge zur Immunität bei Trypanosomeninfektionen. Über den Mechanismus der chemotherapeutischen Heilung.* Bei der chemotherapeutischen Behandlung von Trypanosomeninfektionen spielen neben oder nach der unmittelbaren Wrkg. der chemotherapeutischen Substanz spezifisch trypanozide Substanzen eine Rolle. Durch die vorliegenden Verss. wird erwiesen, daß solche Immunkörper bereits in den ersten Stunden nach Beginn der Behandlung auftreten und an dem Heilvorgang unmittelbar aktiven Anteil nehmen. Dies wird direkt durch das Zugrundegehen von Trypanosomen erwiesen, die in frühzeitiger intravenöser Nachinfektion frisch geheilten Trypanosomenmäusen beigebracht wurden; vorausgesetzt ist hierbei, daß ein chemotherapeutisches Mittel benutzt wurde, das, wie z. B. Brechweinstein, sich durch rasch abklingende prophylaktische Wrkg. auszeichnet. Indirekte Beweise geben die Divergenz der Wrkg. des Brechweinsteins im Schutz- und Heilverss. und der ungestörte Heilverlauf bei mit Brechweinstein behandelten Trypanosomeninfektionen trotz frühzeitiger Abschwächung der Sb-Wrkg. durch Kaliumhexatantalat. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 27. I. 287 bis 304. 20/7. 1918. [3/11. 1917.] Berlin. Lab. d. bakter. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Breslau. Med. Klin. d. Univ.)

SPIEGEL.

Viktor Kollert und Albert Finger, *Über die Beziehungen der Nephritis zum Cholesterin (Lipoid-)stoffwechsel.* Im Laufe früherer Unterss. war festgestellt worden, daß die Mehrzahl der Nierenkranken während der Periode, in der sie Lipide im Harn ausscheiden, mehr oder weniger milchig trübes Serum (Pseudochylle) aufweisen, während das Serum von Nephritikern ohne Lipidausscheidung meist klar ist. Es wurde vermutet, daß bei Nierenkranken, welche pseudochylöses Serum haben und Lipide im Harn ausscheiden, eine Vermehrung des Cholesteringehaltes in Blute eine Ursache dieser Erscheinungen sei. Nach dieser Richtung hin angestellte Unterss. ergaben für Sera von Lipoidfällen übernormale Werte bis zu 2,88 g Cholesterin in 1000 cem, während Nephritiker, die keine Lipide im Harn ausschieden, normale Werte bis höchstens 1,8 g zeigten.

Da es bekannt ist, daß ein Teil der Exsudatflecke bei der Retinitis albuminica aus doppelbrechenden Lipoiden besteht, war zu erwarten, daß die Nierenkrankungen, die zur Retinitis führen, mit Lipidausscheidung im Harn einhergehen. 10 beobachtete Fälle von Retinitis albuminica schieden sämtlich im Sediment Lipide aus. Aus den mitgeteilten Beobachtungen wird gefolgert, daß die Hypercholesterinämie neben der Azotämie zu den Entstehungsbedingungen der Retinitis albuminica gehört, und daß nach ihrem Zurückgehen auch die Augenveränderungen schwinden können. (Münch. med. Wchschr. 65. 816. 23/7. Aus d. K. K. Reservespital Nr. 4 d. 4. Armee.)

BORINSKI.

U. Lombroso, *Über die Umwandlung von Glucose in überlebenden Organen. I. Einwirkung des Darmgewebes auf darin kreisende Glucose.* (Arch. d. Farmacol. sperim. 24. 215—22. 1/10. 1917. — C. 1917. I. 425.)

SPIEGEL.

Camillo Artom, *Über die Umwandlung von Glucose in überlebenden Organen. II. Einwirkung der Pankreas auf in ihr kreisende Glucose.* (Arch. d. Farmacol. experim. 24. 223—24. 1/10. 225—30. 15/10. 1917. — C. 1917. II. 65.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Friedberger und G. Joachimoglu, *Über einen Nährboden zur Züchtung des Bacillus typhi exanthematici (Bacillus Proteus X Weil-Felix).* Vff. empfehlen einen mit Hilfe von Kaliumtellurit (1—2 ccm einer 1%ig. Lsg. zu 100 ccm neutralen Agars) hergestellten Nährboden. Dieser gewährleistet ein sehr charakteristisches Wachstum der Protosbacillen und ist außerdem befähigt, eine Reihe, wenn auch nicht alle Begleitbakterien, die sich bei der Unters. von Stuhl, Urin, Konjunktivalsekret etc. vorfinden, zu unterdrücken. (Münch. med. Wchschr. 65. 805—7. 23/7. Aus d. Hygieneinst. d. Univ. Greifswald.) BORINSKI.

Otto Meyerhof, *„Über das Gärungscoferment im Tierkörper.“* II. Mitteilung. Die genauere Unters. des in tierischen Organen aufgefundenen ultrafiltrierbaren Cofermentes der alkoh. Gärung sollte darlegen, in welchen Organen und unter welchen Bedingungen dieser Körper nachweisbar ist, und welche etwaigen Besonderheiten ihn in seinem chemischen Verhalten und seiner physiologischen Wirksamkeit auszeichnen einmal gegenüber den in der Hefe enthaltenen Coferment der Gärung und dann gegenüber der als „Atmungskörper“ bezeichneten Substanz, die sich in Hefe- und Muskelextrakten vorfindet und mit einiger Wahrscheinlichkeit als ein Coferment der Atmung angesprochen wird. Die Durchführung der Verss. erfolgte wie in der früheren Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 101. 165; C. 1918. I. 845). Das Coferment der alkoh. Gärung scheint sich in allen tierischen Organen zu finden (Kaninchen, Frosch). Am konzentriertesten erhält man es aus Froschmuskulatur; es fehlt im Blutsrum. Die Gärungsaktivierung gelingt nur mit heißen Organauszügen. Dies liegt neben der schlechten Extrahierbarkeit des Cofermentes in der Kälte an einem Hemmungskörper, der sich in allen kalten Organextrakten findet und durch Kochen zerstört wird. Dieser hemmt die Gärung nicht nur in Ggw. des tierischen Cofermentes, sondern auch in Ggw. des Hefecofermentes. Durch Variation der Zymase- und Cofermentmengen und Best. der Hemmungsstärke läßt sich zeigen, daß der Hemmungskörper nur die Zymase angreift, nicht das Coferment. (Cofermentfreie Zymasepräparate werden durch Ultrafiltration von Hefepreßsäften hergestellt.) Der Hemmungskörper passiert ein Ultrafilter nicht und scheint Eiweißnatur zu besitzen. Am stärksten findet man ihn in der Muskulatur, schwächer in den anderen Organen; er fehlt im Blutsrum, in Parallelismus zum Coferment.

Die Kinetik des Gärungsverlaufes zeigt bei Verwendung von Muskelkochaft statt Hefekochaft nur solche Abweichungen, die sich durch den geringeren Gehalt an Phosphat, Coferment und daneben wohl noch einer weniger guten Konservierung der Zymase erklären; qualitative Besonderheiten ergeben sich nicht. Auch die charakteristische Steigerung der CO_2 -Bildung durch Arsensäure (HARDEN und YOUNGS „Alcoholic Fermentation“, London 1911, Monographs on Biochemistry) tritt bei Verwendung von Muskelkochaft als Coferment auf, wenn man durch einen geringen Zusatz von KH_2PO_4 die Differenz im Phosphatgehalt von Muskel- und Hefekochaft ausgleicht. Dieser Zusatz bedingt offenbar einen Schutz der Zymase gegen die schädigende Wrkg. des Arseniates. In den bisher bekannten chemischen Eigenschaften stimmt das Muskelcoferment mit dem Hefecoferment ganz oder nahezu überein; dies betrifft außer der Dialysierfähigkeit die Grenzen

der Kochbeständigkeit; die Fällbarkeit durch Alkohol, die Adsorption an Tierkohle und auch, soweit sich das feststellen ließ, das Verhalten gegen Bleisalze. In den gleichen Eigenschaften stimmt auch der Atmungskörper sowohl im Muskelkochsaft wie im Hefekochsaft mit dem Coferment der Gärung überein; genauer geprüft wurde dies an der Atmungserregung im Rückstand des Hefemacerationssaftes; aber auch die Atmungserregung im zerkleinerten extrahierten Muskelgewebe zeigt dieselben Gesetzmäßigkeiten. Hiernach nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß das Coferment der Gärung und der Atmungskörper mindestens zum Teil identisch sind. Anhangsweise wird das Coferment der alkoh. Hefegärung auch in keimenden Erbsen nachgewiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 1—32. 6/7. [13/3.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Traugott Baumgärtel, *Über den Einfluß der Typhusschutzimpfung auf die Züchtbarkeit der Paratyphusbacillen aus Blut.* Aus großem Beobachtungsmaterial werden die folgenden Schlüsse abgeleitet: Durch die mit der Typhusschutzimpfung bewirkte Umstimmung des Blutes kann die Entwicklungsfähigkeit der Paratyphusbacillen so geschwächt werden, daß zu ihrem Nachweis mehrfache Verarbeitung der angereicherten Blutgalle nötig wird. Diese Herabsetzung des Wachstumsvermögens kommt zahlenmäßig um so mehr zur Geltung, je kürzer die Zeit zwischen der Erkrankung und der vorhergegangenen Schutzimpfung war. Es kann damit eine Verminderung der Typhusagglutinine verbunden sein; diese können im weiteren Krankheitsverlauf entsprechend der B. von Paratyphusagglutininen neugebildet werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie 27. I. 333—49. 20/7. [5/1.] Bakteriolog. Lab. d. beratenden Hygienikers einer Armee.)

SPIEGEL.

Leonor Michaelis, *Die Anreicherung von Typhusbacillen durch elektive Adsorption.* Es wurde beobachtet, daß Kaolin aus einem Gemisch von Coli- und Typhusbacillen die Colibacillen stärker als die Typhusbacillen adsorbierte, so daß das Filtrat verhältnismäßig stark an Typhusbacillen angereichert war. Das angesetzte Filtrat war so wirksam, daß es gleichsam ein für Typhusbacillen fast spezifisch durchlässiges Filter darstellte. Verschiedene Kaolinpräparate verhielten sich quantitativ recht verschieden. Jedoch wurde kein Kaolin getroffen, welches Typhusbacillen besser als Colibacillen adsorbierte. Es gelang, durch sehr langdauernde Behandlung mit verd. HCl (Acid. hydrochloric. pur. 1:10) bei Zimmer-temp. und nachträgliches völliges Auswaschen der HCl aus mehreren an sich nur mäßig wirksamen Kaolinpräparaten sicher wirkende, gut brauchbare Präparate zu erhalten. Für die Praxis wird folgende Arbeitsweise empfohlen: Mehrere große Platinösen der zu untersuchenden Faeces werden im Reagensglas mit 5 ccm NaCl-Lsg. fein verteilt, mit ca. 0,3—0,4 g Kaolin (geeignetes Kaolin liefert E. LEITZ, Berlin, Luisenstr. 56) versetzt, 1 Minute lang geschüttelt, 1 weitere Stunde stehen gelassen, indem man wiederholt das sich absetzende Kaolin gelinde wieder ausschüttelt, dann durch ein gewöhnliches steriles Papierfilter filtriert. Die ersten Tropfen werden verworfen und von dem folgenden Anteil 10—20 Platinösen auf eine DRIGALSKISCHE oder Endoplatte verimpft. Will man die Abschwemmung einer Malachitgrünplatte mit Kaolin behandeln, so schwemmt man die Grünplatte nach eintägigem Wachstum mit einigen ccm NaCl-Lsg. nur kurz ab, bringt die Abschwemmung in ein Reagensglas, verd. sie, wenn nötig, so weit, daß sie höchstens Trübungsgrad einer 24-stündigen Typhusbouillon hat, versetzt 5 ccm hiervon mit ca. 0,4 g Kaolin und behandelt wie oben weiter. (Berl. klin. Wchschr. 55. 710 bis 712. 29/7.)

BORINSKI.

R. Kolkwitz, *Über die Schwefelbakterienflora des Solgrabens von Artern.* Vf. konnte nachweisen: *Beggiatoa mirabilis* COHN, *Beggiatoa alba* var. *marina* COHN,

Thiophysa volutans HINZE, *Monas fallax* WARMING. Ferner *Chromatium*, *Thiospirillum*, *Beggiatoa alba*, *Thiothrix*, *Thiodictyon*, *Oscillatoria chlorina*. Nach den Standortsangaben ist das Auffinden von *Beggiatoa mirabilis* im Arterner Solgraben der erste binnenländische Fund in Deutschland. Die B. des Schwefelwasserstoffes im Solgraben ist sekundär, er entsteht hauptsächlich im Innern des Schlammes durch Fäulnis und Sulfatreduktion unter der Wrkg. anaerober Spaltpilze u. führt gleichzeitig zur B. von Schwefeleisen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 218—24. 29/7. [16/4.])
RAMMSTEDT.

H. J. Waterman, *Der Stoffwechsel von Aspergillus glaucus unter dem Einfluß großer Mengen Kaliumnitrat*. KNO_3 beschleunigt zwar den Stoffwechsel des Pilzes, aber die Art des Stoffwechsels, namentlich die Anzahl mg Trockensubstanz pro 1000 mg verbrauchter Glucose, bleibt innerhalb der Grenzen der bekannten Schwankungen unverändert. (Chemisch Weekblad 15. 599—602. 18/5. Dordrecht.)
SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ditthorn und Borinski, *Fawestol-Betalyzol-Kresolinkresol. Eine Erwiderung auf die Arbeit von Neufeld und Karibaum*. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 41. 113; C. 1918. I. 559.) Die von NEUFELD u. KARLBAUM mitgeteilten Ergebnisse bzgl. der Unterlegenheit des Fawestols gegenüber dem Betalyzol konnten bei der Nachprüfung nicht bestätigt werden. Die scheinbare schwächere Desinfektionswrkg. des Fawestols erklärt sich dadurch, daß NEUFELD u. KARLBAUM als Vergleichspräparat Betalyzol verwendet haben, von dem sie irrtümlicherweise annahmen, daß es 50% Kresol enthält, während es tatsächlich mit 70% Kresol hergestellt ist. Im Kresolgehalt gleichwertige Betalyzol- und Fawestollsgg. haben gleichen Wirkungswert. (Dtsch. med. Wchschr. 44. 861—62. 1/8. Medizinalamt d. Stadt Berlin.)
BOBINSKI.

L. Kuttner, *Über Arsenintoxikationen*. Vf. hat gemeinsam mit LOEB und später mit GUTMAN Unterss. über den Arsengehalt von Tapeten und Gebrauchsgegenständen angestellt, weil er den Verdacht hatte, daß gewisse Krankheitserscheinungen, die er gelegentlich beobachten konnte, als Arsenintoxikationen aufzufassen seien. Die Unterss. wurden nach der LOEBschen Vorschrift in folgender Weise ausgeführt. Soweit es sich um Blut, Tapeten, Salben und sonstige feste oder dickflüssige Materialien handelte, wurde die Probe in einem Rundkolben aus Jenenser Glas, über dessen Kolbenhals ein mit zwei Kugeln versehenes Destillationsrohr griff, mit rauchender, arsenfreier HCl gekocht u. destilliert. Das Destillat wurde in eisgekühltes, destilliertes Wasser geleitet. Das Destillationsrohr war auf den Kolbenhals aufgeschliffen. Die Schliche wurden mit konz. H_2SO_4 , die auf As-Freiheit geprüft war, eingeschmiert. Fette, Glycerin u. Paraffin dürfen wegen ihres häufig vorkommenden As-Gehaltes nicht verwendet werden. Nach halbstündiger Destillation ließ man das Destillat durch einen Tropftrichter in einen Kolben fließen, der durch einen zweifach durchbohrten, gründlich mit Natronlauge ausgekochten Gummistopfen verschlossen war. Die eine Durchbohrung nahm den Tropftrichter auf, durch die zweite war ein weites gebogenes Glasrohr geführt, das mit reiner Watte verstopft wurde. An dieses Glasrohr schloß sich ein engeres Glasrohr, in welchem sich ein zylinderförmig zusammengerolltes Stück Filtrierpapier (ADAMSches Papier) von 1 cm Breite und 5 cm Länge befand, das vorher mit 5%ig. Sublimatlg getränkt und getrocknet war und im Exsiccator gehalten wurde. Sobald sich dem sich entwickelnden Wasserstoff Arsenwasserstoff beimengt, färbt sich das Papier gelb, und zwar je nach dem Gehalt an AsH_3 von einem

hellgelben Anflug bis zu Dunkelbraungelb. Die Probe geht der MARSHSchen Probe parallel und gestattet wie diese eine quantitative Abschätzung des Arsengehalts. Nach halbstündiger Destillation wurde bei deutlich positivem Resultat die Destillation fortgesetzt, bis eine neue Probe des Destillates sich als arsenfrei erwies. Dasselbe Verf. diente auch zur quantitativen Best. des As als Arsensulfid. Bei der Unters. von Urin ist es notwendig, diesen vorher einzuengen. Von 34 untersuchten Urinen, die von Personen ohne Krankheitserscheinungen stammten, zeigten 25 einen als normal anzusehenden As-Gehalt; in 9 Fällen war der Befund als pathologisch zu betrachten. Als Ursache wurde in drei Fällen der Gebrauch von As-haltigen Medikamenten ermittelt. Ein vierter Fall betraf eine Eisen- und Messingbohrerin. In fünf Fällen konnten keine Anhaltspunkte für die Herkunft des As gewonnen werden. Weiterhin kamen 10 Fälle zur Unters., bei denen das betreffende Krankheitsbild auf eine Arsenintoxikation hinwies. In allen diesen Fällen enthielt der Urin As in pathologischen Mengen. Bei der Unters. der Tapeten in den von den Kranken bewohnten Räumen zeigte sich, daß der größte Teil der Tapeten mehr oder weniger As enthielt. In mehreren Fällen zeigte der Tapetenstaub einen überraschend starken As-Gehalt. Da die Tapeten keine verbotenen As-haltigen Farben enthielten, wurden die Anilinfarbstoffe, die zur Tapetenfabrikation hauptsächlich Verwendung finden, auf As geprüft. Hierbei wurde durch LOEB festgestellt: in einer Probe Bordeaux: 0,399% As; Grün: 0,27% As; Blau: 0,04% As; Eosin 0,04% As. Nach diesen Befunden sind die Anilinfarben zweifellos als eine hauptsächliche Quelle des As-Gehaltes der Tapeten anzusehen. Bei dem Fahnden nach weiteren As-Quellen wurde ein besonders hoher As-Gehalt in einem Toilettencreme französischen Ursprungs, in einem Spielzeug, in einer als Glycerinum purissimum bezeichneten Glycerinprobe u. in innerlich verabreichten Medikamenten, z. B. Liq. ammon. anisat. festgestellt. Vf. wirft auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse die Frage auf, ob der gesetzlich gestattete Arsengehalt in Tapeten und gewissen Gebrauchsgegenständen nicht doch zu hoch gegriffen ist, weil er unter Umständen genügt, um unter bestimmten Voraussetzungen ganz erhebliche Gesundheitschädigungen hervorzurufen. (Berl. klin. Wchschr. 55. 734—37. 5/8. Aus dem RUDOLF VIRCHOW-Krankenh. zu Berlin.)

