

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 12.

21. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Sommerfeldt, *Eine Erweiterung der Suspensionsmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes*. In der Praxis bildet aus naheliegenden Gründen 3,6 die obere Grenze für die verwendbaren Suspensionsflüssigkeiten. Für höhere DD. denkt Vf. an zweckmäßig gebogene Schwimmer aus Aluminiumdraht, u. zwar an einen Satz solcher von Bruchteilen eines Grammes. Als Suspensionsflüssigkeit empfiehlt sich bei metallischem Schwimmer das Methylenjodid, das unbedenklich ist, so lange es nicht freies Jod enthält. Letzteres ist bei Aufbewahren im Dunkeln, gut schließenden, nicht zu fettenden Glasstopfen, Vermeidung von Kork- oder Gummistopfen kaum zu fürchten; ist aber ja Jod vorhanden, so wird es durch minimale Mengen von festem Natriumthiosulfat oder Natriumsulfit und Erwärmen entfärbt. Die Kompliziertheit der Rechnung läßt sich beseitigen, wenn die absoluten Gewichte von Mineralkorn und Schwimmer gleichgemacht werden (vgl. die Formel bei WÜFING-ROSENBUSCH, *Mikroskopische Physiographie*). Jenes Gleichmachen der absoluten Gewichte durch Kratzen ist nicht schwierig, wenn man einen Satz von Schwimmern hat. Wenn, wie z. B. bei Edelsteinen, am Korn nicht gekratzt werden darf, so erzielt man durch Zusammenhaken mehrerer Schwimmer gleiches Gewicht oder verzichtet auf die Vereinfachung der Rechnung, am gewissenhaftesten verfährt überhaupt, wer feststellt, durch welches Schwimmergewicht die Suspension des Mineralornes in reinem Methylenjodid bewirkt wird, weil dies das kleinste Schwimmergewicht ist und dadurch der durch den Schwimmer drohende Versuchsfehler auch am kleinsten wird. Das Verdünnen der Suspensionsflüssigkeit geschieht am besten vor den Verss., indem man sich eine Skala von Fll. verschiedener D. in Vorrat hält, man braucht dann die Verdünnung nicht mit leicht verdampfenden Stoffen, wie Bzl., vorzunehmen. Am besten benutzt man das teure Methylenjodid nur bei $D > 3$ und verd. mit schwer siedenden Fll. von möglichst großer D. Handelt es sich um geringere D., so empfiehlt sich das billige Acetylentetrabromid als Suspensionsflüssigkeit (MUTHMANN), als solche ist auch das Äthylenbromid beachtenswert mit D. 2,18—2,19 u. Kp. 130°. Aus dem Gemisch beider Bromide ist während der Versuchsdauer keine Verdampfung zu befürchten. Zur D.-Best. schwere Schmelzen zu verwenden, ist im allgemeinen nicht ratsam, da sowohl dieselben wie die hohe Temp. zersetzend wirken können, ferner Zinkchlorid stark hygroskopisch ist und Bleichlorid leicht undurchsichtig wird. Da die spezifisch schweren Lsgg. meist auch einen hohen Brechungsexponenten haben, kann, wie im Original nachzulesen ist, dieselbe Skala für die Best. der D. und auch des Brechungsexponenten benutzt werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 482—88. 1/3.) ETZOLD.

Adolf Heydweiller, *Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang*. II. *Oberflächenspannung und elektrisches Leitvermögen wässriger Salzlösungen*. (Forts. von Ann. der Physik [4] 30. 873; C. 1910. I. 497.) Der Vf. hat die zahlreichen Messungen über die Oberflächenspannung von Salzlsgg., die zum Teil von seinen Schülern, zum Teil von anderen Forschern ausgeführt wurden, XIV. 2.