BORINSKI.

Ed. W. Albrecht, *Über die Verwendung von Mineralölen zu Genußzwecken.* Der Vf. hat ohne Schaden ein gut gereinigtes Mineralöl als Salatöl benutzt. (Chem.-Ztg. 42. 291. 15/6. [27/4.] Niedersedlitz b. Dresden.)

JUNG.

M. Gonnermann, *Die Lupinensamen als Kaffeesatz.* Von Dr. BRAUER, Cassel, entbittertes Lupinenmehl erwies sich frei von Alkaloiden und Saponinen u. wurde geröstet als Kaffeesatz ohne Beschwerden verwendet. (Chem.-Ztg. 42. 296. 19/6. Inst. f. Pharmakol. Rostock.)

JUNG.

P. E. Verkade, *Über Blumenzwiebelstärkemehl.* Kastanien- u. Eichelstärkemehl sind in der Literatur genügend beschrieben. Für das Stärkemehl der Blumenzwiebeln ist dies jedoch nicht der Fall. — *Tulpenstärkemehl* (Tulipa sp.). Ein Handelsprod. reagierte neutral und enthielt 0,57% Asche und 15,5% W. Ein großer Teil der Stärkekörner (ca. 20%) war größer als 30 μ . Dadurch unterscheidet sich Tulpenstärkemehl von Kastanienmehl, worin Körner $>30 \mu$ praktisch nicht vorkommen. Über das mkr. Bild s. im Original. — *Hyazinthenstärkemehl* ähnelt in Form und Größe der Körner der Tulpenstärke. Es unterscheidet sich von letzterer durch die Ggw. von Raphiden von Ca-Oxalat. Für den Genuß sind beide Stärkearten ungeeignet. — *Narzissenstärkemehl* ist als Nahrungsmittel ungeeignet. Eine Probe enthielt 1,00% Asche und 16,0% W. Die Raphiden sind

meistens dicker und länger, als die des Hyazinthenmehls, aber weniger zahlreich. (Chemisch Weekblad 15. 427—34. 6/4. Rotterdam.) SCHÖNFELD.

B. E. Read, *Die eßbare Litchinuß (Litchi Chinensis)*. Die sogen. chinesische Haselnuß, Litchi Chinensis Sonner oder Nephelium litchi, findet sich mit den verwandten Arten von Nephelium in den tropischen Gegenden des fernen Ostens, wo sie für medizinische und Genußzwecke angebaut wird. Sie gehört zum Genus Alectryon der natürlichen Ordnung der Sapindaceae. Aus chinesischen Quellen hat sie sich von den vielen nützlichen Früchten dieses Genus allein auf dem amerikanischen Markt eingebürgert. Die aus Canton eingeführten Nüsse sind fast kugelförmig mit stumpfziegelrotem Pericarp, süßer, brauner, fleischiger Samenhülle u. glattem, kastanienbraunem, kugelförmigem Samen, der von ENGLER u. PRANTL eingehend beschrieben ist. Die Nuß wurde von den Chinesen lange medizinisch verwendet, und die angeblichen Wrkkg. ließen die Ggw. von J, Alkaloiden oder Saponinen erwarten; doch wurde nichts davon gefunden, und wurden auch entgegen den Angaben über Giftigkeit bei langer Darreichung oder großer einmaliger Gabe am Kaninchen keinerlei schädliche Wrkkg. beobachtet. Nach ATWATER und BRYANT (U. S. Dep. Agr. Off. Exp. Sta., Bull. 28) ist die Nuß praktisch fettfrei mit wenig, wenn überhaupt etwas Eiweiß u. besteht hauptsächlich aus Rohfaser und N-freiem Extrakt. Der letzte wurde fast ganz aus einfachen Zuckern bestehend gefunden. Die verschiedenen Extrakte waren sauer und enthielten Citronensäure, vielleicht auch Spuren der anderen gewöhnlichen Fruchtsäuren; Pektin fehlt. Vf. fand die Kohlenhydrate hauptsächlich aus Invertzucker zusammengesetzt. In der Asche sind beträchtliche Mengen derjenigen Salze, die zu einer gut ausgeglichenen Kost notwendig sind. Die Nuß muß daher eine gute Ergänzung zu einer eiweißreichen und mineralstoffarmen Nahrung bilden. Ihr Glykogenbildungsvermögen wurde im Tiervers. erwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 817—22. Mai [21/2.] New Haven [Conn.]. Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiological Chemistry.) SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

Weinberg, *Clauden bei Blasenblutungen*. In einem Fall von starken Blasenblutungen hat sich Clauden als Hämostypticum gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. 44. 829—30. 25/6. Dortmund.) BORINSKI.

G. Mansfeld, *Über Emulsionstherapie*. I. Mitteilung. *Die physiologischen Grundlagen einer neuen Methode der Arzneibehandlung*. Vf. ist bereits früher der Nachweis gelungen, daß es sich beim Verschwinden der Fette aus der Blutbahn nicht um eine Fettspaltung handelt, daß vielmehr fein emulgierte Fette in Anwesenheit von Blut und Sauerstoff eine Verb. mit Eiweiß eingehen und dadurch den üblichen Bestimmungsmethoden entgehen. Es wird nunmehr über Verss. berichtet, aus denen hervorgeht, daß, wenn fein emulgiertes Fett in die Blutbahn gebracht wird, ein sehr wesentlicher Teil des Fettes sich nach mehr als einer Stunde in der Lunge vorfindet. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, Fette, bezw. in Fett gelöste Substanzen für längere Zeit in der Lunge aufzuspeichern. Vf. erblickt hierin neue Aussichten für die Behandlung infektiöser Lungenkrankheiten, insbesondere der Lungentuberkulose. Er hat zunächst therapeutische Verss. an Malariakranken mit Chinin-Fettemulsionen und an Pneumoneerkrankungen mit Campher-Fettemulsionen angestellt u. hierbei befriedigende Ergebnisse beobachtet. (Wien. klin. Wochschr. 31. 775—77. 11/7. Pozsony.) BORINSKI.

Schneller, *Milchinjektionen bei entzündeten Leistendrüsen*. In einem Fall von entzündeten Leistendrüsen bei weichem Schanker wurde durch Injektion von 10 ccm sterilisierter Milch Heilung erzielt. (Münch. med. Wchschr. 65. 851. 30/7.)

BORINSKI

H. Krukenberg, *Über die Behandlung der Hämorrhoiden mit Suprarenin-injektionen*. Parenchymatöse Einspritzungen von Suprarenin in Lsg. von 1:1000 haben sich zur Behandlung von Hämorrhoiden gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 65. 851—52. 30/7. Elberfeld.)

BORINSKI

C. Kirchner, *Über die Anwendung von Ortizon in der Ohrenheilkunde*. Ortizon hat sich bei Behandlung von Ohrenerkrankungen als Ersatz für H_2O_2 gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 65. 846—47. 30/7. Aus der K. Univ.-Ohrenklinik in Würzburg.)

BORINSKI

Theodor Sachs, *Zur Trockenbehandlung der Trichophytia profunda mit der fetlosen Salbe Lotional*. Während Lotional früher (vgl. SACHS, Berl. klin. Wchschr. 53. 1156; C. 1916. II. 1062) aus ZnO und essigsaurer Tonerde hergestellt wurde, wird nunmehr derart verfahren, daß aus verd. Aluminiumsalzlgg. mittels Alkalicarbonat voluminöses $Al(OH)_3$ gefällt, dieses sorgfältig ausgewaschen und bis zur Salbenkonsistenz abgepreßt wird. Die rasche Austrocknung wird durch Zusatz von stark hygroskopischen Salzen verhindert. Ein derartig hergestelltes Produkt mit 10% Sulfur praecipitatum hat sich in zahlreichen Fällen zur Behandlung von tiefer Trichophytie gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. 55. 761—62. 12/8. Aus der dermatolog. Univ.-Klinik zu Frankfurt a. M.)

BORINSKI

Sobernheim und Nagel, *Über eine Diphtherieepidemie durch Nahrungsmittelinfektion*. Als Ursache einer explosionsartig auftretenden Diphtherieepidemie konnten durch das Küchenpersonal infizierte Nahrungsmittel festgestellt werden. (Berl. klin. Wchschr. 55. 761. 12/8.)

BORINSKI

Pharmazeutische Chemie.

H. Citron, *Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Kolloidiumsäckchen*. In eine Gelatine kapsel von der gewünschten Größe führt man ein Stückchen gut passenden Gummischlauch, dessen freies Ende man mit der Pipette faßt, taucht beides 15—20-mal in Kolloodium unter jedesmaligem Abtropfen, hängt die Kapsel $\frac{1}{4}$ Stde. frei schwebend zum Trocknen u. bringt sie dann in h. W. zur Entfernung der Gelatine. — Nach diesem Verf. hergestellte Dialysierhülsen zeichneten sich durch hervorragendes Diffusionsvermögen, Dichtigkeit und Sterilisierbarkeit aus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie 27. I. 363—64. 20/7. [25/3.] Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

SPIEGEL

H. Citron, *Über Depotbehandlung mit schwerlöslichen Präparaten mit Hilfe von Kolloidiumsäckchen*. Die in beliebiger Form u. Größe erhältlichen Kolloidiumsäckchen (vgl. vorst. Ref.) werden benutzt, um dem Körper durch die Diffusionshülse hindurch nur so lange Medikament zuzuführen, bis der gewünschte Heilerfolg erzielt ist, dann den Überschuß restlos zu entfernen. Es wurden an mit Trypanosomen infizierten Mäusen mit Salvarsanpräparaten auf diesem Wege sehr gute Erfolge, bei Anwendung schwerl. Verbb. offenbar mit Mindestaufwand von Arzneimitteln, erreicht, mit Sb-Präparaten, wohl infolge verhältnismäßig langsamer Resorption, weniger gute. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie 27. I. 365—68. 20/7. [25/3.] Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

SPIEGEL

Mindack, Über Acetoform. Acetoform (Hersteller: KALLE & Co., Biebrich) ist eine komplexe Aluminiumverb., welche aus essigsaurer Tonerde u. Citronensäure in Verb. mit Hexamethylentetramin besteht. Es stellt ein weißes, feines Pulver dar, welches einen schwach säuerlichen Geruch besitzt. Es ist ll. in W. Die Lsgg. bleiben klar und setzen auch bei langem Stehen keinen Bodensatz ab. Das Erzeugnis kommt in Pulverform und als Tabletten in den Handel. Es hat sich dem Vf. als vollwertiger Ersatz für essigsäure Tonerde bewährt. (Berl. klin. Wechschr. 55. 763. 12/8. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

Neue Heilmittel. *Carcolid* wird eine von C. F. BOEHRINGER & SÖHNE in Waldhof bei Mannheim hergestellte kolloidal l. Kohle genannt. Feines, schwarzes Pulver, bildet mit wenig W. verrieben eine Paste, auf Zusatz von mehr W. eine kolloidale Lsg. Dient wie die anderen medizinischen Kohlenpräparate zur Bekämpfung der Ruhr etc. Das Präparat ist in ganz außerordentlicher Weise gegenüber Toxinen und chemischen Giften wirksam, obgleich es keine sehr bedeutende Adsorptionskraft zeigt. — *Corypinol* ist ein aus Coryfin u. Oleum Pini pumilionis bestehendes Schnupfenmittel. — *Dysentin* ist ein Aluminiumacetyltannat, welches noch Bi und Salicylsäure enthält; soll als Antidiarrhoicum dienen. — *Novatropin* oder *Homatropinmethylnitrat* soll nach KONRADI bei Hyperacidität, tuberkulösen Nachtschweißen und Diarrhöen gute Dienste leisten. — *Sudian* ist ein im wesentlichen aus medizinischer Kaliseife bestehendes Präparat. — *Upsalan* oder Oxyquecksilber-o-chlorphenolnatrium, $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$, büßt seine baktericide Kraft in Verbindung mit Seife nicht ein. (Süddeutsche Apoth.-Ztg. 58. 229. 12/7.)

DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Vorschläge zum neuen Deutschen Arzneibuch.* Vf. schlägt die Aufnahme qualitativer mikrochemischer Prüfungsmethoden in das neue Deutsche Arzneibuch vor, wobei er sich in der Hauptsache auf Drogen beschränkt, die Methoden derart vereinfacht, daß die Benutzung des Mikroskops unnötig wird und von den mikrochemischen Arbeitsmethoden nur die Sublimation auf der Asbestplatte verwenden läßt. (Apoth.-Ztg. 33. 295—96. 10/7.; 301. 13/7.; 307. 17/7.; 311. 20/7.; 315. 24/7.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Louis J. Gillespie und Louis E. Wise, *Die Wirkung von Neutralsalzen auf Humus und andere Versuche über die Acidität des Bodens.* Messungen mittels der H-Elektrode zeigten, daß bei Einw. verschieden starker Lsgg. von NaCl , KCl und BaCl_2 auf Lsgg. oder Suspensionen von Humus das Potential der Gaskette sehr beträchtlich erniedrigt wurde, die H^+ -Konzentration also stark vermehrt wird. Ähnliche Wrkgg. von geringerer Größe ergaben sich auch bei Einw. von KCl auf echte Lsgg. ohne Humus oder ungel. Substanz; dadurch werden Schlüsse bezüglich des Mechanismus des Vorganges im Falle von Humus erschwert. Bei äquivalenten Konzentrationen übte BaCl_2 den größten Einfluß auf das Potential von Humuspräparaten aus; der Schluß, daß Ba auf Humus stärker reagiere, als K, kann aber wegen der Richtung der Diffusionspotentiale und der Ungewißheit bezüglich ihrer Größe auch nicht mit Sicherheit gezogen werden. — Die Verwerthbarkeit der Lackmuspapierprobe ist sowohl für Böden als für Bodenextrakte unsicher und begrenzt; es ist kein Grund, die Böden, die in feuchtem Zustande auf blaues Lackmuspapier wirken, je nach der Wrkg. ihrer Extrakte in „wahrhaft saure“ und andere zu trennen, und nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen könnte die Probe verwendet werden, um Böden nach ihrem Aciditätsgrade zu gruppieren. Das ver-

schiedene Verhalten feuchten Bodens und des Extraktes gegen Lackmuspapier kann ohne Annahme einer Adsorption, lediglich durch den sehr viel schnelleren Verlauf des Vorganges im ersten Falle, erklärt werden. — Jedenfalls zeigen die Anwendung der H-Elektrode und diejenige geeigneter Indicatoren, daß wirklich saure Böden in den Vereinigten Staaten weit verbreitet sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 796—813. Mai. [4/2.] U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Plant Industry. Labb. of the Office of Soil Fertility.) SPIEGEL.

Gerlach, *Weiteres über die Konservierung der Jauche.* (Vgl. C. 1918. I. 233. 467; II. 217—18.) Als Konservierungsmittel kommen in Betracht: Torfmuß, Kaliumsalze, Gips, Formalin, saure Salze, Natriumbisulfat, Bisulfatgips und Superphosphat. (Mitt. d. deutschen Landwirtschaftsges. 1918. Sep. v. Vf.) RAMMSTEDT.

Analytische Chemie.

Wa. Ostwald, *Graphische Analysenberechnung.* Die von GRADENWITZ empfohlene Methode zur graphischen Analysenberechnung (vgl. S. 307) hat den Fehler, daß statt der unabhängigen Variablen eine unabhängige und eine oder zwei abgeleitete benutzt werden. Die Verhältnisse werden übersichtlicher, wenn man zur Darst. der Prozentgleichung nicht das rechtwinklige Koordinatensystem, sondern das GIBBSsche Dreieck benutzt. (Chem.-Ztg. 42. 367—68. 31/7. [21/5.] Großbothen Sa.) JUNG.

Hans Gradenwitz, *Graphische Analysenberechnung.* Entgegnung auf die Einwendungen OSTWALDS (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 32. 368. 31/7. [24/7.] Hamburg.) JUNG.

Harry L. Fisher und A. H. Wright, *Schnelle organische Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.* Bei dem Verf. von REIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1636; C. 1915. II. 628) wurde das PbO_2 zuweilen sehr unbefriedigend gefunden (vgl. WISE, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2055; C. 1918. I. 376). Es wurde versucht, das PbO_2 ganz wegzulassen und den letzten Teil des CuO auf verhältnismäßig niedriger Temp. zu halten; bei sehr aktivem Katalysator traten dann nach mehreren Verbrennungen Verstopfungen durch B. von basischem Kupfernitrat ein. Die PbO_2 -Mischung wird gewöhnlich 5 cm vom CuO entfernt gelagert und darf nur auf 300—320° gehalten werden, um Zers. von $Pb(NO_2)_2$ zu vermeiden. Das benachbarte CuO hat dann zuweilen nur eine Temp., die zur Zers. von etwa gebildetem Nitrat nicht ausreicht. Man muß Vorsorge treffen, daß nach jeder Verbrennung alles Cu -Nitrat völlig zersetzt wird, oder man muß jedesmal das CuO völlig erneuern oder die Entfernung zwischen CuO und PbO_2 so vergrößern, daß das gesamte CuO auf Dunkelrotglut erhitzt werden kann. — Das CeO wurde auf Bimsstein von 12-Maschengröße verteilt, was vor Asbest den Vorteil hat, daß das Material nicht bröckelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 868—69. Mai. Columbia Univ. Lab. of Organ. Chemistry.) SPIEGEL.

H. Singer, *Chemie und technische Untersuchung des Kesselspeisewassers.* Der Vf. bespricht die Chemie des Kesselspeisewassers in bezug auf die Härte, das WARTHA-PFEIFFERSche und BLACHERSche Verf. zur Unters. und die Methode DRAWEs zur Best. der Zusätze und erörtert die Beurteilung des enthärteten W. (Chem.-Ztg. 42. 289—90. 15/6. 294—96 19/6. und 307—8. 26/6. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule Budapest.) JUNG.

M. Monhaupt, *Bestimmung der Magnesia in Wasser*. Bei der vom Vf. abgeänderten PFEIFERSchen Methode zur Best. der Härte u. der Magnesia im Kesselpeisewasser (vgl. Chem.-Ztg. 27. 501; C. 1903. II. 144) läßt sich die Titration mit Methylorange allein ausführen, wenn man vor Rücktitrierung der Lauge eine dem überschüssig vorhandenen Kaliumoxalat mindestens gleichwertige Menge neutralen Chlorcalciums oder Chlorbariums zufügt. (Chem.-Ztg. 42. 338. 13/7.)

JUNG.

Fromme, *Über Wasserbeurteilung im Felde*. Vf. gibt allgemeine Richtlinien für die Beurteilung von Wassergewinnungsanlagen und das aus ihnen geförderte W., sowie Anweisungen für die Entnahme von Wasserproben zur bakteriologischen und chemischen Unters. Das sicherste Mittel, verdächtigtes W. unschädlich zu machen, ist das Abkochen. Filter und chemische Desinfektionsmittel haben keine praktische Bedeutung für die Wassergewinnung im Felde gewonnen. Für Wasch- und Gebrauchswässer sind dieselben Anforderungen zu stellen, wie für Trinkwasser. (Münch. med. Wchschr. 65. 848—50. 30/7.)

BORINSKI.

Albert Reichard, *Über Säurebestimmungen in Gersten mittels der Stufentitration*. Der beim Vergleich der Gerstensäure mit der S. des betreffenden Malzes auftretende störende Einfluß des Säuregehalts der Spelzen der Gerste (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 93. 313; C. 1917. I. 538) macht sich bei der Gegenüberstellung der Gesamtsäure des Bieres und der Gerste nicht bemerkbar; ein Schluß von der Gesamtsäure der Gerste auf die zu erwartende Säure des Bieres hat Berechtigung. Das Lackmussäureverhältnis kann dagegen wohl das Bier nach Jahrgang und Provenienz charakterisieren, nicht aber die Gerste. Es wird eine Zusammenstellung der Gesamtsäure von Gerste und Bier verschiedener Jahrgänge gegeben. Die Methoden von BELOHOUBEK und von LÜERS u. ADLER zur Best. der „Digestionsäure“ werden verglichen; wenn nach der Alkoholmethode Lackmus- und Gesamtsäure sich identisch zeigen, können auf Formolzusatz noch vorhandene Carboxylgruppen gegen Phenolphthalein titriert werden. Pepton drückt die Lackmussäure nicht unerheblich herab, während die Titration mit Phenolphthalein weniger hinausgezogen wird als bei Glykokoll; bei Glykokoll bleibt die Lackmussäure unberührt. Es werden die Ergebnisse der Unters. von Gersten in bezug auf Säuregehalt und Reife mitgeteilt. Der nach der Alkoholmethode festgestellte Gleichgewichtszustand der Lagerreife hat sich durch die Abwesenheit direkt titrierbarer Aminosäuren gekennzeichnet, während jüngere Gersten solche besaßen, aber nach einiger Zeit verloren. Höherkomplexe Peptide, die erst nach Formolzusatz titrierbar wurden, waren auch in völlig reifen Gersten vorhanden. Die einer Gerste innewohnende enzymatische Wirksamkeit wurde zahlenmäßig darzustellen gesucht, indem man, von der präexistierenden Gerstensäure ausgehend, die durch einen Digestionsprozeß bei 18—19° entstandene S. titrimetrisch bestimmte. Es ließen sich auf diese Weise Unterschiede feststellen zwischen zwei Jahrgängen, sowie zwischen Gersten mit guter und solchen mit schlechter Keimkraft. (Ztschr. f. ges. Brauwesen [N. F.] 41. 57—60. 23/2. 65—68. 2/3. 75—77. 9/3. 83—84. 16/3. und 89—90. 23/3. 1918. [31/3. 1917.] Betriebslab. d. Spatenbrauerei. München)

JUNG.

G. Incze, *Das gelbe Quecksilberoxyd als Grundsubstanz der Alkalimetrie*. Der Vf. weist darauf hin, daß die von ROSENTHALER und ABELMANN (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 57. 98; C. 1918. I. 1059) empfohlene Anwendung von Quecksilberoxyd als Ursbstanz auf einer anderen Rk. beruht als diejenige, welche der Vf. benutzt. ROSENTHALER und ABELMANN bedienen sich der Löslichkeit des Quecksilberoxyds in HCl in Ggw. von NaCl, während der Vf. mittels KJ Kaliumhydroxyd herstellt und die KOH titriert. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 176. 21/5. Budapest.)

JUNG.

Hans Pinsl, *Zur Schwefelbestimmung in Roheisen und Stahl*. Zur S-Best. in *Roheisen und Stahl* wird 5%ig. NaOH als Absorptionsmittel vorgeschlagen mit Rücksicht auf die erhebliche Ersparnis gegenüber der Anwendung essigsaurer Salze. Die SCHULTESche CuO-Methode (vgl. Stahl u. Eisen 1906. 188) läßt sich auch für NaOH anwenden, wenn man die Sulfidlg. nach dem Verd. mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach dem Zusatz neutraler CuSO₄-Lsg. auf 40° erwärmt. Bei der jodometrischen Methode nach KINDER (Stahl u. Eisen 1911. 1838) darf die Sulfidlg. erst nach der Umsetzung des KMnO₄ mit KJ zugefügt werden. (Chem.-Ztg. 42. 269—71. 5/6. Luitpoldhütte. Amberg.) JUNG.

G. Fenner, *Bestimmung von Chlor in Zementkupfer*. (Vgl. Chem.-Ztg. 42. 14; C. 1918. I. 472.) Bei Best. des Cl in Zementkupfer wird überall das ganze Kupfer gelöst. Bei höheren Cl-Gehalten wird in der Duisburger Kupferhütte das Zementkupfer mit überschüssiger AgNO₃-Lsg. versetzt, mit HNO₃ gelöst; hierauf wird filtriert und silberfrei gewaschen; der Nd. wird mit dem Filter verascht, mit Kornblei abgetrieben, und das Silber auf Cl berechnet. (Chem.-Ztg. 42. 297. 19/6. [Jan.] Frankfurt a. M.) JUNG.

O. Binder, *Bestimmung von Chlor in Zementkupfer*. Antwort auf die Einwendungen FENNERS (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 42. 297. 19/6. [28/4.] Hamburg.) JUNG.

E. Rupp, *Die Fehlerquelle der Bunsenschen Superoxyd- und Chloratbestimmung*. Eingehende Verss. haben gezeigt, daß die Best. von Braunstein, Chloraten usw. durch Kochen mit HCl u. Messen des aus KJ-Lsg. entbundenen Jods um 0,5—2% zu niedrige Werte liefert, weil etwas Chlor durch die Wasserdämpfe zu HCl reduziert wird. Die Fehlergröße ist veränderlich, sie wächst bei träger Chlorentbindungsgeschwindigkeit. Darum werden nach der BUNSENSchen Methode nur bei Einhaltung durchaus gleicher Versuchsbedingungen unter sich übereinstimmende Befunde erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 226—30. 1/7. Pharmazeut.-chem. Inst. Königsberg.) JUNG.

Emil Votoček, *Rasche Methode zur Bestimmung von Chlor im Harn*. Die Titration von Cl durch Quecksilbernitratlsg. in Ggw. von Natriumnitroprussid (vgl. S. 557) läßt sich vorteilhaft zur *Analyse des Harns und von Körperflüssigkeiten* benutzen. Um beim klinischen Gebrauch das Rechnen überflüssig zu machen, hat der Vf. ein Chloridometer konstruiert, das das direkte Ablesen der in 100 cem Harn enthaltenen NaCl-Menge gestattet. Es ist durch die Firma FR. ZAHRADNIK, Prag II, zu beziehen. Die Methode läßt sich bei der Mikrobest. von NaCl im Blut verwenden; man zieht aus den mit Blut benetzten Filterpapierstreifen das NaCl mit 10%iger HNO₃ aus und titriert nach Zusatz von Natriumnitroprussid mit $\frac{1}{100}$ -n. Quecksilberlsg. (Chem.-Ztg. 42. 317—18. 3/7.) JUNG.

Maurice François, *Methode zur Bestimmung der Halogene, des Schwefels und Stickstoffs in Gegenwart von Quecksilber*. Die früher (vergl. S. 559) beschriebene Methode zur Verdrängung des Hg aus seinen Verbb. durch Zinkfeile leistet außer zur Best. des Hg auch dann gute Dienste, wenn seine Anwesenheit anderweitige Bestat. stört. Zur Best. der Halogene verfährt man wie früher angegeben, jedoch ohne Zusatz von KJ; die erhaltene ZnCl₂-Lsg. ist ohne weiteres zur Best. geeignet. — Zur Best. des Schwefels im Quecksilbersulfid versetzt man 1 g mit 10 cem der früher beschriebenen Bromlsg., schüttelt wiederholt um, verdünnt nach 24 Stdn. mit 20 cem W., setzt fünfmal in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stde. 1 g Zinkfeile zu und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure. — Zur Stickstoffbest. in Hg-Verbb.

versetzt man mindestens 1 g mit 10 ccm 10%ig. H_2SO_4 und 1 g KJ, setzt nach 24 Stdn. dreimal in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stde. 1 g Zinkfeile zu, verd. nach 24 Stdn. mit 50 ccm W. und bestimmt im Filtrat das Ammoniak, bezw. die Amine nach den bekannten Methoden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 1000—3. 17/6.)

RICHTER.

J. Clarens, *Über die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 146—59. 30/1. — C. 1918. II. 70.)

H. J. Lemkes, *Nachweis von Phosphor nach der Methode von Dusart und Blondlot und seine Anwendung in der Toxikologie. Darstellung von reinem Zink für den Nachweis von Phosphor und Arsen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 177 bis 188. 16/3. 1917. — C. 1917. I. 605.)

SCHÖNFELD.

J. Clarens, *Über die Bestimmung von Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 159—63. — C. 1918. II. 70.)

RICHTER.

A. Vürtheim, *Über die Aufarbeitung der bei der Kalibestimmung verbleibenden Perchloratrückstände.* (S. 558.) Die beim Filtrieren und Auswaschen mit $HClO_4$ -haltigem A. der mit $HClO_4$ eingedampften sulfatfreien Kaliumsalze erhaltenen alkoh. Filtrate, welche unter Zusatz von CaO gesammelt wurden, enthielten etwa 70% der angewandten $HClO_4$ in Form von Ca-, Na- und Mg-Perchlorat. Nach Absaugen vom Kalk wird der A. abdestilliert. Die Perchlorate werden in einer Schale mit 50%ig. Sodalg. bis zur vollständigen Fällung des Ca und Mg versetzt. Nach Auskochen wird scharf abgesaugt. Das Filtrat, das die $HClO_4$ nur als $NaClO_4$ enthält, wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; nach Abkühlen wird stark konz. HCl zugesetzt, bis kein Niederschlag ($NaCl$) mehr entsteht. Die Fl. wird abgossen, der Niederschlag auf Asbestfilter abgesaugt und die Fl. + Filtrat eingedampft. Nach mehrmaligem Eindampfen mit dest. W. wird mit W. bis zur D. 1,125 verd. Enthält die Fl. H_2SO_4 , so wird sie mit der ber. Menge $BaCl_2$ versetzt u. nach mindestens 24 Stdn. filtriert. Das Filtrat wird auf die D. 1,125 gebracht. Auf diese Weise werden ca. 90% der $HClO_4$ zurückgewonnen. Vergleichsbest. von Kalium ergaben, daß die wiedergewonnenen $HClO_4$ -Lsgg. 1—3 mg mehr lieferten, als reine $HClO_4$ -Lsgg. (Chemisch Weekblad 15. 581—84. 11/5.)

SCHÖNFELD.

P. Wenger und Ed. Brange, *Über das Verfahren von Lawrence-Smith zur Bestimmung der Alkalien in den Silicaten.* (Vgl. TREADWELL, II. Band, S. 461 [1912].) Das Verf. wurde nachgeprüft. Der Aufschluß ist vollständig, wenn man das Gemisch von 1 Tl. des Silicats, 1 Tl. NH_4Cl und 6 Tln. $CaCO_3$ 2 Stdn. auf 700° erhitzt. Die Alkalimetalle sind in der Schmelze der Chloride vorhanden. (Moniteur scient. [5] 8. I. 97—99. Mai. Genf. Lab. f. analyt. Chem.)

RÜHLE.

Theodora P. Raikow, *Eine Methode zur Erkennung von Strontium neben Barium durch Gipslösung.* Die Methode gestattet, Sr neben Ba unmittelbar nacheinander in einer und derselben Probe mit Gipslösung nachzuweisen. Eine Reihe von Verss. über die Dauer der völligen Ausfällung des $BaSO_4$ und zur Ermittlung, ob die B. von $BaSO_4$ im Gemisch von Ba- und Sr-Salzen Einfluß auf die Verzögerung der Strontiumsulfatentstehung ausübt, führten zu folgenden Ergebnissen. Bei gewöhnlicher Temp. ist sowohl die Empfindlichkeit der Rk. als auch die Zeit bis zur $BaSO_4$ -Ausfällung von der Konzentration der Strontiumchloridlsg. und der Gipslsg. abhängig. Wird aber aufgeköcht, so tritt in allen Fällen sofort Trübung von $SrSO_4$ auf. Die B. von $BaSO_4$ durch Zusatz einer überschüssigen Menge von

Gipslg. zu einem Gemisch von Ba- und Sr-Salzen wirkt derart beschleunigend auf die B. von Sr-Sulfat, daß die Methode nur ein sicheres Urteil gestattet, wenn Sr zugegen ist, aber hierdurch kein Nachweis gebracht werden kann dafür, daß die Probe strontiumfrei ist. Die verschiedene Löslichkeit der Sulfate von Ba und Sr kann benutzt werden, um in dieser Beziehung die Methode einwandfrei zu gestalten. Zur Prüfung auf Sr in Ggw. von Ba versetzt man 10—20 ccm der zu untersuchenden Lsg. mit einer überschüssigen Menge Gipslg., schüttelt 10—15 Sek., filtriert den Nd. sofort durch ein angefeuchtetes Filter. Wenn das klare Filtrat von selbst oder beim Aufkochen trübe wird, ist Sr vorhanden. Tritt keine Trübung ein, wäscht man den Nd. mit sd. W. und prüft, ob das jetzt erhaltene Filtrat mit BaCl_2 -Lsg. getrübt wird, was im positiven Fall auf die Ggw. von SrSO_4 im Nd. auf dem Filter hinweist. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 164—70. 21/5. Chem. Lab. Univ. Sofia.)
JUNG.

Berthold Jolles, *Eine Farbenreaktion des Thoriums und des Zirkons.* (Vgl. S. 179.) Farbrkk. der Zirkonium- und Thoriumsalze mit Gallustinktur sind bereits in dem vor 80 Jahren erschienenen „Book of Science“ von KARL HARTMANN erwähnt. (Chem.-Ztg. 42. 291. 15/6. [8/4.] Wien.)
JUNG.

H. Kaserer, *Eine Farbenreaktion des Thoriums und des Zirkons.* (Vgl. vorst. Ref.) Reine Zirkonpräparate geben weder mit Gallussäure, noch Tannin oder Pyrogallol eine Farbrk.; nur der Pyrogallolaldehyd gibt eine Rk. (Chem.-Ztg. 42. 291. 15/6. [1/5.] Wien.)
JUNG.

Graham Edgar und A. R. Kemp, *Die Anwendung von metallischem Silber als reduzierendes Mittel bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisens.* (Vgl. HÖNIG, Ztschr. f. anal. Ch. 54. 441; C. 1915. II. 996.) Die Reduktion kann in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. eines Thiocyanats bewirkt werden. Die reduzierte Lsg. wird nach Filtration mit überschüssigem AgNO_3 behandelt. In der Lsg. kann dann das Fe^{2+} mit KMnO_4 oder auch der Überschuß von AgNO_3 mit Thiocyanat bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 777—84. Mai. [16/3.] Pasadena [Cal.] Throop College of Technology. Dep. of Chemistry.)
SPIEGEL.

W. Stahl, *Zur analytischen Bestimmung des Bleies in Erzen und Aufbereitungsprodukten.* Bei der Unters. von Bleierzen und Aufbereitungsprodd. verfährt man, wenn der Kalk als Sulfat vorhanden ist, wie folgt: Man versetzt die Substanz mit 500 ccm dest. W. mit etwas NH_4Cl und K_2S . Nach 1—2-stdg. Digerieren bei 40° filtriert man, wäscht mit K_2S -haltigem W. aus und untersucht den Rückstand nach bekannten Verf. Ist der Kalk ganz oder teilweise als Carbonat vorhanden, löst man die Kalksalze durch Digerieren mit HNO_3 und fällt das Blei nach Vertreiben der Stickoxyde mit H_2S . (Chem.-Ztg. 42. 317. 3/7.)
JUNG.

Maurice François, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber durch Zinkfeile.* Die Verdrängung von Hg aus seinen Verbb. durch Zink gestattet eine sehr genaue Best. desselben auch in den unlösl. Salzen mit Ausnahme von Zinnober. Man versetzt 0,7 g gepulvertes HgCl_2 mit 0,5 g KJ, alsdann in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stde. dreimal mit 1 g Zinkfeile und 10 ccm 2-n. H_2SO_4 , dekantiert nach 24 Stdn. über ein glattes Filter, durchstößt das Filter und spült seinen Inhalt mit Hilfe einer 5 ccm-Pipette mit 25 ccm Salzsäure (1 : 1) in den Kolben zurück. Nach 24 Stdn. ist der größte Teil des Zinks gel., und ein blankes Amalgam zurückgeblieben, das man nach abermaliger Dekantation mit 25 ccm rauchender HCl übergießt und zur vollständigen Lsg. des Zinks 24 Stdn. stehen läßt. Das

Quecksilber liegt dann in Form einer Kugel vor, die in gewohnter Weise gewaschen und getrocknet wird. Zinnober muß zunächst durch 24-stünd. Stehenlassen mit 10 ccm einer Lsg. von 50 ccm Brom in 50 ccm rauchender HBr und 50 ccm W. in Sulfat verwandelt werden. Das überschüssige Brom wird durch Zugabe von Zinkfeile entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 950—52. 10/6. [3/6.*]).