kritisch gesichtet und auf Äqu.-Konz. pro Liter umgerechnet. Ein Teil der Ergebnisse ist bereits früher mitgeteilt worden (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 245; C. 1908. I. 1914.) Im Gegensatz zu anderen Forschern ist Vf. der Ansicht, daß die Steighöhenmethode bei genügender Vorsicht völlig einwandfrei ist, dagegen ist die Capillarwellenmethode für die wss. Lsgg. nicht empfindlich genug. Die prozentische Änderung der Oberflächenspannung gegen reines W. folgt bei allen untersuchten Stoffen der bereits in der ersten Mitteilung gegebenen Gleichung, und zwar durchläuft sie mit steigender Ionisation durchweg ein Minimum. Die drei Konstanten dieser Gleichung geben ein Maß für den Einfluß der Ionen, der nicht dissoziierten Molekeln und der Kohäsion des gel. Stoffes. Die Ionenkonstante ist immer positiv und ist bei Salzen von gleichem Typus nur innerhalb enger Grenzen variabel. Daraus folgt, daß die Erhöhung der Oberflächenspannung des W. durch Auflösung von Ionen auf deren elektrische Ladung zurückgeführt werden muß. Tatsächlich ergibt die mit Hilfe des elektrischen Elementarquantums und der LOSCHMIDT'schen Zahl ausgeführte Berechnung dieser Zusatzkraft befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auch die Unterschiede zwischen den binären Elektrolyten und den Salzen, die mehrwertige Ionen enthalten, entsprechen durchaus dieser Annahme. (Ann. der Physik [4] 33. 145—85. 5/8. [27/5.] Rostock. Physik. Inst.) SACKUR.

E. N. da C. Andrade, *Über die Zähigkeit von Metallen und verwandte Erscheinungen*. Die Ausdehnung eines Metalldrahts, an dessen einem Ende ein Gewicht hängt, ist anfangs konstant, nimmt aber allmählich immer mehr zu. Bei der Streckung des Drahtes wird sein Querschnitt kleiner, der Zug pro Flächeneinheit also größer. Will man Messungen bei konstantem Zug ausführen, so läßt man das den Zug bewirkende Gewicht in eine Fl. tauchen und gibt ihm eine hyperbolische Form. Untersucht wurden Drähte aus reinem Blei, einer Blei-Zinn-Legierung (21,5% Pb und 78,5% Sn), und fast reinem Kupfer. Es zeigte sich, daß bei konstantem Gew. auch für große Ausdehnungen der Zähigkeitsbetrag auf einen konstanten Wert abfällt. Über die einzelnen Phasen der *Viscositätsänderungen*, auch vom theoretischen Standpunkt aus, siehe Original. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 1—12. 9/6. [14/4.*] London. Univ. Coll.) BUGGE.

The Svedberg, *Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen*. Nach kinetischen Betrachtungen über die BROWNSche Bewegung im Anschluß an v. SMOLUCHOWSKI (Anzeiger Akad. Krakau 1907. 1057; C. 1908. I. 1662; Ann. d. Physik [4] 25. 205) teilt Vf. ultramkr. Verss. an kolloiden Goldlsgg. und Quecksilbersuspensionen mit, bei denen in bestimmten Zeitintervallen die Anzahl der in einem (mittels Okularblende) „optisch abgegrenzten“ Volumen befindlichen Teilchen durch direkte Beobachtung bestimmt wurde. Bei großen Verdünnungen entspricht die Häufigkeitsverteilung der Teilchen sehr genau der nach der Theorie zu erwartenden. Das BOYLE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz ist bei großer Verdünnung exakt gültig; die Kompressibilität verkleinert sich mit wachsender Konzentration u. zunehmender Teilchengröße. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 547—56. 12/7. [27/4.] Upsala. Chem. Inst.) GROSCHUPF.

Robert Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. IV. Mitteilung*. (III. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 68. 104; C. 1910. I. 80.) Vorliegende Unters. bezweckte hauptsächlich, weiteres experimentelles Material zum Beweis der *Adsorptionstheorie* beizubringen und den Zusammenhang zwischen Konzentration u. adsorbierter Menge zu ermitteln. Ein solcher Zusammenhang konnte nicht gefunden werden, dagegen machten zahlreiche Verss. mit Kaliumsulfat und Kaliumbichromat die Tatsache einer Adsorption noch mehr wahrscheinlich, indem

ein bedeutender Einfluß selbst recht geringer, vielfach unbestimmbarer Verunreinigungen der Krystalle auf den Wert der „primären Verarmung“ festgestellt werden konnte. Die zweite Ordnung gibt den Vorgang nur etwa bis zu Temp. von ca. 13° wieder, während oberhalb dieser Temp. die Krystallisation der Übersättigung einfach proportional ist. Der Übergang erfolgt ziemlich plötzlich. Mit Farbstoff abgremste Krystallisationen verliefen bei höherer Temp. gleichfalls nach der ersten Ordnung, doch ist bei den relativ stark gebremsten die Berechnung etwas unsicher. Einzelheiten im Original.