RICHTER.

Emil Votoček, *Über ein neues Titrierverfahren für Cl', Br', CN' und Hg''*. Für die Titration von Cl', Br' und CN' mit Mercurinitrat stellt Natriumnitroprussid einen vorzüglichen Indicator dar; bei Ggw. von Natriumnitroprussid verursacht, wenn Cl', Br' oder CN' verbraucht sind, die weitere Zugabe von Mercurinitrat eine weiße Trübung. Die Methode besitzt den Vorteil, daß man in saurer Lsg. titrieren kann, sowie in Ggw. einiger Kationen, die die Anwendung der Silbermethode nicht erlauben wegen der Unlöslichkeit ihrer Chromate; die Methode liefert auch bei sehr verd. Cl'-Lsgg. brauchbare Resultate, wo die Rhodanmethode unbrauchbare Zahlen liefert. Die Titration von Hg'' läßt sich zur Best. von Hg in organischen Präparaten verwenden, wenn man die Substanz mit HNO₃ u. H₂SO₄ verbrennt und nach dem Abdampfen und Verd. mit NaCl titriert. Natriumnitroprussid scheidet aus Cuprilsagg. wl. Cuprinitroprussid aus, während es bei Ggw. von Cl' Mercurisalze nicht fällt; es kann daher zur Trennung von Cu u. Hg verwendet werden. Bei Lsgg., die Cu und Hg, nicht aber Halogen enthalten, kann man im Filtrat der Cu-Fällung bei Zugabe einer bestimmten Menge NaCl das unverbrauchte Cl' und damit das Hg durch Titration bestimmen. (Chem.-Ztg. 42. 257—60. 29/5. u. 271—72. 5/6. 1918. [29/10. 1915 u. 26/11. 1916*.] Org.-chem. Lab. d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule. Prag.)

JUNG.

Emil Votoček, *Über ein neues Titrierverfahren für Cl', Br', CN' und Hg''*. (Vgl. vorst. Ref.) Druckfehlerberichtigung. (Chem.-Ztg. 42. 309. 26/6. [Juni.] Prag.)

JUNG.

A. Wöber, *Über die Empfindlichkeit der gebräuchlichsten Kupferreaktionen*. Die gebräuchlichen Cu-Rkk. wurden besonders im Hinblick auf den mikrochemischen Cu-Nachweis auf ihre Empfindlichkeit hin geprüft. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 21. 105—7. 1/6. K. K. Landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstation Wien.)

JUNG.

G. Bruhns, *Messung des Kupfers mittels Rhodankalium, Jodkalium und Thiosulfat*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. beschreibt ein Verf. zur Best. des Cu, die darin besteht, daß man die neutrale oder saure Cu-Lsg. mit einer Mischung von Rhodankalium und KJ versetzt und mit Thiosulfat titriert, bis die Bläuung einer zugesetzten Stärkelsg. dauernd verschwindet. Hg und Ag wirken störend; der Einfluß von Eisenoxysalzen läßt sich durch Ansäuerung mit Oxalsäure beseitigen. (Chem.-Ztg. 42. 301—2. 22/6. Charlottenburg.)

JUNG.

W. Hoepfner und O. Binder, *Zur Analyse von kupferhaltigem Molybdänglanz*. Bei der quantitativen Trennung des Mo von den Metallen der Cu-Gruppe mit Schwefelammonium geht Cu in Lsg.; 100 ccm Schwefelammonium lösen 0,015 g Cu. Die Vf. schlagen vor, nach Ansäuern von H₂SO₄ und Zusatz von HNO₃ das Cu elektrolytisch zu entfernen. (Chem.-Ztg. 42. 315. 29/6. Hüttenlab. Dr. W. HOEPFNER. Hamburg.)

JUNG.

H. Le Chatelier und B. Bogitch, *Über die Anwendung der Brinellschen Kugel zur Prüfung von Baumaterial*. Da die Verss. zur Feststellung der Zug- u. Bruch-

festigkeit von Baumaterialien kostspielige App. erfordern, haben die Vf. den Härtebestimmungsapp. mit der BRINELLSchen Kugel anzuwenden versucht. Die BRINELLSche Kugel ist brauchbar, wenn man sie nicht direkt in das zu untersuchende Material hineinpreßt, sondern ein Blättchen Flittergold dazwischen legt. Das Flittergoldblättchen gibt dann den Eindruck der Kugel in das Material sehr genau wieder. Verwendet wurde ein Blättchen von 0,05 mm Dicke und 30 mm Breite, das mit H_2S geschwärzt u. dann nach dem Trocknen mit etwas Vaseline gerieben wurde, bis es gleichmäßig matt geworden war. Die BRINELLSche Kugel hatte einen Durchmesser von 17,5 mm und wurde 1 Min. lang mit 500 kg Belastung in das Material hineingedrückt. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Es wurden Ziegel aus Ton, Sand, Kalkstein, Zement und Gips geprüft. Das Verf. eignet sich zur Kontrolle während der Fabrikation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 840. MEYER. 27/5.)

H. Freundlich und J. Reitstötter, *Nochmals: Die Hemmung der Bildung von Berlinerblau in $Al(OH)_3$ -Solen.* (Vgl. S. 87.) Bezüglich der Geschwindigkeit der Rk. von Ferrocyanion mit Ferriion haben Vf. nicht die Annahmen in der Form gemacht, in der VORLÄNDER sie ihnen zuschreibt, und gegen die er polemisiert. Dagegen geben Vf. zu, daß sie die Unterss. von VORLÄNDER über die B. des Berlinerblaus nicht berücksichtigt haben, trotzdem sie in der Tat auf den richtigen Weg zur Erklärung der von den Vf. beobachteten Erscheinungen führen. (Kolloid-Zeitschrift 23. 23—24. Juli. [Mai.] Zehlendorf u. Blumau.) BYK.

K. A. Hofmann und Helga Schibsted, *Verhalten und Nachweis kleinster Mengen von Kohlenoxyd in der Chloratpipette.* Früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1663; C. 1916. II. 600) wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der H von einer durch OsO_4 aktivierten Chloratlg. an platinieren Tonröhren in Ggw. geringer Mengen Pd oxidiert wird, stark zurückgeht, wenn der H Bruchteile von Prozenten CO enthält.

Hierauf läßt sich ein sehr empfindlicher Nachweis von CO in H und anderen indifferenten Gasen, wie z. B. N, gründen, indem man an einer bestimmten Chloratpipette den Einfluß bekannter Mengen CO mißt und mit der so erhaltenen Skala die mit Gasen von unbekanntem CO-Gehalt erzielten Ergebnisse vergleicht. Hierbei ist es erforderlich, die Versuchsdaten in einer im Original genau beschriebenen Weise auszudrücken, die in einem kurzen Referat nicht wiedergegeben werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 837—42. 13/6. [5/3.] Anorgan.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

Th. von Fellenberg, *Bestimmungen der Purinbasen in Nahrungsmitteln.* Im wesentlichen nach dem Verf. von KRÜGER und SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 14; C. 1905. II. 561) wurde der Gehalt an Purinbasen bestimmt in verschiedenen Fleischsorten, tierischen Organen, Milch, Käse, Eiern, Cerealien, Kastanien, Leguminosen, Knollen- und Wurzelgewächsen, Gemüsen, Gewürzen, Pilzen, Obst- und Beerenfrüchten, Honig, alkoh. Getränken, Weinessig, Kaffee, Tee, Mate und Kakao (in den letzten außer Kaffeein und Theobromin). Durch Kochen mit W. kann sowohl aus Fleisch wie aus Gemüsen ungefähr die Hälfte der Purinbasen herausgezogen werden.

Von den pflanzlichen Nahrungs- u. Genußmitteln enthalten nach den alkaloidhaltigen Gemüse, und zwar Salat- und Spinatkräuter, dann Kohlarten, am meisten Purinbasen; die meisten Rüben und vor allem die Kartoffeln sind recht, auch Leguminosen ziemlich purinarm, noch ärmer die Cerealien, bei denen der Sitz des Purins in Aleuronschicht und Keim ist. Die geringsten Puringehalte finden sich

bei Ölsamen, Gewürzen und vor allem bei den Früchten u. den daraus bereiteten, auch gegorenen Getränken. Ebenso wenig, wie bei Einw. der Hefe, läßt sich durch die Tätigkeit des Essigpilzes eine Purinabspaltung feststellen. (Biochem. Ztschr. 88. 323—36. 3/7. [13/3.] Bern. Lab. des Schweiz. Gesundheitsamtes.) SPIEGEL.

A. Wöber, *Colorimetrische Bestimmung des Brucins im Gemenge mit Strychnin*. Zur Best. des Brucins in Ggw. von Strychnin läßt sich mit einigen Abänderungen die Salpetersäurerk. von DOWZARD zur colorimetrischen Best. des Brucins verwenden. Ein Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch von gleichen Volumina konz. HNO_3 (D. 1,4) u. 20%ig. H_2SO_4 wird als Reagens benutzt. Nach Ausführung der Rk. fügt man noch eine geringe Menge konz. Kaliumchloratlsg. hinzu. Die dabei auftretende rotgelbe Färbung nimmt in gleichartigen Lsgg. beim Stehen im vollkommenen Parallelismus an absoluter Intensität zu u. eignet sich gut zum Farbenvergleich. Es lassen sich noch 0,1 mg Brucin in 50 ccm Lsg. erkennen. In der Vergleichslsg. muß Strychnin zugegen sein, da dieses ziemlich unabhängig von der Konzentration die Rk. beeinflusst. (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 124. 18/6. [19/4.] K. K. Pflanzenschutzstation Wien.) JUNG.

H. Baljet, *Glucoside mit Digitaliswirkung. Eine neue Identitätsreaktion*. Beim Versetzen einer vorsichtig oxydierten Digitalinlsg. mit Pikrinsäure u. KOH erhielt Vf. eine schöne Rotfärbung. Die Farbenrk. zeigten auch Gitalin, Digitoxin, Anhydrogitalin und Strophanthin. Die Farbe in der wss. Lsg. entspricht der des isopurpursäuren K, welche HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. 110. 289) in Ggw. von HCN erhielt. Zur Ausführung dieser neuen Farbenrk. auf Glucoside mit Digitaliswrkg. haben sich folgende Lsgg. am besten bewährt: Lsg. I: 1,0 Pikrinsäure, 100,0 95%ig. A.; Lsg. II: 10,0 NaOH, 100,0 W. Die Technik ist verschieden, je nachdem es sich um qualitative oder Vergleichsrkk. handelt. 1. Qualitative Rk. Man vermischt gleiche Teile von I und II. Im Ggw. von Glucosid färben sich einige Tropfen der Lsg. hellorange bis dunkelrot, in Abhängigkeit von der Glucosidmenge. — 2. Vergleichsrkk. Man stellt eine Lsg. her aus 5 Tln. Lsg. I, 5 Tln. Lsg. II und 100 W. In eine Reihe Reagensgläser mit plattem Boden gießt man je 5 ccm Reagens und fügt die zu prüfende Substanz hinzu. Mit 1 mg Glucosid erhielt Vf. positive Rkk. bei Digitoxin, Gitalin, Strophanthin, K-Strophanthin; negativ war die Rk. bei Digitonin, Arbutin, Amygdalin, Condurangin. Bei Zimmer-temp. ist die Rk. nur für Glucoside mit Digitaliswrkg. positiv. Das Maximum der Reaktionsintensität wird bei den praktisch üblichen Verdünnungen (max. 1%) nicht sofort, sondern erst nach 20—30 Min. erreicht. Dann nimmt die Intensität der Färbung wieder ab. Empfindlichkeitsgrenze: Die Rk. ist positiv mit 0,00003 g Strophanthin kryst., 0,00005 g Digitoxin kryst., 0,0001 g Gitalin, amorph. — Positiv reagierten außer den Glucosiden noch Peptone und Aceton, und beim Erwärmen auch die Aldosen. Der Ausfall der positiven Rk. ist vielleicht an die Ggw. einer an C gebundenen CO-Gruppe gebunden. Die Rk. hat Vf. zur Lokalisation der Glucoside in Digitalis purpur. usw. angewandt. (Pharmaceutisch Weekblad 56. 457 bis 467. 20/4. Genf, Arnhem.) SCHÖNFELD.

B. Lauffmann, *Fehlerquellen bei der Untersuchung von Gerbmitteln und Gerbstoffauszügen*. Zusammenfassende Besprechung der Umstände, die die Ergebnisse der Unters. beeinflussen können, insbesondere der Probeziehung, der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials und des Hautpulvers und gewisser analytischer Maßregeln (vgl. Vf., Collegium 1917. 377; C. 1918. I. 1080). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 34. 135—42. 30/7. [31/5.]) RÜHLE.

Jenő Tausz, *Neue Methoden zur Bestimmung des Terpentinsöls und ihre Anwendung zur Erkennung seiner Verfälschung*. Terpentinsöl kann bestimmt werden durch Einw. von methylalkoh. Quecksilberacetat, und zwar 1. durch Titration der freiwerdenden S., 2. durch Messung des nicht in Rk. getretenen KW-stoffs, 3. durch Best. des verbrauchten Hg, 4. durch Best. des gebildeten H-Salzes, 5. durch Oxidation mit Mercuriacetat und Best. der abgespaltenen S. oder des gebildeten Mercurosalszes. (Chem.-Ztg. 42. 349—51. 20/7. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. Karlsruhe.)

JUNG.

L. Van Itallie und H. J. Lemkes, *Über Untersuchung von Styrax*. Die Best. der SZ. und VZ. hat nach Ansicht der Vf. nur bedingten Wert. Größere Sicherheit bietet die Best. des Zimtsäuregehaltes, welche wie folgt ausgeführt wird. 1 g Storax wird mit 20 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, das Gemisch sodann zur Trockne gedampft und der Rückstand in 25 ccm W. gel. Die wss. Lsg. wird mit 20 ccm Ä. ausgeschüttelt, der Ä. zweimal mit je 5 ccm W. geschüttelt u. die wss. Ausschüttlungen mit der wss. Lsg. in einem 1000-ccm Kolben vereinigt. Das Gemisch verd. man mit W. auf etwa 950 ccm, versetzt es mit 10 ccm verd. H_2SO_4 , füllt mit W. auf 1000 ccm auf und filtriert. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 10 ccm $KBrO_3$ -Lsg., 1 g KBr und 5 ccm H_2SO_4 , läßt das Gemisch 15 Min. stehen, gibt 1 g KJ hinzu und titriert nach 5 Stunden mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. Hiervon dürfen nicht mehr als 6,5 ccm verbraucht werden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KBrO_3$ -Lsg. = 7,4 mg Zimtsäure. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 56. 286 bis 287. 30/5. Ref. JERMSTAD.)

DÜSTERBEHN.

Walther Zimmermann, *Vergleichende Untersuchungen über Succus Liquiritiae*. Vf. hat durch eine vergleichende Unters. die für den Apothekenbetrieb geeigneten Verf. zur Best. des Glycyrrhizingehaltes, des in W. l. und des in A. unl. Anteiles im Succus Liquiritiae zu ermitteln versucht. Die bei diesen Unters. gemachten Erfahrungen führten zur Empfehlung der Arbeitsweise von GLÜCKSMANN für die Best. des Wasser- und Aschegehaltes, sowie des in W. l. und des in A. unl. Anteils u. der Arbeitsweise von HAFNER für die Best. des Glycyrrhizingehaltes. Der in W. unl. Anteil ist u. Mk. zu untersuchen. Es ist ein Wassergehalt von höchstens 17%, ein Aschegehalt von höchstens 11% zu gestatten. Der in W. unl. Anteil soll 25% nicht übersteigen, der Glycyrrhizingehalt nicht unter 10% betragen. — Es folgen die Ergebnisse der Unters. von 6 Succusproben des Handels. (Apoth.-Ztg. 33. 319—20. 27/7.; 323—24. 31/7. Illenau.)

DÜSTERBEHN.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1915*. Fortschrittsbericht. (Petroleum 11. 1109—14. 2/8. 1174—80. 13/8. 1237—43. 6/9. 1302—8. 20/9.; 12. 20—26. 4/10. 1916) SCHÖNFELD.

H. Braun, *Das Wesen der Weil-Felixschen Reaktion auf Fleckfieber*. Vf. ist der Ansicht, daß es sich bei der WEIL-FELIXschen Rk. um eine unter dem Einfluß der Fleckfieberinfektion erfolgten starken Vermehrung normaler, gegen besondere Proteusstämmen zufällig gerichteter Agglutinine handelt. (Berl. klin. Wchschr. 55. 637—39. 8/7. Aus d. hyg. Univ.-Inst. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

L. Berczeller, *Soll die Wassermannsche Reaktion mit aktivem oder inaktivem Patientenserum ausgeführt werden?* Die WASSERMANNsche Methode zeigt, wie auch die hier angeführten Untorss. dartun, keine qualitative Änderung des menschlichen Serums an, sondern nur quantitative Unterschiede, deren Feststellung bei der großen Zahl der voneinander abhängigen Variablen außerordentliche Schwierig-

keiten bietet. Deren Zahl ist bei den aktiven Methoden infolge der komplettierenden Wrkg. des Patientenserums noch größer, als bei den inaktiven, jene müssen daher schwankendere Ergebnisse liefern; auch ist bei ihnen der Prozentsatz unspezifischer Rkk. entschieden größer. Die ihnen nachgesagte größere Empfindlichkeit trifft nicht durchweg zu und muß mit Einbuße an Spezifität erkauft werden. Die inaktiven Sera haben neben dem fehlenden Komplement auch schwächere Hemmungskraft, als ohne Erhitzen; man kann diesem Mangel aber durch Verwendung von mehr Serum abhelfen, ohne daß die Spezifität leidet. Es spricht also alles für die Verwendung einer genügend empfindlichen inaktiven Methode, deren Kontrolle durch eine aktive allerdings durchaus zu empfehlen ist. Übereinstimmende Ergebnisse besitzen dann eine an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit. Kann bei mangelnder Übereinstimmung das Vorliegen eines Arbeitsfehlers ausgeschlossen werden, so ist positiver Befund bei der inaktiven Methode maßgebend, falls Lepra, Trypanose o. dgl. klinisch ausgeschlossen sind. Liefert dagegen die aktive Methode positives, die inaktive negatives Ergebnis, so muß der Ausfall als zweifelhaft bezeichnet werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 27. I. 305—25. 20/7. 1918. [2/12. 1917.] Wien. Bakteriolog. Lab. des K. u. K. Militär-sanitätskomitees.)

SPIEGEL.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Zur Chemie derluetischen Serumreaktionen*. Das von MEINICKE (vgl. Berl. klin. Wchschr. 55. 83; C. 1918. I. 482) angegebene Verf. zum Nachweis von Lues hat sich nach den Vff. gut bewährt. Über das Wesen derluetischen Serumveränderung gibt es jedoch, entgegen der Ansicht MEINICKES, keinen weiteren Aufschluß als die bisher bekannten Rkk., speziell als die WASSERMANNsche Rk.: daß nämlich im positiven Serum Eiweißteilchen vorhanden sind, die Extraktlipide besonders stark adsorbieren und dadurch größer disperse Komplexe bilden. Ein Beweis für eine besondere chemische Zus. der beteiligten Stoffe kann in der von MEINICKE angegebenen Rk. nicht gefunden werden. (Berl. klin. Wchschr. 55. 687—88. 22/7. Aus dem chem. Lab. d. med. Klinik u. aus d. Hyg. Inst. d. Univ. Zürich.)

BORINSKI.

Walter Levinthal, *Neue bakteriologische und serologische Untersuchungsmethoden bei Influenza*. Zur Züchtung des Influenzabacillus wird ein neuer Nährboden empfohlen, der folgendermaßen hergestellt wird: 100 oder 200 cem 2—3%ig. Nähragars verflüssigt und auf ca. 70° abgekühlt, werden im Erlenmeyerkolben tropfenweise mit Blut versetzt und gut gemischt. Man verwendet entweder frisches Kaninchenblut oder Menschenblut. Die Blutmenge darf in gewissen Grenzen schwanken. Vf. empfiehlt, ca. 5% zu verwenden. Das fl. Blut-Agargemisch wird auf dem Drahtnetz über der Flamme erhitzt, bis es unter dunkler Braunfärbung zu sieden beginnt. Dann wird es schnell von der Flamme abgesetzt u. das Aufkochen zweimal wiederholt. Hierbei ballt sich Serum und Hämoglobin in groben, braunschwarzen Gerinnseln zusammen, die meist rasch in dem klaren Agar zu Boden sinken. Man dekantiert oder filtriert steril durch dünnes Wattefilter oder Gaze u. kocht nochmals auf. Die Identifizierung der auf diesem Nährboden üppig wachsenden Kolonien kann durch ein agglutinierendes Serum, gewonnen durch Vorbehandlung von Kaninchen mit starken NaCl-Emulsionen lebender Bacillen, intravenös injiziert, erfolgen. Es gelang ferner, den Bakterienrasen zur Anstellung eines Influenza-Widal mit dem Blutserum von Patienten anzusetzen u. die Agglutination in den Verdünnungen 1:25—1:400 als spezifisch zu erweisen. — In derselben Weise wie für den Influenzabacillus hat sich der gekochte Blutagar in einem Fall von KOCH-WEEKSscher Konjunktivitis bewährt. (Berl. klin. Wchschr. 55. 712—13. 29/7.)

BORINSKI.

E. Friedberger und G. Joachimoglu, *Über Nachweis von Fleckfieberantigen im Organismus eines Fleckfieberkranken mittels der Thermopräcipitinreaktion.* Das seltene Gelingen der Züchtung des WEIL-FELIX'schen Bacillus aus dem Organismus Fleckfieberkranker ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß, ähnlich wie beim Typhus, beim Fleckfieber die Bakterien bereits im frühesten Stadium der Krankheit wieder aus dem Blute verschwinden. Es wurde darum versucht, die ASCOLISCHE Thermopräcipitinrk. zum Nachweis des Fleckfieberantigens zu benutzen. Dies ist in einem Fall einwandfrei gelungen. Verss., in Extrakten aus gekochtem Fleckfieberserum und Fleckfieberblut das Antigen nachzuweisen, führten, ebenso wie beim Urin, zu keinem Ergebnis. (Münch. med. Wchschr. 65. 807. 23/7. Ans dem Hygieneinst. d. Kgl. Univ. Greifswald.) BORINSKI.

Technische Chemie.

Aluminium, *ein neues Mittel gegen Kesselstein.* Es wird ein Anstrich mit Al-Farbe empfohlen. Die Farbe wird hergestellt, indem man Al-Pulver mit einer Lsg. von Harz in Terpentinöl zusammenreibt, so daß ein steifer Brei entsteht. Man trägt diesen in der Kälte auf u. läßt trocknen. (Glasindustrie 29. 98. 30/6.) RÜHLE.

Wilh. A. Dyes, *Nordamerikas Rüstungen und das fünfte Jahr des Krieges.* Bericht über die mit dem Kriege zusammenhängenden Maßnahmen der amerikanischen Technik. (Chem.-Ztg. 42. 377—79. 7/8.) JUNG.

Ludwig Kroeber, *Die Wichtigkeit der Brunnenhygiene für eine einwandfreie Trinkwasserversorgung.* Vf. legt dar, daß ohne genaue Kenntniss aller für die Brunnenhygiene einschlägigen Gesichtspunkte die richtige Bewertung der Analyseergebnisse kaum möglich ist. Analytiker und Wasserentnehmer müssen in einer Person vereinigt sein. Augenscheinahme ist mit der Unters. zu Hause auf eine Stufe zu stellen. Grundregel einer jeden Brunnenanlage muß sein, das Eindringen von Oberflächenwasser in die Brunnenkammer zur Unmöglichkeit zu machen. — Jeder Probeentnahme hat ein viertelstündiges Abpumpen des betreffenden Brunnens voranzugehen. Die stattgefundene Verunreinigung eines Brunnens mit Oberflächenwasser wird durch den Nachweis von Phosphorsäure sichergestellt. Die ständige Überwachung eines Brunnens läßt sich sehr einfach durch eine qualitative Chloridprobe durchführen. 10 ccm W. + 5 Tropfen HNO₃ + 5 Tropfen AgNO₃-Lsg. geben bei 1 mg NaCl im Liter eine kaum wahrnehmbare Rk., bei 2 mg NaCl eine eben wahrnehmbare Rk., bei 5 mg NaCl eine leichte Opalescenz, bei 10 mg NaCl eine sofort eintretende starke Opalescenz, bei 100 mg NaCl eine sofortige undurchsichtige Trübung. — Den Schluß der Abhandlung bilden Beispiele aus der Praxis (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 274—77. 10/5.; 287—90. 17/5. 1917. München.) DÜSTERB.

F. Hundeshagen, *Zur Enthärtung des Wassers.* Auf die von RODT (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 31. 67; C. 1918. I. 1085) erwähnte Notwendigkeit der Berücksichtigung der freien CO₂ bei der Berechnung des Zusatzes an Kalkmilch bei der Wasserreinigung hat der Vf. schon früher hingewiesen. Der Vf. hat eine Störung durch erheblichen Rückhalt von Ätzkalk in den Ndd. nicht beobachten können. (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 123—24. 18/6. [17/4.] Stuttgart.) JUNG.

De Chardonnet, *Behandlung der Waschwässer bei der Fabrikation der künstlichen Seide.* Das saure Gemisch der Waschwässer, das 1—1,5 kg freie S. im cbm enthält, muß vor dem Abfluß in die Kanalisation neutralisiert werden. Man führt

die sauren und alkal. Wässer in getrennten Leitungen in einen verdeckten Teich, wo sie sich teilweise neutralisieren, und von hier durch einen Überlauf in weitere, mit Ätzkalk beschickte verdeckte Teiche. Diese bedecken für 1000 kg Seide pro Tag 0,5 ha, und das W. verweilt 24 Stdn. in ihnen. Die Wassermenge ist ausreichend, um alle Salze in Lsg. zu halten; die durch Schwefel verursachte trübe Färbung kann durch Zugabe von Eisenabfällen beseitigt werden. Die Abwässer sind sehr fruchtbar und Tieren nicht schädlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 783—84. 13/5.)

RICHTER.

Fritz von Konek-Norwall, *Über Kaliumsalze aus Ungarn*. Durch Calcinieren des in Ungarn vorkommenden Alaunsteins läßt sich ein 14—15% auslaugbares, Kaliumsulfat enthaltendes Prod. gewinnen. Die Laugungsrückstände, reine Tonerde und Kieselsäure, kommen als Material für die Porzellanindustrie oder Aluminiumherst. in Betracht, während man beim Calcinieren H_2SO_4 als Nebenprod. gewinnen kann. (Chem.-Ztg. 42. 365—67. 31/7. Technol. u. agrikulturchem. Lab. d. Chem. Zentralversuchsstation Budapest.)

JUNG.

Walter von Escher, *Die Aufbereitung der Tonerde in der Aluminiumindustrie unter besonderer Berücksichtigung des Drehrohrofens*. Beschreibung der Verf. zur Aufbereitung der Tonerde für Aluminiumherst. (Chem.-Ztg. 42. 353—55. 24/7. u. 361—62. 27/7. Frankfurt a. M.)

JUNG.

Glas für Lötzwecke. Gepulvertes, reines Glas läßt sich mit Vorteil als Flußmittel an Stelle von Borax gebrauchen; es schützt die Lötstelle gleichzeitig gegen Verbrennen, da es infolge seiner geringen Wärmeleitungsfähigkeit isolierend wirkt. (Glasindustrie 29. 98. 30/6.)

RÜHLE.

O. Bechstein, *Zersetzungserscheinungen des Gußeisens*. Vf. berichtet zusammenfassend über die Arbeiten von KRÖHNKE (Metallurgie 7. 674; C. 1911. I. 46) und BAUER und WETZEL (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt 34. 11; C. 1917. I. 142). (Umschau 22. 315—17. 22/6.)

GROSCHUFF.

Otto Wawrzyniak, *Innere Vorgänge im Stahl bei Wärmebehandlung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der aus der metallographischen Forschung sich ergebenden Lehren für die Wärmebehandlung des Stahles (besonders Glühen, Härten und Anlassen). (Metallurgie 1918. 43—45. 25/2. 56—62. 10/3. 101—4. 25/4. 129 bis 131. 25/5. Dresden. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

W. A. Dyes, *Über Titan und Titanweiß*. Der Vf. weist auf die Bedeutung des Titans in der Metallurgie an der Hand amerikanischer Fabrikationsprozesse hin, macht auf die Verwendbarkeit des Eisentitanchlorids als Bleichmittel für Baumwolle, Seide u. Wolle aufmerksam u. beschreibt ein Verf. zur Herst. weißer Farbe durch Fälln von Titansäure mit organischen Substanzen. (Chem.-Ztg. 42. 356. 24/7.)

JUNG.

C. Richard Böhm, *Der Pyrophorismus der Ceritmetalle und ihrer Legierungen*. Die Eigenschaften und Zus. der pyrophoren Metalle werden besprochen. (Chem.-Ztg. 42. 283—84. 12/6.)

JUNG.

Witold Kasperowicz, *Das „elektrische“ Metallspritzverfahren nach Schoop*. Zum Schmelzen des Metalles beim Metallspritzverf. nach SCHOOP kann der elektrische Strom unter B. eines kleinen Lichtbogens zwischen zwei Drahtenden oder

zwischen einem Drahtende u. einem Kontaktkörper benutzt werden. (Chem.-Ztg. 42. 278. 8/6.) JUNG.

Über die Metallisierung von Glas- und Keramikwaren. Kurze Beschreibung der Technik des Auftragens eines stromleitenden Metallbelags zum Zwecke des Auftragens weiterer Metallidd. zu Dekorationszwecken. (Glasindustrie 29. 105. 14/7.) RÜHLE.

O. Bechstein, *Über das Metallspritzverfahren von Schoop und seine Bedeutung für die chemische Apparatur.* Beschreibung der neuesten Technik des Verf. an Hand mehrerer Abbildungen. An Stelle von fl. Metall wird jetzt feines Metallpulver durch hoch erhitze Gase auf die mit dem Metall zu überziehende Fläche aufgeschleudert. Man ist heute imstande, mit diesem Verf. in jeder Weise einwandfreie Überzüge von Sn, Zn, Pb, Cu, Messing, Al, Ni und Stahl herzustellen, die eine große Härte u. Dichte besitzen und durch nachfolgendes Hämmern noch weiter verdichtet u. damit auch gegen chemische Einww. widerstandsfähiger gemacht werden können. (Chem. Apparatur 5. 97—99. 10/7. 105—6. 25/7.) RÜHLE.

Milchzuckergewinnung. (Aus einem Etappenberichte.) Die Darst. aus Molken geschieht nach völliger Abscheidung des noch vorhandenen Eiweißes durch Eindampfen im offenen Gefäße, ohne daß Caramelisieren eintritt, bis zur Sirupkonsistenz, Krystallisation, Ausschleudern und Trocknen des Milchzuckers. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 47. 149—52. 1/7.) RÜHLE.

G. Foth, *Liegt es im volkswirtschaftlichen Interesse, Spiritus aus Calciumcarbid anstatt aus Kartoffeln herzustellen?* (Vgl. S. 231.) Vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus ist es unverantwortlich, Calciumcarbid unmittelbar auf Spiritus zu verarbeiten; richtiger ist es, das Calciumcarbid in ein Düngemittel zu verwandeln u. dieses der Landwirtschaft zuzuführen. (Chem. techn. Wehschr. 2. 131—32. 10/6.) RAMMSTEDT.

A. Juckenack, *Erwiderung auf die vorstehende Abhandlung.* Je mehr Spiritus auf chemischem Wege aus Carbid hergestellt wird, und je mehr es gelingt, den Ertrag an Speise und Futterkartoffeln zu erhöhen, in umso größerem Umfang wird deutscher Boden für die Erzeugung anderer Nahrungs- und Futtermittel frei. (Chem. techn. Wehschr. 2. 132—33. 10/6.) RAMMSTEDT.

Otto Reinke, *Verarbeitung von Mummetrub.* Die stark gerösteten Eiweißkörper des bei der Filtration von Mumme zurückbleibenden Trubs sind schwer aufschließbar. Man verarbeitet ihn am besten durch Aussüßen auf weitere Mengen löslicher Mumme, während der unlösliche Rest durch Trocknen und Rösten als Kaffeersatz verwertet werden kann. (Chem.-Ztg. 42. 367. 31/7.) JUNG.

F. Schönfeld und Chr. Goslich, *Die Hefen aus den leichten Bieren und ihre Triebkraft.* Die außerordentlich viel höhere Triebkraft der in 6- und auch in 3%igen Würzen gezogenen Hefen im Vergleich zu der bei untergärigen und obergärigen Brauereihefen bisher bekannten führen Vff. auf den Lebenszustand der Hefen zurück. Bekanntlich nimmt die Gärkraft der Hefen bei der Sprossung zu. Auch die Maltospalchkraft wächst mit dem Übergang aus dem Ruhestand in den Sproßzustand und erreicht den Höhepunkt mit dem Abschluß der Vermehrung, also mit dem Höchststand der Kräusen. Den jungen Zellen kommt die größere Kraft zu, sowohl die Maltose zu spalten, als den Zucker zu vergären. Die Hefe ist in den leichten Würzen noch nicht so ausgereift, wenn das Bier zum Schlauchen

kommt, als in schwereren Würzen, zumal die leichteren Biere früher geschlaucht werden müssen, wenn sie eine ausreichende Nachgärung durchmachen sollen. Im Sinne der Praxis kann man diese Hefen als ausgereift ansprechen, der Triebkraftentwicklung nach kann man aber den Reifezustand nicht als vollständigen bezeichnen.

Trotz der gegenüber den Friedenswürzen auf die Hälfte, bezw. auf ein Viertel herabgesetzten Stickstoffmenge in der Würze waren die Hefen keineswegs mangelhaft, sondern durchaus normal ernährt; bei 6 von 14 untersuchten Stellhefen wurde sogar ein überernährter Zustand festgestellt.

Ferner beobachteten Vf., daß in 1,5%igen Würzen gewachsene Hefe, die längere Zeit unter Bier gehalten wurde, Abschwächung der Gär- und Maltosepalkkraft erleidet, was Vf. außer auf die nicht zu umgehende lange Einw. des Bieres während der Gärung auf dem Lagerfaß, auf den Mangel an Stickstoffsubstanz und Zucker in der Würze zurückführen. (Wehschr. f. Brauerei 35. 201—3. 3/8.)

RAMMSTEDT.

F. Schönfeld und H. Krumhaar, *Die Ernährung der Hefen in leichten Bieren*. Die Gärung schwacher Biere schafft in bezug auf die Ernährung der Hefe eigenartige Verhältnisse in mannigfacher Hinsicht. Eine mangelhafte Ernährung mit Stickstoff und Mineralbestandteilen ist nicht die notwendige Folge, sie wird es nur dann sein, wenn der Verbrauch der Hefe ein größerer ist als die Aufnahme. Der Verbrauch ist aber gering, weil die Hefe nicht zur Vermehrung angespornt und im Bottich nicht durch die Kohlensäure herumgejagt wird, sondern weil sie sich, kaum in die Würze gebracht, bald wieder setzt u. in den Zustand der Beharrung und Ruhe kommt. Andererseits ermöglicht die Verwendung dünner Würzen, und zwar nicht im Ausnahmefalle, die sichere Fortpflanzung gesunder, normal ernährte Nachzucht u. führt vielfach sogar zu überernährter Nachkommenschaft, der durch geeignete Behandlung der überernährte Zustand wieder entzogen werden kann. Wenn in dünnen Würzen die Gewinnung von ausreichenden Mengen Saathefe vielfach nicht möglich ist, so liegt das an dem Nährstoff-, namentlich aber auch an Zuckermangel; das ist die Entartung, nicht aber kann von solcher in bezug auf die Ernährung die Rede sein. (Wehschr. f. Brauerei 35. 213—14. 17/8.)

RAMMSTEDT.

Otto Reinke, *Die Veränderung alkoholischer Getränke bei sehr langem Lagern*. Der Inhalt einer im Gemäuer eines Weinkellers gefundenen Flasche und einer vor etwa 5—8 Jahren entkorkten Sektflasche erwies sich durch Schimmelpilz zerstört. Chem.-Ztg. 42. 315. 29/6. Braunschweig.)

JUNG.

Wh., *Obstessigerzeugung*. Anleitung zur Herst. von Obstessig aus frischem Abfallobst und Obstrestern nach dem Merkblatt über Obstessigerzeugung des n.-ö. Landesauschusses. (Pharm. Post 51. 513. 7/8.)

DÜSTERBEHN.