Als sicher erwiesen können heute folgende Tatsachen gelten: Die Krystallisation ist im Gegensatz zur Auflösung ein relativ langsamer Vorgang u. läßt sich verhältnismäßig leicht von dem Diffusionsvorgang unabhängig erhalten. Die Geschwindigkeit ist bei niedrigen Temp. dem Quadrat der Übersättigung einfach proportional; der Übergang von dem Vorgang der zweiten zu dem der ersten Ordnung vollzieht sich in einem relativ kurzen Temperaturintervall u. scheinbar, ohne daß merkliche Übergangsstufen zu beobachten wären. Der Temperaturkoeffizient der Rk. zweiter Ordnung liegt um 1,5, der der Rk. erster Ordnung um 2,0. In allen Fällen wird die Geschwindigkeit des Krystallisationsvorganges durch Zusatz solcher Stoffe, die vom Krystall absorbiert werden, verlangsamt, event. praktisch gleich Null gemacht. Die anfärbenden Zusätze färben durch Adsorption an. Der eigentlichen Krystallisation geht ein rasch verlaufender Vorgang voraus, der als Adsorptionsvorgang angesehen wird. Farbstoffhaltige Lsgg. verhalten sich so, als ob durch Zusatz von Farbstoff das Gleichgewicht nach oben verschoben sei, während die Auflösungs geschwindigkeit durch die Ggw. von Farbstoff in der Lsg. und an der Oberfläche des Krystalles in keiner Weise beeinflußt wird. Zu einer umfassenden Krystallisationstheorie genügen diese Feststellungen nicht, vor allem, weil jede Kenntnis über den Molekularzustand der Krystalle fehlt.

Für die Wirksamkeit des Farbstoffzusatzes bei der Krystallisation findet sich folgende Erklärung: Der Farbstoff hat die Eigenschaft, mit dem Kaliumsulfat in der absorbierten Schicht eine Art von Verbindung einzugehen, die sich mit ihren Dissoziationsprodd. in der Lsg. mit großer Geschwindigkeit ins Gleichgewicht zu setzen vermag. Bei Überschuß von Kaliumsulfat krystallisiert dieses. Dann befinden sich in Berührung miteinander im Ungleichgewicht Kaliumsulfat fest einerseits und die Adsorptionsverb. andererseits. Der Dissoziationsdruck dieser Verb. ist also größer als der Lösungsdruck des Kaliumsulfats. Es müßte daher unter Zerfall der Verb. Kaliumsulfat frei werden und sich anlagern. Über die Geschwindigkeit dieses Dissoziationsvorganges können wir aber nichts aussagen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes, das sich an der beweglichen Grenzfläche sehr rasch einstellt, an der starren Grenzfläche unendliche Zeiten beansprucht. Ganz allgemein scheinen diese Beobachtungen zu einer Theorie der Katalysatoren beizutragen, insofern als in einer sehr großen Anzahl von Katalysen der Katalysator entweder Adsorbens oder adsorbierter Stoff sein dürfte. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 685—723. 2/3. [28/4.] Jena. Mineralog. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

A. Vosmaer, *Änderungen in der molekularen Struktur von Metallen unter der Einwirkung des elektrischen Stromes*. Vf. beobachtete, daß in elektrischen Leitungen, in welche mehrere Ag-Sicherungen eingeschaltet waren, keineswegs immer die schwächste (dünnste) Sicherung durchschmolz, sondern daß häufig verhältnismäßig starke Sicherungen durchschlugen, und gleichzeitig anwesende schwache Sicherungen intakt blieben. Es trat diese Erscheinung aber immer nur dann auf, wenn die starke Sicherung schon gebraucht, u. die schwache noch neu war. Vf. schließt daraus, daß ein Metalldraht, durch den längere Zeit ein elektrischer Strom hindurch-

geht, hierdurch Änderungen seiner molekularen Struktur erfährt. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß Stahlnadeln, die längere Zeit als Entlader für Ozonapp. verwandt werden, brüchig werden. (Chemisch Weekblad 7. 755—56. 20/8. DE BILT.)