J.-P. Treub, *Die Verseifung der Fette*. Vf. hat seine früheren Unterss. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., Proceedings 20. Nr. 1. 35 bis 63. Nr. 3. 343—57; C. 1918. I. 1210) nach der theoretischen u. mathematischen Seite hin vervollständigt. Eine Diskussion der Geschwindigkeitsgleichungen für die homogene Fettverseifung in Lsgg. führt zu folgendem Ergebnis: Wenn die drei Estergruppen des Triglycerides äquivalent sind, so ist bei einer stufenweisen Verseifung die Konzentration des entstandenen Glycerins S gleich der dritten Potenz Z^3 der Konzentration der freien Fettsäure Z , während bei der direkten Verseifung freies Glycerin und freie Fettsäure stets gleich sein müssen. Sind die Estergruppen einander nicht äquivalent, dann ist im ersten Falle $S < Z^3$. Dieselben Ergebnisse erhält man bei der Veresterung äquivalenter Mengen von Glycerin und

Fettsäure in Lg. Diese Beziehungen konnten bei der *Verseifung zu Trilaurin* in konz. H_2SO_4 bestätigt werden. Jedoch deuten die Verss. auf einen kleinen Unterschied zwischen den primären und sekundären Estergruppen des Trilaurins hin. Trilaurin wird also stufenweise verseift. Bei der Veresterung äquivalenter Glycerin- und Laurinsäuremenge konnte indessen die Beziehung $S = Z^3$ nicht beobachtet werden, was wohl auf die Wrkg. der zweibasischen Schwefelsäure zurückzuführen ist.

Im zweiten Teile der Abhandlung wird die Fettverseifung von Emulsionen dargelegt, inhaltlich identisch mit der oben erwähnten Veröffentlichung. (Journ. de Chim. physique 16. 107—74. 31/7. 1918. [19/12. 1917.] Lab. d. Kgl. Stearinkerzenfabrik „Gouda“.) MEYER.

Robert Bürstenbinder, *Sauerstofffraß in Wäsche*. Bei seinen Verss. über die vernichtende Wrkg. der *Sauerstoffwaschmittel* hat HEERMANN (vgl. Mitt. K. Materialprüfs.-Amt 35. 277; C. 1918. I. 1097) zu starke Konzentration der Sauerstoffwaschlauge angewandt. (Chem.-Ztg. 42. 159. 30/3. [4/3.] Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

P. Heermann, *Sauerstofffraß in Wäsche*. Entgegnung auf die Einwendungen BÜRSTENBINDERS (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 42. 159. 30/3. [18/3.] Berlin.) JUNG.

Robert Bürstenbinder, *Sauerstofffraß in Wäsche*. Erwiderung auf die Ausführungen HEERMANN'S (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 42. 284. 12/6. [8/4.] Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

Johannes Kunze, *Sauerstofffraß in Wäsche*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. konnte eine Schädigung von Baumwolle und Wolle durch Behandlung mit Perboratlsagg. nicht feststellen. (Chem.-Ztg. 42. 284. 12/6. [13/4.] Außig.) JUNG.

Heermann, *Sauerstofffraß in Wäsche*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung auf die Einwendungen BÜRSTENBINDERS, KUNZES und HENKELS. (Chem.-Ztg. 42. 284. 12/6. [1/6.] Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

Schulz, *Ein glycerinloses Entwicklungsverfahren zur Herstellung photomechanischer Druckformen*. Bei dem *photomechanischen Verf. zur Herst. von Druckformen* kann die lösende Wrkg. des Entwicklers ebenso durch Mineralsäuren wie durch organische SS. erzielt werden. Als Verdünnungsmittel kann das Glycerin durch *gesättigte Chlormagnesiumlsg.* oder durch *ein- oder mehrwertige Alkohole* ersetzt werden. Zum Anreiben der Farbe sind ölnl. Stoffe, z. B. Spiritus und *gesättigte Chlormagnesiumlsg.* am zweckmäßigsten. (Chem.-Ztg. 42. 277—78. 8/6. Eisenbahn-Versuchsanstalt.) JUNG.

W. Dahse, *Über die Veredelung des Kienöls*. Eine im Zusammenhang betrachtete Zusammenstellung von Arbeitsmethoden, die gesetzlichen Schutz gefunden haben. (Dtsh. Parfümerieztg. 4. 100—2. 30/6.) RAMMSTEDT.

Georg Fries, *Kriegspeche und deren Rohmaterialien*. Die Fabrikate mit bituminösem Charakter, die meist unter dem Namen Montanpeche gehandelt werden, haben eine sehr hohe Viscosität und eignen sich deshalb für Pechzwecke im Branereibetriebe nicht. Für Einspritzapparate sind selbst jene mit etwas günstigerer Viscosität unbrauchbar. Diejenigen, die sehr weich sind, und deren Schicht nach dem Pichen weich und klebrig bleibt, können zum Pichen von Transportfässern keine Verwendung finden, da die Befürchtung naheliegt, daß die Pechschicht bei Transportfässern, die leer in der Sonne liegen bleiben, zusammensintert und auf-

geraut wird. Zum Pichen von Lagerfässern würden sich solche Fabrikate auch nur in beschränktem Umfange eignen. Ein Verschneiden von Pech mit bituminösen Stoffen ist nicht ratsam, da diese schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit sich wieder ausscheiden.

Regenerierte Pech, das sind Auslaufpeche, die durch Dest. und nachherige Zugabe von Neupech und einer Regenerierungsmasse wieder gebrauchsfähig gemacht werden, und deren Viscosität zwischen 2 und 2,3 schwankt, sind ein vollkommener Ersatz für die früher gebräuchlichen Kolophoniumharzölpeche. Ein sehr gutes Regenerierungsmaterial, Weichpech genannt, bringt die Pechsiederei Schwandorf von GEORG ROSSBACH in den Handel. Ein weiteres gutes Zusatzmaterial ist das Pechdampfcondensat. Vf. hat auch zwei synthetische Harze untersucht, die sich aber im jetzigen Zustande für Pichzwecke nicht eignen, jedoch glaubt er, daß diese Produkte durch Fabrikationsverbesserung Bedeutung gewinnen können. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 41. 203—7. 10/8. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

RAMMSTEDT.

M. Le Blanc, *Demonstration von Gegenständen aus Gummi nach neuem Regenerationsverfahren*. Das neue Verf. unterscheidet sich von den sonst in der Technik gebräuchlichen unter anderem dadurch, daß das Regenerat leicht in Form einer feinen Emulsion, bezw. kolloiden Lsg. erhalten werden kann. Das feste Regenerat wird *Agatit* genannt u. eignet sich zur Darst. von Dichtungspackungen, näh- und nagelbaren Schuhsohlen, Operationshandschuhen, Saugern, Schlauchstücken usw. (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 221—22. 1/8. Vortrag auf der 24. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft am 8.—10/4. in Berlin. Leipzig.)

MEYER.

W. Falta, *Über das Vorkommen von gebundenem Chlor in den Körperflüssigkeiten und seine Bedeutung für die Faserstoffgerinnung*. Aus den mitgetheilten Unterss. geht hervor, daß sich im Plasma ein Teil des Chlors in gebundener Form vorfindet, und daß diese Bindung bei der Gerinnung gel. wird. Bei der fraktionierten Fällung des Blutplasmas mit Ammoniumsulfat oder Natriumsulfat ist das gebundene Chlor ausschließlich in der Fibrinogenfraktion zu finden. Das gebundene Chlor ist nicht diffusibel. Wahrscheinlich liegt es in Form einer Fibrinogen-Neutralsalzverb. vor. Die Menge des gebundenen Chlors in den gerinnenden Körperfl. ist von der alimentären Zufuhr von NaCl in hohem Grade unabhängig. Das Fibrinogen kreist im Blute nicht als solches, sondern als eine Fibrinogenchlor-, bezw. Fibrinogenchloridverb. Der Gerinnungsvorgang besteht nicht nur in einer Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin, sondern auch in der dieser Umwandlung vorausgehenden Aufspaltung der Fibrinogenchlorverb. (Wien. klin. Wchschr. 31. 773—75. 11/7. Aus d. III. med. Abteil. und dem chem. Lab. des K. K. Kaiserin ELISABETH-Spitals in Wien.)

BORNSKI.

Karen Bramson, *Die Fabrikation von Papiermassen usw. aus welken Blättern*. Da Frankreich infolge Holz mangels nach dem Kriege von der Einfuhr deutscher Papiermasse abhängig sein würde, ist die Auffindung von Ersatzstoffen von Wichtigkeit. Als solcher wird welches Laub vorgeschlagen. Das Verf. ist einfach und billig. Die Blätter werden in möglichst nahe an großen Wäldern gelegenen Fabriken zermalmt und in Rippen und Staub getrennt. Die Rippen brauchen nur ausgelaut, gewaschen und gebleicht zu werden. Der Staub kann als Brennmaterial verwandt oder trocken destilliert werden und liefert dann neben einer ziemlich reinen Kohle von gutem Heizwert einen Teer von den Eigenschaften des sogen. Norwegers, Aceton und Holzessig. Schließlich kann der Staub auch verfüttert werden. 1000 kg Blätter liefern 250 kg Papiermasse, 200 kg Kohle (bezw.

500 kg Futter), 30 kg Teer, 1 kg Holzessig, 600 g Aceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 853—54. 27/5.) RICHTER.

Brennstofffragen im Auslande. Besprechung des Brennstoffproblems an der Hand englischer und amerikanischer Veröffentlichungen. (Chem.-Ztg. 42. 281 bis 283. 12/6.) JUNG.

C. Galaine und C. Houlbert, Über Verkohlung und Destillation von Torf, Sägemehl, Hauskehricht und anderen leichten organischen Produkten. Die Verkohlung und Dest. von Torf erfolgt am besten in großen rotierenden Zylindern, die eine leichte Übertragung der Wärme von der Peripherie zum Zentrum gestatten. Sechs solcher Retorten werden in kontinuierlichem Betrieb durch einen halbkreisförmigen Ofen bewegt, derart, daß immer je drei innerhalb und drei außerhalb des Ofens sind, und Entleerung, bzw. Beschickung leicht vonstatten geht. Die Gase entweichen durch hohle Achsen in ein Sammelgefäß. Die Verkohlung erfolgt in sehr kurzer Zeit und bei niedriger Temp. Die beschriebene Anordnung kann auch zur Verkohlung und Dest. von Holz, Braunkohle, Sägemehl und allen mehr oder minder feuchten, organischen Abfällen, namentlich von Hauskehricht, dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 854—55. 27/5.) RICHTER.

E. Kolbe, Ergebnisse der Untersuchung von Abfallsäuren von der Petroleum- und Paraffinraffination. Die Unterss. erstreckten sich auf die Best. des Gehaltes der Abfallsäuren an harzigen Substanzen, an öligen Bestandteilen und an H_2SO_4 . Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Petroleum 12. 173—78. 15/11. 1916.) SCHÖNFELD.

Roman Zaloziecki, Die Aufgaben und Aussichten der galizischen Petroleumindustrie im und nach dem Kriege. (Petroleum 12. 293—99. 20/12. 1916.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson, Der chemische Aufbau der Kunstasphalte. Auf Grund eingehender Unterss. wurde festgestellt, daß Erdöldestillationsrückstände von allen Ersatzstoffen des Naturalphalts diesem am nächsten kommen, sowohl in der Verwendbarkeit wie in der Zus. Sie enthalten KW-stoffe, S-Verbb., Erdölharze, Asphalte und Asphaltogensäureanhydride, jedoch in anderem Mischungsverhältnis als Naturasphalt; freie Asphaltogensäuren fehlen fast ganz. Aus Säureharzen gewonnene Erdölaspalte weisen als charakteristischen Bestandteil durch HCl spaltbare H_2SO_4 -Verbb. auf. Braunkohlenteerpeche enthalten im Gegensatz zu Natur- und Erdölaspalten Phenole. Säureharzpeche lassen sich von Ölrückstandspechen durch Ggw. von H_2SO_4 -Verbb., also in gleicher Weise wie die entsprechenden Prodd. der Erdölverarbeitung, unterscheiden. Fettdestillationsrückstände sind durch ihren ständigen Gehalt an Fettresten charakterisiert. Einzelbestandteile sind freie Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Lactone u. sonstige Anhydride, Kohlenwasserstoffverbb., Asphaltstoffe, Ketone, geringe Mengen von Neutralfett, S-Verbb. und Kupferseifen. Diese Bestandteile sind, je nach Gewinnungsart der Rückstände, in stark wechselnden Verhältnissen gemischt. Steinkohlenteer u. -pech bestehen aus unl., kohligen Stoffen einerseits, aus l. Teerbitumen andererseits. Die kohligen Stoffe sind ein Gemisch von elementarem C mit Kohlenstaub oder der Kohle ähnlichen Harzen. Im Teerbitumen sind neben Phenolen, Basen und KW-stoffen drei verschiedene Teerharze enthalten, benzollösliches, chloroformlösliches u. pyridinlösliches. Diese Harze sind als hochmolekulare aromatische Verbb. gekennzeichnet, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff in Brückenbindung enthalten. Das benzol-lösliche Harz geht unter O-Aufnahme aus der Luft in die beiden anderen Harze

über. Auf diesem Verhalten beruht zum erheblichen Teil das Eintrocknungsvermögen und die Verharzungsfähigkeit des Steinkohlenteers. (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 113—15. 11/6. und 119—23. 18/6.)
JUNG.

A. Matthesius, *Praktische Versuche mit Dr. Röhm's Ara-Aescher*. Das Verf. wird zu allgemeiner Anwendung empfohlen. Die abfallenden Haare sind zu allen Zwecken, für die sie in Betracht kommen, anwendbar, und das abfallende Leimleder kann zu den feinsten Leimledersorten verarbeitet werden. (Lederindustrie 10. 57—58. 1/8.)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 307545 vom 24/5. 1916. [31/8. 1918].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 5/5. 1916 ist beansprucht.)
Sigmund Fränkel und **Joseph Fischl**, Wien, *Verfahren zur Beschleunigung der Gärung*, gekennzeichnet durch den Zusatz eines alkoholischen Auszuges aus Keim-(Embryo)-Teilen von Pflanzensamen, sowie der bei der Verarbeitung von Samen und Früchten sich ergebenden keimhaltigen Prodd. aus niedrigen Pilzen, vorzugsweise Hefe, oder aus embryonalen, tierischen Organen, wie z. B. Dottern von Vogeleiern. Man kann auch einen alkoholischen Auszug von Trockenhefe verwenden.

Kl. 12i. Nr. 307525 vom 23/1. 1917. [29/8. 1918].

Chemische Fabrik Goldschmieden H. Bergius & Co., Goldschmieden bei Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Kryolith* aus Natriumbisulfat, Kieselsäure u. Calciumfluorid mit Zwischenbildung von Natriumfluorid aus hierbei entstandenem Natriumsilicofluorid durch Umsetzung mit Soda u. W. und Fällung der Natriumfluoridlsg. mit Natriumaluminat, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Zers. von Flußspat u. Kieselsäure mit Natriumbisulfat entstehende Gas auf festes krystallwasserhaltiges Natriumsulfat behufs Adsorption einwirken läßt und das dabei entstandene Natriumsilicofluorid nach seiner Trennung von der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure oder dem Bisulfat durch Verschmelzen mit Krystallsoda in deren Krystallwasser im Mengenverhältnis von 1 Mol. Silicofluorid und 4 Mol. Krystallsoda zu Natriumfluorid, Natriumbicarbonat und fester Kieselsäure umsetzt, worauf die sich mit W. ergebende Lsg. nach der Entfernung der Kieselsäure mit Aluminat gefällt wird.

Kl. 12n. Nr. 307518 vom 26/8. 1913. [31/8. 1918].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron und **Nathan Grünstein**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Regenerierung von Quecksilberverbindungen aus dem bei katalytischen Prozessen entstehenden Quecksilberschlamm*. Es wird dieser bis zur Verkohlung der beigemischten organischen Substanzen erhitzt, und dann das metallisch abgeschiedene Quecksilber in üblicher Weise in die geeigneten Quecksilberverb. übergeführt. Beim Erhitzen zerfällt der z. B. bei der Darst. von Acetaldehyd aus Acetylen erhaltene Schlamm in Kohle u. metallisches Quecksilber, außerdem werden hierbei die noch vorhandenen organischen Quecksilberverb. zu metallischem Quecksilber reduziert.

Kl. 12n. Nr. 307565 vom 20/1. 1915. [7/9. 1918].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 24/1. 1914 ist beansprucht.)
Metals Research Company, New York, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung*

von Cuprosulfid aus Erzen u. dgl., wobei das Kupfer durch ein geeignetes Lösungsmittel aus den Erzen ausgelaugt und unter Wiedergewinnung des Lösungsmittels durch Schwefelwasserstoff als Cuprisulfid aus der Lsg. ausgefällt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cuprisulfid mittels festen oder fl. Kohlenwasserstoffs zu Cuprosulfid reduziert unter vorheriger Zugabe von Schwefel in solcher Menge, daß bei der Rk. gleich viel Schwefelwasserstoff entsteht, wie zum Ausfällen des Kupfers benötigt worden war, und wobei dieser Schwefelwasserstoff zu neuen Fällungen benutzt wird.

Kl. 12o. Nr. 307580 vom 22/6. 1913. [3/9. 1918].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Hydrogenisation oder Dehydrogenisation von Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe von Katalysatoren*. Man kann die Überführung von organ. Verbb. und der Oxyde des Kohlenstoffs durch Behandlung mit Wasserstoff in Ggw. von Katalysatoren in wasserstoffhaltige oder wasserstoffreichere Verbb. bei verhältnismäßig sehr niedrigen Temp. ausführen, wenn man Kontaktmassen verwendet, die neben dem katalysierenden Metall — wobei die Metalle der Platin-Palladiumgruppe ausgenommen werden — Sauerstoffverbb. der Erdmetalle einschließlich der seltenen Erden (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 633), sowie des Berylliums und Magnesiums enthalten. Es genügt hierbei nicht, die Stoffe — beispielsweise Nickel und Tonerde — nebeneinander in den Kontaktraum einzuführen, sondern es ist zur Erreichung einer guten Aktivierung eine innige Mischung erforderlich. Eine solche wird z. B. durch gemeinsame Fällung der betreffenden Hydroxyde, Oxyde, Carbonate usw. aus gemischten Salzlsgg. oder durch Erhitzen von geschmolzenen Salzmischungen, ferner auch, obgleich nicht durchweg mit gleicher Sicherheit und Wirksamkeit, durch mechanische Operationen, wie feinstes Verreiben, Zusammenkneten in feuchtem Zustande, Pressen und dergl., erreicht; gegebenenfalls wird nachträglich erhitzt und reduziert. Besonders vorteilhaft ist es für die Herst. einer stark aktiven Kontaktmasse, zum mindesten das katalysierende Metall aus kohlenstoffhaltigen Salzen, bezw. Salzmischungen, also aus Carbonaten, Formiaten usw. herzustellen. Die Wrkg. der verwendeten Katalysatormischungen wird ferner vielfach noch erhöht, wenn man ihnen oder den zu ihrer Herst. dienenden Stoffen Alkalimetallverbb., z. B. Ätznatron, sei es auch nur in Spuren, zufügt. Zuweilen kann es auch vorteilhaft sein, weitere Stoffe anorganischer oder organischer Natur als Träger oder Bindemittel oder zur Erhöhung der Porosität der Kontaktmassen usw. zuzumischen, wobei aber die Einführung von jeweils als Kontaktgifte wirkenden Stoffen, wie Chlor, Schwefel, Phosphor, Arsen und dergl. am besten ganz vermieden wird. Wo eine Reduktion zu Metall vor dem Gebrauch zu erfolgen hat, führt man dieselbe zweckmäßig bei möglichst niedriger Temp. mit reinem Wasserstoff oder anderen passenden Mitteln aus. Es wird insbesondere die katalytische Wrkg. von Nickel, Eisen u. Kobalt gesteigert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Katalysatoren zur Überführung von Kohlenoxyd in Methan, zur Hydrogenisierung von Fischtran u. anderen Ölen, wie Sojabohnenöl u. Leinöl, sowie zur Reduktion von Nitrobenzol.

Kl. 12o. Nr. 307550 vom 29/5. 1914. [3/9. 1918].

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Verfahren zur Entfernung von Ameisensäure und anderen Verunreinigungen aus Essigsäure*. Es wird die Essigsäure aus einem Gemisch von Essigsäure, konz. Schwefelsäure und W., vorzugsweise einem solchen aus etwa gleichen Teilen Essigsäure und etwa 70%ig. Schwefelsäure herausdestilliert bei Temperaturen, welche oberhalb der Zersetzungstemperatur der Ameisensäure, aber unterhalb der Zersetzungstemperatur

der Essigsäure liegen, vorzugsweise solchen, welche den Kp. der abdestillierenden Essigsäure nicht wesentlich übersteigen. Um die erforderliche Temp. einzuhalten, verfährt man vorteilhaft so, daß man während der Dest. der Säuremischung so viel Essigsäure zuführt, als abdestilliert, oder aber unter Anwendung von Vakuum arbeitet.

Kl. 12q. Nr. 307284 vom 26/10. 1915. [7/8. 1918].

(Zus.-Pat. zu Nr. 296941; C. 1917. I. 717.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 4-Sulfo-1-aminobenzol-2-carbonsäure, darin bestehend, daß man als Lösungsmittel Schwefelsäuremonohydrat verwendet. Die Einw. des Schwefelsäurechlorhydrins auf Anthranilsäure, zweckmäßig im molekularen Verhältnis, erfolgt hierbei unter Bedingungen, bei denen das Schwefelsäuremonohydrat nahezu garnicht sulfierend einwirkt. Es wird zuerst langsam auf 90—100° erwärmt und nach Aufhören der Salzsäureentw. auf 130—140° erhitzt.

Kl. 12q. Nr. 307858 vom 12/12. 1916. [6/9. 1918].

Bernhard Stuber, Freiburg i. Br., Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Cystins und seiner Derivate aus den bekannten unl. oder wl. Verbb. des Cystins u. seiner Derivate mit Quecksilber, Quecksilberchlorid und Silber, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in W. unl. oder wl. Verbb. in Kochsalzlg. oder in Lsgg. von Natriumbromid, Natriumrhodanat, Lithiumchlorid löst, die erhaltenen Lsgg. mit Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol oder Äther im Überschuß versetzt und den entstandenen Nd. abfiltriert u. im Vakuum trocknet. Man erhält so komplexe Salze mit amphoterer Rk., die therapeutisch verwendet werden sollen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Cystinquecksilber-Natriumchlorid (gelbes Pulver; Lsg. in W. braun); Cystinquecksilber-Natriumbromid (braunes Pulver; Lsg. in W. braun), Cystinquecksilber-Lithiumchlorid (gelblichweißes Pulver), Cystinquecksilber-Natriumrhodanat (gelbbraunes Pulver; Lsg. in W. gelb), Cystinsilber-Natriumchlorid (braunes Pulver), Cystinquecksilberchlorid-Natriumchlorid (weißes Pulver) und von Cystinquecksilberchlorid-Natriumbromid (braunes Pulver).

Kl. 16. Nr. 307244 vom 16/5. 1917. [7/8. 1918].

Paul Kessler, Kleefeld, Düngemittel, gekennzeichnet durch die Verwendung von Mischungen von gebranntem Kalk mit von bei hohen Temp. verlaufenden Umsetzungen herrührenden, fein verteilten Kohlenstoff enthaltenden Kalkschlämmen. Der Kohlenstoff des bei der Behandlung von Kalkstickstoff mit Wasserstoff in Teigform zurückbleibenden Gemisches von Calciumcarbonat mit fein verteilter Kohle wird im Acker leicht oxydiert.

Kl. 23r. Nr. 307400 vom 16/12. 1917. [21/8. 1918].

C. E. Rost & Co., Dresden, Abschneidvorrichtung für Seifenstrangstücke. Das Schneidwerkzeug wird so lange festgehalten, bis die durch die Prägung bestimmte Schnittfläche genau bis in die Bahn des Schneidwerkzeuges vorgeschritten ist.

Kl. 26a. Nr. 307267 vom 19/2. 1916. [10/8. 1918].

Chamottefabrik Thonberg Aktiengesellschaft, Thonberg b. Kamenz, Sachsen, Ofen zur Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten oder Kammern für schichtweisen Betrieb, dadurch gekennzeichnet, daß der im Feuer stehende Retortenteil mit einer zur Aufnahme des gesamten Retorteninhalts ausreichenden, in das Ofenmauerwerk eingebauten Verlängerung versehen ist, in welcher der entgaste Koks sich abkühlt u. seine Wärme an die im Mauerwerk vorgesehenen Zuführungskanäle

für die frische Verbrennungsluft abgibt, und aus der er nach erfolgter Abkühlung von einer sich an die Verlängerung anschließenden und von einem gasdichten Gehäuse umgebenen drehbaren Koksentnahmetrommel mit einem oder mehreren Aufnahmegefäßen aufgenommen und in den Sammelbehälter entleert wird.

Kl. 28 a. Nr. 307582 vom 27/2. 1914. [7/9. 1918].

Engelhard Wagner, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder* aus Eiweißkörpern, bezw. eiweißähnlichen Körpern, wie Bakterienhäute, Hefe, Eiweiß, Albumin, Gemische dieser Stoffe u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß diese Körper vor oder nach der Gerbung mit Formalin oder vegetabilischem Gerbstoff beliebiger Herkunft, gegebenenfalls unter Zusatz von Formalin, mit mineralischen Gerblagg oberflächlich gehärtet werden.

Kl. 29 b. Nr. 307811 vom 20/6. 1913. [7/9. 1918].

H. Lange und G. Walther, Orefeld, *Verfahren zur Fällung von Viscose behufs Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden*. Sehr gute Ausfällung der Viscose läßt sich bewerkstelligen durch Salze der Oxymethylester der schwefligen S. und sonstige Aldehydbisulfite, sowie Reduktionsprodd. der Aldehydbisulfite, wie Sulfoxylate, ferner durch die ähnlich zusammengesetzten Ketonbisulfite und auch durch Kondensationsprodd. zwischen Phenolen oder Naphtholen einerseits und Aldehyden u. Sulfiten andererseits. Der Faden fällt homogen, geschmeidig, dehnbar und durchsichtig aus. Zusätze von anorganischen u. organischen Salzen, wie Glaubersalz oder Natriumacetat und ähnlich wirkende Salze, sowie Zuckerarten können den Bädern beigelegt werden.

Kl. 31 c. Nr. 307274 vom 11/10. 1917. [7/8. 1918].

Hans Rolle, Gleiwitz, *Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisenguß (Temperguß)*. Die B. des umwandelbaren Kohlenstoffs im Gußstück wird nicht lediglich durch die innere chemische Wrkg., sondern durch äußere physikalische Beeinflussungen hervorgerufen. Dies geschieht insbesondere durch Anwendung von Gußformen aus Metall; mit diesen liefern auch die für Grauguß (unter Anwendung von Sandformen) üblichen Eisenmischungen Temperguß.

Kl. 39 a. Nr. 307256 vom 6/3. 1915. [7/8. 1918].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zum Herstellen von festen Hohlkörpern aus Cellulose*. Man taucht Formen von etwas größerem Umfang als die herzustellenden Hohlkörper in Celluloselagg, z. B. Viscoselgg., fällt die auf der Form zurückbleibende Schicht, zieht den erhaltenen Körper ab, trocknet diesen dann auf einer kleineren Form und löst ihn nach dem Trocknen von der Form.

Kl. 39 b. Nr. 307341 vom 13/10. 1916. [13/8. 1918].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung der nach dem Verfahren der Patentschrift 287787 und deren Zusätzen erhaltene kautschukähnlichen Verbindungen in eine gut vulkanisierbare Form*. Die durch Behandlung von Butadien oder seinen Homologen mit Metallen, wie Natrium, bei Ggw. von Kohlensäure entstehenden kautschukartigen Verb. liefern im allgemeinen beim Vulkanisieren keine besonders befriedigenden Prodd. Es wurde gefunden, daß man ausgezeichnete Vulkanisate erhält, wenn man die genannten kautschukartigen Stoffe vor der Vulkanisierung einer gelinden Oxydation unterwirft. Die Sauerstoffaufnahme kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken und anscheinend ohne Nachteil bis auf etwa 6% und höher steigen, wenn man auch

aus praktischen Gründen den Sauerstoffgehalt auf etwa 3—4% beschränken wird. Zur Oxydation durch Luft oder Sauerstoff läßt sich sowohl das Rohmaterial, wie auch der bereits zum Fell gewalzte Kautschuk verwenden.

Kl. 40a. Nr. 307293 vom 10/3. 1917. [13/8. 1918].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 8/4. 1916 ist beansprucht.)

Norsk Elektrisk Metalindustri Aktieselskap, Sundlökken, Norwegen, Verfahren zur Gewinnung des Zinks aus Zinkpulver. Es wird das Zinkpulver in einem durch Lichtbogen erhitzten, durch ein Schaltwerk bewegten Ofen einer Reibung unterworfen und auf die Schmelztemp. des Zinks erhitzt, zum Zwecke, das das Zink umgebende Zinkoxyd zu entfernen und das metallische Zink auszuschmelzen.

Kl. 40a. Nr. 307294 vom 11/3. 1917. [15/8. 1918].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 8/4. 1916 ist beansprucht.)

Norsk Elektrisk Metalindustri Aktieselskap, Sundlökken, Norwegen, Vorlage für Ofen zur Gewinnung des Zinks aus Zinkpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die an einen feststehenden Zinkdestillationsraum angebaute Vorlage während des Betriebes ununterbrochen durch ein Vorgelege bewegt wird. Zur Entfernung der Zinkoxydhaut von dem Zinkpulver wird der an einen feststehenden Zinkdestillationsofen angebauten Vorlage eine gleichbleibende Bewegung, etwa eine schwingende, stoßende, schüttelnde o. dgl., gegeben.

Kl. 42i. Nr. 307402 vom 22/6. 1917. [21/8. 1918].

Heinrich Siewers, Dortmund, Vorrichtung zum Messen der Taupunkttemperatur der Luft, bestehend aus einer sich nach der Lufttemp. einstellbaren drehbaren Scheibe, auf der der Zeiger eines Hygrometers spielt, dadurch gekennzeichnet, daß diese Scheibe, die aus Kurven bestehende Taupunkttemperaturskala trägt und der Hygrometerzeiger mit Hilfe dieser Skala die Taupunkttemp. anzeigt.

Kl. 42i. Nr. 307512 vom 3/2. 1917. [30/8. 1918].

Heinz & Schmidt, Aachen, Meßbürette für Gasanalysen mit Barometer- und Temperaturkorrektion, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßrohr mittels Hahnverschlusses mit einem oder mehreren Zusatzröhrchen mit gleichem oder verschiedenem Querschnitt versehen ist, deren Volumen der Zunahme des Gasvolumens bei bestimmten Luftdruck- und Temperaturänderungen entspricht.

Kl. 45g. Nr. 307413 vom 20/4. 1917. [24/8. 1918].

Erich Wiemann, Lyck, Ostpreußen, Siebtuchhalter für in Gefäße einzuhängende Siebe für Milch und andere Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß der Halter aus biegsamen Bügeln besteht, zwischen denen das Siebtuch eingeklemmt wird, um die Gestalt des Siebes der Gefäßform anpassen zu können.

Kl. 63e. Nr. 306999 vom 11/3. 1917. [1/8. 1918].

Wilbur Brown Burke, Cleveland, Ohio, V. St. A., Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk zur Vereinigung zweier Kautschukteile. Ein elektrischer Heizkörper wird in eine Schicht rohen Kautschuks eingebettet, diese alsdann zwischen die beiden zu vereinigenden Teile gebracht, worauf unter Zusammenpressen der beiden Teile ein elektrischer Strom durch den Heizkörper hindurchgeführt wird.

Physiologische Chemie.

- Rippel (A.), Semipermeable Zellmembranen bei Pflanzen 541.
- Baljet (H.), Lokalisierung der wirksamen Glykoside in den Blättchen der Gattung Digitalis 541.
- Valeur (A.), Anwesenheit eines nichtflüchtigen Alkaloids im Besenginster 542.
- Casparis (P.), Zur Anatomie der Simarubaceenrinden 542.
- Windisch (W.) u. Dietrich (W.), Art und Entstehung und physikal. Bedeutung der Acidität beim Keimen der Gerste 543.
- Sabalitschka (T.), Pflanzliche und tierische Schädlinge der Rosen u. einiger anderer äth. Öl liefernden Pflanzen 543.
- Ursprung (A.) u. Goekel (A.), Ionisierung der Luft durch Pflanzen 543.
- Bezsonof (N.), Bldg. der Fruchtkörper des Penicillium glaucum in konz. Zuckerlösungen 543.
- Liebermann (L. v.) u. Acél (D.), Agglutination homologer und heterologer Antigene durch Immunsere 543.
- Henderson (L. J.) u. Cohn (E. J.), Quellung von Eiweißkolloiden 544.
- Fischer (M. H.), Kolloidchem. Theorie der Adsorption von Wasser durch das Protoplasma 544.
- Henderson (L. J.), Quellung von Eiweißkolloiden 544.
- Gonnermann (M.), Biologie der Kieselsäure und der Tonerde in den Vogelfedern 545.
- Hammarsten (O.), Über Chymosin- und Pepsinwirkung. Wrkg. der Enzyme auf Natriumcaseinate 545.
- Meinicke (E.), Die Lipoidbindungsreaktion 546.
- Rosenthal (F.), Zur Immunität bei Trypanosomeninfektionen. Mechanismus der chemotherapeut. Heilung 547.
- Kollert (V.) u. Finger (A.), Beziehungen der Nephritis zum Cholesterin (Lipoid-)stoffwechsel 547.
- Lombroso (U.), Umwandlung von Glucose in überlebenden Organen. Einw. des Darmgewebes auf darin kreisende Glucose 547.
- Arton (C.), Einw. der Pankreas auf in ihr kreisende Glucose 548.

Gärungschemie und Bakteriologie.

- Friedberger (E.) und Joachimoglu (G.), Nährboden zur Züchtung des Bacillus typhi exanthematici 548.
- Meyerhof (O.), Über das Gärungscoferment im Tierkörper 548.
- Baumgärtel (T.), Einfluß der Typhusschutzimpfung auf die Züchtbarkeit der Paratyphusbacillen aus Blut 549.
- Michaelis (L.), Anreicherung von Typhusbacillen durch elektive Adsorption 549.
- Kolkwitz (R.), Schwefelbakterienflora des Solgrabens von Artern 549.
- Waterman (H. J.), Stoffwechsel von Asper-

gillus glaucus unter dem Einfluß großer Mengen Kaliumnitrat 550.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Dithorn u. Borinski, Fawestol-Betalysol-Kresotinkresol 550.
- Kuttner (L.), Über Arsenintoxikationen 550.
- Albrecht (E. W.), Verwendung von Mineralölen zu Genußzwecken 551.
- Gonnermann (M.), Lupinensamen als Kaffeeersatz 551.
- Verkade (P. E.), Über Blumenzwiebelstärkemehl 551.
- Read (B. E.), Eßbare Litchinuß 552.

Medizinische Chemie.

- Weinberg, Clauden bei Blasenblutungen 552.
- Mansfeld (G.), Emulsionstherapie. Physiolog. Grundlagen einer neuen Methode der Arzneibehandlung 552.
- Schueller, Milchinjektionen bei entzündeten Leistendrüsen 553.
- Krukenberg (H.), Behandlung der Hämorrhoiden mit Suprarenininjektionen 553.
- Kirehner (C.), Anwendung von Ortizon in der Ohrenheilkunde 553.
- Sachs (T.), Trockenbehandlung der Trichophytia profunda mit der fettlosen Salbe Lotional 553.
- Sobernheim u. Nagel, Diphtherieepidemie durch Nahrungsmittelinfektion 553.

Pharmazeutische Chemie.

- Citron (H.), Herst. von Kolloidiumsäckchen 553. — Depotbehandlung mit schwerlöslichen Präparaten mit Hilfe von Kolloidiumsäckchen 553.
- Mindack, Über Acetoform 554.
- Neue Heilmittel 554.
- Tunmann (O.), Vorschläge zum neuen Deutschen Arzneibuch 554.

Agrikulturchemie.

- Gillespie (L. J.) u. Wise (L. E.), Wrkg. von Neutralsalzen auf Humus und über die Acidität des Bodens 554.
- Gerlach, Über die Konservierung der Jauche 555.

Analytische Chemie.