HENLE.

P. Villard und **H. Abraham**, *Über die Entladungspotentiale*. (Vgl. S. 273 u. AMADUZZI, S. 775.) Die Vff. setzen ihre früheren Verss. mit hohen Potentialen und sehr raschen Potentialänderungen (mittels Transformatoren und Induktionsspulen) fort. Auch in diesem Fall tritt der bereits beschriebene Zustand der Entladung durch eine anodische Lichthülle ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 269—72. [25/7.*].)

BUGGE.

Maurice de Broglie und **L. Brizard**, *Beitrag zum Studium der Ionisation der Gase bei chemischen Reaktionen*. Zusammenfassung eigener früherer Arbeiten; vgl. S. 60. (Le Radium 7. 164—69. Juni. [15/6].)

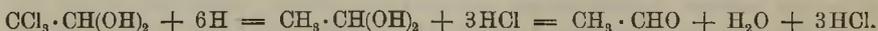
BUGGE.

G. Reboul, *Chemische Reaktionen und Ionisation*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 110; C. 1909. II. 1192, u. DE BROGLIE u. BRIZARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 923; C. 1910. I. 499.) Die Alkalimetalle senden, wenn sie sich an feuchter Luft oxydieren, Ladungen beider Zeichen aus; doch überwiegen die negativen Ladungen. Es handelt sich hierbei weder um den HERTZschen, noch um den EDISONschen Effekt: die Produktion der Ladungen hängt besonders von der Ggw. von Wasserdampf ab; eine Sättigung scheint nicht einzutreten. An der Oberfläche des Metalls bildet sich eine weiße Kruste. Wenn auch Ionisation infolge Durchbrechens von Gasblasen bei dem Phänomen mitspielt, so steht sie doch in keinem Verhältnis zur Größe der negativen Ladungen.

Zwei vollkommen isolierte Gefäße, eines mit Ammoniak, eines mit Chlorwasserstoff gefüllt, stehen so zwischen den Platten eines Kondensators, daß das Feld im Augenblick der Rk. in Wrkg. tritt. Es bildet sich Chlorammonium, u. zwischen den beiden Platten tritt ein Strom auf. — Läßt man Stickstoffperoxyd auf Sauerstoff einwirken, so erhält man mit Elektroden aus Messing oder platinierter Messing einen Strom. Dagegen beobachtet man fast gar keine Ladung, wenn der ganze App. aus Pt besteht; die Ladung tritt wieder auf, wenn man in den App. feuchtes Cu einführt. Die Ionisation stammt also nicht aus einer Rk. der Gase, sondern aus der Einw. der Stickoxyde auf die Elektroden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 311—12. [25/7.*].)

BUGGE.

J. E. Enklaar, *Eine störende Wirkung der Gaselektrode bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration durch elektrische Messung*. Gelegentlich einer Unters. über Neutralsalzwrg. hat Vf. den Potentialunterschied zwischen einer $\frac{1}{100}$ -n. Chloralhydratlg. und der Wasserstoffelektrode bestimmt, um daraus nach der VAN LAARSchen Formel: $\log C_H = \frac{-\Delta - 0,277}{0,05768}$ die Konzentration der H-Ionen zu berechnen. Es zeigte sich, daß selbst nach mehreren Tagen das Gleichgewicht noch nicht hergestellt war. Der Grund dieser Erscheinung wurde in einer Hydrierung des Chloralhydrats unter dem Einfluß der Platinelektrode erkannt:



(Chemisch Weekblad 7. 733—35. 13/8. [Juli.] Utrecht.)