- Ostwald (Wa.), Graphische Analysenberechnung 555.
- Gradenwitz (H.), Graphische Analysenberechnung 555.
- Fisher (H. L.) u. Wright (A. H.), Schnelle organ. Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen 555.
- Singer (H.), Chemie und techn. Unters. des Kesselspeisewassers 555.
- Monhaupt (M.), Best. der Magnesia in Wasser 556.
- Fromme, Wasserbeurteilung im Felde 556.
- Reichard (A.), Säurebest. in Gersten mittels der Stufenfärbung 556.

Ineze (G.), Gelbes HgO als Grundsubstanz der Alkalimetrie 556.
 Pinsl (H.), Schwefelbest. in Roheisen und Stahl 557.
 Fenner (G.), Best. von Chlor in Zementkupfer 557.
 Binder (O.), Best. von Chlor in Zementkupfer 557.
 Rupp (E.), Fehlerquelle der Bunsenschen Superoxyd- und Chlorbest. 557.
 Votoček (E.), Rasche Best. von Chlor im Harne 557. — Neues Titrierverfahren für Cl', Br', CN' und Hg' 560.
 François (M.), Best. der Halogene, des Schwefels und Stickstoffs in Ggw. von Hg 557. — Best. von Quecksilber durch Zinkfeile 559.
 Clarens (J.), Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat 558. — Best. von Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat 558.
 Lemkes (H. J.), Nachw. von Phosphor nach Dusart und Blondlot u. seine Anwendung in der Toxikologie 558.
 Vürtheim (A.), Aufarbeitung der bei der Kalibest. verbleibenden Perchloratrückstände 558.
 Wenger (P.) u. Brange (E.), Best. der Alkalien in den Silicaten nach Lawrence-Smith 558.
 Raikow (T. P.), Erkennung von Sr neben Ba durch Gipslösung 558.
 Jolles (B.), Farbenreaktion des Thoriums und des Zirkons 559.
 Kaserer (H.), Farbenreaktion des Thoriums und des Zirkons 559.
 Edgar (G.) und Kemp (A. R.), Anwendung von metall. Silber als reduzierendes Mittel bei der maßanalyt. Best. des Fe 559.
 Stahl (W.), Analyt. Best. des Bleies in Erzen und Aufbereitungsprodd. 559.
 Wäber (A.), Empfindlichkeit der gebräuchlichsten Kupferkk. 560. — Colorimetr. Best. des Brucins im Gemenge mit Strychnin 562.
 Bruhns (G.), Messung des Kupfers mittels Rhodankalium, KJ und Thioisulfat 560.
 Hoepfner (W.) und Binder (O.), Analyse von kupferhaltigem Molybdänglanz 560.
 Le Chatelier (H.) und Bogitch (B.), Anwendung der Brinellschen Kugel zur Prüfung von Baumaterial 560.
 Freundlich (H.) u. Reitstötter (J.), Hemmung der Bldg. von Berlinerblau in Al(OH)₃-Solen 561.
 Hofmann (K. A.) u. Schibsted (H.), Verhalten und Nachweis kleinster Mengen von CO in der Chloratpipette 561.
 Fellenberg (T. v.), Bestat. der Purinbasen in Nahrungsmitteln 561.
 Baljet (H.), Glucoside mit Digitaliswirkung 562.
 Lauffmann (R.), Fehlerquellen bei der Unters. von Gerbmitteln und Gerbstoffauszügen 562.

Tausz (J.), Best. des Terpentinsöls und ihre Anwendung zur Erkennung seiner Verfälschung 563.
 Itallie (L. van) u. Lemkes (H. J.), Unters. von Styrax 563.
 Zimmermann (W.), Unterss. über Succus Liquiritiae 563.
 Singer (L.), Mineralölanalyse und Mineralölindustrie 563.
 Braun (H.), Wesen der Weil-Felixschen Rk. auf Fleckfieber 563.
 Berczeller (L.), Soll die Wassermannsche Rk. mit aktivem oder inaktivem Patientenserum ausgeführt werden? 563.
 Herzfeld (E.) u. Klinger (R.), Zur Chemie der luetischen Serumreaktionen 564.
 Levinthal (W.), Bakteriolog. und serolog. Unterss. bei Influenza 564.
 Friedberger (E.) u. Joachimoglu (G.), Nachw. von Fleckfieberantigen im Organismus eines Fleckfieberkranken mittels der Thermopräcipitinreaktion 565.

Technische Chemie.

Aluminium, ein neues Mittel gegen Kesselstein 565.
 Dyes (W. A.), Nordamerikas Rüstungen 565. — Über Titan und Titanweiß 566.
 Kroeber (L.), Wichtigkeit der Brunnenhygiene für eine einwandfreie Trinkwasserversorgung 565.
 Hundeshagen (F.), Zur Enthärtung des Wassers 565.
 Chardonnet (de), Behandlung der Waschwässer bei der Fabrikation der künstlichen Seide 565.
 Konek-Norwall (F. v.), Über Kaliumsalze aus Ungarn 566.
 Escher (W. v.), Aufbereitung der Tonerde in der Aluminiumindustrie 566.
 Glas für Lötzwecke 566.
 Rechstein (O.), Zersetzungserscheinungen des Gußeisens 566. — Metallspritzverf. von Schoop und seine Bedeutung für die chem. Apparatur 567.
 Wawrziniok (O.), Innere Vorgänge im Stahl bei Wärmebehandlung 566.
 Böhm (C. R.), Pyrophorismus der Ceritmetalle und ihrer Legierungen 566.
 Kasperowicz (W.), Elektr. Metallspritzverfahren nach Schoop 566.
 Metallisierung von Glas- und Keramikwaren 567.
 Milchzuckergewinnung 567.
 Foth (G.), Liegt es im volkswirtschaftlichen Interesse, Spiritus aus Calciumcarbid anstatt aus Kartoffeln herzustellen? 567.
 Juckenack (A.), Liegt es im volkswirtschaftlichen Interesse, Spiritus aus Calciumcarbid anstatt aus Kartoffeln herzustellen? 567.
 Reinke (O.), Verarbeitung von Mummetrub 567. — Veränderung alkoh. Getränke bei sehr langem Lagern 568.
 Schönfeld (F.) u. Goslich (C.), Hefen aus den leichten Bieren und ihre Triebkraft 567.

Schönfeld (F.) u. Krumhaar (H.), Ernährung der Hefen in leichten Bieren 568.
 Wh., Obstessigerzeugung 568.
 Treub (J.-P.), Verseifung der Fette 568.
 Bürstenbinder (R.), Sauerstofffraß in Wäsche 569.
 Heermann (P.), Sauerstofffraß in Wäsche 569.
 Kunze (J.), Sauerstofffraß in Wäsche 569.
 Schulz, Glycerinloses Entwicklungsverfahren zur Herst. photomechan. Druckformen 569.
 Dahse (W.), Veredelung des Kienöls 569.
 Fries (G.), Kriegspeche und deren Rohmaterialien 569.
 Le Blanc (M.), Demonstration von Gegenständen aus Gummi nach neuem Regenerationsverfahren 570.
 Falta (W.), Vork. von gebundenem Chlor in der Körperflüss. und seine Bedeutung für die Faserstoffgewinnung 570.
 Bramson (K.), Fabrikation von Papiermassen usw. aus welken Blättern 570.
 Brennstofffragen im Auslande 571.
 Galaine (G.) u. Houlbert (C.), Verkohlung und Destillation von Torf etc. 571.
 Kolbe (E.), Unters. von Abfallsäuren von der Petroleum- und Paraffinraffination 571.
 Zaloziecki (R.), Aufgaben und Aussichten der galizischen Petroleumindustrie im und nach dem Kriege 571.
 Marcusson (J.), Chemischer Aufbau der Kunstasphalte 571.
 Matthesius (A.), Praktische Verss. mit Röhms Ara-Aescher 572.

Patente.

Fränkel (S.) u. Fischl (J.), Beschleunigung der Gärung 572*.
 Chemische Fabrik Goldschmieden H. Bergius & Co., Kryolith 572*.
 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron und Grünstein (N.), Regenerierung von Quecksilberverb. aus dem bei katalyt.

Prozessen entstehenden Quecksilberschlamm 572*.
 Metals Research Company, Cuprosulfid aus Erzen u. dgl. 572*.
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Hydrogenisation oder Dehydrogenisation von Kohlenstoffverb. mit Hilfe von Katalysatoren 573*. — Überführung kautschukähnlicher Verb. in eine gut vulkanisierbare Form 575*.
 Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Entfernung von Ameisensäure und anderen Verunreinigungen aus Essigsäure 573*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., 4-Sulfo-1-aminobenzol-2-carbonsäure 574*.
 Stuber (B.), Wasserlösliche Doppelverb. des Cystens 574*.
 Kessler (P.), Düngemittel 574*.
 Rost (C. E.) & Co., Abschneidevorrichtung für Seifenstrangstücke 574*.
 Chamottefabrik Thonberg Aktiengesellschaft, Ofen zur Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten oder Kammern 574*.
 Wagner (E.), Ersatz für Leder 575*.
 Lange (H.) u. Walther (G.), Fällung von Viscose behufs Herst. von künstlichen Fäden und anderen Gebilden 575*.
 Rolle (H.), Schmiedbarer Eisenguß 575*.
 Chemische Fabrik von Heyden, Feste Hohlkörper aus Cellulose 575*.
 Norsk Elektrisk Metalindustri Aktieselskap, Gewinnung des Zinks aus Zinkpulver 576*. — Öfen zur Gewinnung des Zinks aus Zinkpulver 576*.
 Siewers (H.), Messen der Taupunkttemp. der Luft 576*.
 Heinz & Schmidt, Meßbürette für Gasanalysen 576*.
 Wiemann (E.), Siebtuchhalter für in Gefäße einzuhängende Siebe für Milch etc. 576*.
 Burke (W. B.), Vulkanisieren von Kautschuk 576*.

Namenregister.

Aebl, D. 543.	Borinski 550.	Chauvenet, E. 514.	Druce, J. G. F. 518.
Albrecht, E. W. 551.	Born, M. 502. 503.	515.	Dulk, B. 508.
Atten, H. S. 499.	Bougault, I. 530.	Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 572.	Dyes, W. A. 565. 566.
Artes, R. 504.	Bramson, K. 570.	Chem. Fabrik von Heyden 575.	Edgar, G. 559.
Artom, C. 548.	Brandt, J. 504.	Chernoff, L. H. 528.	Ephraim, F. 517.
Badische Anilin- und Soda-Fabr. 573. 575.	Brange, E. 558.	Ciamician, G. 498.	Escher, W. v. 566.
Baljet, H. 541. 562.	Brann, A. 528.	Citron, H. 553.	Falta, W. 570.
Baner, E. 531.	Braun, H. 563.	Clarens, J. 558.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 574.
Baumgärtel, T. 549.	Brieger, W. 498.	Cohn, E. J. 544.	Fellenberg, T. v. 561.
Bechstein, O. 566. 567.	Brislee, F. J. 514.	Collenberg, O. O. 518.	Fenner, G. 557.
Beckmann, E. 509.	Brooks, B. T. 522.	Dahse, W. 569.	Finger, A. 547.
Berczeller, L. 500. 563.	Bruhns, G. 560.	Dangelmajer, K. 541.	Fischl, J. 572.
Bezsonof, N. 543.	Bürstenbinder, R. 569.	Davies, E. C. H. 498.	Fischer, M. H. 544.
Bieder, O. 557. 560.	Burke, W. B. 576.	Diacono, H. 508.	Fisher, H. L. 555.
Böhm, C. R. 566.	Cambe, J. 508.	Diethrich, W. 543.	Foth 498.
Bogitch, B. 560.	Casparis, P. 542.	Diithorn 550.	Foth, G. 567.
Boismenu, É. 510.	Chamottefabrik Thonberg Akt.-Ges. 574.	Donath, W. F. 536.	Fränkel, S. 572.
	Chardonnat, de 565.		

- François, M. 557. 559. Jaeger, F. M. 498. Marcussou, J. 571. Schmidt, C. 498.
 Freundlich, H. 561. Jänecke, E. 500. Martinet, J. 535. 538. Schönfeld, F. 567. 568.
 Friedberger, E. 548. Joachimoglu, G. 548. Matignon, C. 516. Schueller 553.
 565. Matthæus, A. 572. Schulz 569.
 Friedemann, T. E. 531. Jolles, P. 559. Meinicke, E. 546. Siewers, H. 576.
 Fries, G. 569. Juckenack, A. 567. Metals Research Com- Singer, H. 555.
 Fromme 556. Justin-Mueller, E. 508. pany 572. Singer, L. 563.
 Galaine, C. 571. Kaesbohrer, R. 497. Meyerhof, O. 548. Sobernheim 553.
 Gaudion, G. 527. Kaserer, H. 559. Michaelis, L. 549. Sommerfeld, A. 505.
 Gawalowski, A. 497. Kasperowicz, W. 566. Milbauer, J. 497. 510. Stahl, W. 559.
 Gerlach 555. Kehrman, F. 532. 533. Milner, S. R. 503. Stahrfoss, K. 513.
 Gillespie, L. J. 554. Kemp, A. R. 559. Mindack 554. Straus, F. 498.
 Gockel, A. 543. Kessler, P. 574. Monhaupt, M. 556. Stuber, B. 574.
 Godon, F. de 530. Kirchner, C. 553. Müller, A. 516. Tausz, J. 563.
 Gonnermann, M. 545. Klingner, R. 564. Nagel 553. Thomson, J. C. 510.
 551. Kolbe, E. 571. Nicolle, L. 514. 515. Treub, J. P. 568.
 Goslich, C. 567. Kolkwitz, R. 549. Norsk Elektrisk Met- Tunmann, O. 554.
 Gradenwitz, H. 555. Kollert, V. 547. talindustri Aktie- Ursprung, A. 543.
 Grube, G. 508. Konek-Norwall, F. v. selskap 576. Valeur, A. 542.
 Grünstein, N. 572. 566. North, H. B. 510. Vegard, L. 507.
 Guerbet, M. 532. Kroo, J. 506. Ostwald, W. 555. Verkade, P. E. 551.
 Gueylard, H. 515. Kroeber, L. 565. Padoa, M. 498. Vogel, R. 500.
 Haarmann, R. 497. Krukenberg, H. 553. Pinsl, H. 557. Votoček, E. 557. 560.
 Haller, A. 531. Krumhaar, H. 568. Platzmann, C. 509. Vürtheim, A. 553.
 Hammarsten, O. 545. Kunze, J. 569. Plotnikow, J. 504. Wagner, E. 575.
 Harries, C. 497. Kuitner, L. 550. Procopiu, S. 501. Walther, G. 575.
 Heermann, P. 569. Lauffmann, R. 562. Raikow, T. P. 558. Warburg, E. 511.
 Henderson, L. J. 544. Lange, H. 575. Read, B. E. 552. Waterman, H. J. 550.
 Heinz & Schmidt 576. Le Blanc, M. 570. Reichard, A. 556. Wawrzyniak, O. 566.
 Herzfeld, E. 564. Le Chatelier, H. 560. Reinke, O. 567. 568. Weehuizen, F. 531.
 Heteny, S. 500. Leduc, A. 503. Reitsbötker, J. 561. Weigert, F. 534.
 Heurlinger, T. 505. Léger, E. 541. Rippel, A. 541. Weinberg 552.
 Hoepfner, W. 560. Lemkes, H. J. 558. Rolle, H. 575. Weiß, P. 509.
 Hofmann, K. A. 561. 563. Rosenthal, F. 547. Wenger, P. 558.
 Holzverkohlungs-Ind- Leśnianski, W. S. 539. Rost, C. E. & Co. 574. Wh. 568.
 dustrie Akt.-Ges. 573 Rupp, E. 557. Sabalitschka, T. 543. Wiemann, E. 576.
 Houlbert, C. 571. Liebermann, L. v. 543. Sabatier, P. 527. Windisch, W. 543.
 Hudson, C. S. 528. Lifschitz, J. 504. 536. Sachs, T. 553. Wise, L. E. 554.
 Humphrey, I. 522. Lucas, R. 501. Sandoz, M. 532. 533. Wöber, A. 560. 562.
 Hundeshagen, F. 565. Lombroso, U. 547. Sarasin, J. 528. Wright, A. H. 555.
 Huston, E. C. 531. Mailhe, A. 527. 530. Schenck, R. 515. Yanovsky, E. 528.
 Ince, G. 556. Mansfeld, G. 552. Schibsted, H. 561. Zaloziecki, R. 571.
 Itallie, L. van 563. Zimmermann, W. 563.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

22. August 1918.

- 17f, 11. W. 43707. Ringkühler. Dipl.-Ing. Hans Windhoff, Berlin-Schöneberg. 5/12. 1916.
 22i, 2. M. 62017. Klebmittel, Verfahren zur Herstellung geschmeidiger, gegen heißes Wasser beständiger —. Emilie Heck und Carl Mayer. München. 16/7. 1917.
 40h, 1. H. 72496. Siliciumhaltige Lagerweißmetalle. Verfahren zur Herstellung — aus Blei, Antimon, Kupfer und Zinn: —. z. Pat. 297290. Karl Häbler. Aalen, Württ. 19/7. 1917.
 48d, 1. N. 17200. Schärfen von Fellen. Verfahren und Vorrichtung zum — und ähnlichen Werkzeugen durch Ätzen. Niels Peter Nielsen, Aarhus und Niels Leopold Bresserdorf, Aabyhøj. 4/3. 1918.

26. August 1918.

- 4g, 35. Sch. 50506. Heiz- oder Glühlichtlampe, Mit hochlegendem Brennstoffbehälter und bloßen

Klasse:

- Gefälledruck arbeitende —. Robert Schreiber, Braunsehweil-Rüdingen. 31/9. 1916.
 12o, 16. G. 41224. Aoylderivate eines p-Aminophenoldihärs. Verfahren zur Darstellung von —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Basel, Schweiz. 22/7. 1916.
 12o, 17. F. 40677 und F. 40688. Harnstoff, Verfahren zur Darstellung von — aus Cyanamid; Zus. zur Ann. F. 40677. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/3. 1916.
 22i, 3. St. 30590. Hautabfälle, Einrichtung zur Aufbereitung oder zum Resten von —, Knochen, Fasermaterial u. dgl. Theodor Steen, Berlin-Charlottenburg. 13/6. 1917.
 23c, 2. C. 26920. Ersatz für Türkischrotöl, Verfahren zur Herstellung eines —. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 18/13. 1915.
 30h, 2. P. 35191. Radioaktives Chloralkalium, Verfahren zur Herstellung von —. Eduard Penkala, Zagreb (Kroatien). 4/10. 1916.