LEIMBACH.

J. Franck, *Über das Vorkommen freier Elektronen in chemisch trägen Gasen bei Atmosphärendruck*. Die Edelgase, die chemisch von den anderen total ver-

schieden sind, nehmen elektrisch nicht eine solche Ausnahmestelle ein. Der Stickstoff steht ihnen elektrisch ziemlich nahe, in einiger Entfernung folgt der Wasserstoff, wie im einzelnen ausgeführt wird. Wie im reinen Argon die negativen Ionen eine kolossale Beweglichkeit besitzen, die durch Beimischung von wenig Sauerstoff rapide sinkt (Verh. der Dtsch. Physik. Ges. 12. 291; C. 1910. I. 1948), so verhält sich auch Stickstoff. Der Vf. beobachtet *Beweglichkeiten der negativen Ionen* bis 145 cm/sec pro 1 Volt/cm, falls das Gas ganz sauerstofffrei ist. Falls der Sauerstoff infolge seines elektronegativen Charakters die Existenzmöglichkeit des freien Elektrons verhindert und so die Beweglichkeit der negativen Ionen herabdrückt, muß Chlor dasselbe tun, was der Vf. auch in starkem Maße beobachtet. Dasselbe gilt für Wasserdampf und Stioxyd. In Wasserstoff besteht der Effekt viel weniger deutlich. Der Vf. erklärt die Erscheinungen durch folgende Annahme: Zwischen den neutralen Molekülen und den Elektronen bestehen Anziehungen, deren Kräfte bei den elektronegativen Gasen am größten, bei den Edelgasen fast Null sind; sie hängen also scheinbar mit der chemischen Affinität zusammen; die Kräfte nehmen nach folgender Reihe ab: Chlor, Stioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Edelgase. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 12. 613—20. 30/7. [19/7.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

R. Gans, *Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus*. Die Aufgabe, die sich der Vf. in der vorliegenden Abhandlung stellt, besteht in der Ableitung einer Gleichung für die Magnetisierungskurve, die bisher nur empirisch gewonnen wurde, mittels der Elektronentheorie. Dies gelingt durch den Nachweis, daß zwangsläufig rotierende elektrisch geladene Moleküle, die die Form eines um eine Symmetrieebene rotierenden Rotationskörpers haben, in ihrer magnetischen Wrkg. den Molekularmagneten, den sogenannten Magnetonen, äquivalent sind. Ist die Rotation sehr schnell, so bleibt das magnetische Moment einer rotierenden Molekel angenähert konstant, und die magnetische Achse stellt sich in die Richtung der Feldstärke ein. Die Magnetisierungskurve eines aus derartigen Molekeln isotrop zusammengesetzten Körpers stellt angenähert ein Rechteck dar. Der Aufbau solcher isotroper, ferromagnetischer Elementarkomplexe innerhalb eines Raumgitters führt zu einem Kristall, dessen Magnetisierungskurve mit den Ergebnissen von WEISS an Pyrrhotin (Journ. de Physique [4] 4. 469. 829) und von MAURAIN an im Magnetfelde elektrolytisch niedergeschlagenen Eisen (ibid. [3] 10. 123) übereinstimmt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 197—273. [28/5.*] Tübingen. Physik. Inst.)

SACKUR.

William Edward Story, *Partialdruck in flüssigen Gemischen*. (Philos. Magazine [6] 20. 97—121. Juli. — C. 1910. I. 1097.)
LEIMBACH.

Alfred Benrath, *Über reine und kombinierte photochemische Reaktionen*. „Reine Lichtrkk.“ sind solche, welche im Dunkeln unter sonst gleichen Bedingungen nicht verlaufen. „Katalytische Lichtrkk.“ gehen auch im Dunkeln vor sich, werden durch Licht aber beschleunigt. Ob es sich dabei um echte Katalyse mit konstantem Gleichgewicht handelt, ist noch nicht sicher festgestellt. Geht eine katalytische Rk. unter dem Einfluß der Reaktionsprod. in eine reine über, so hat man eine „kombinierte Lichtrkk.“ vor sich. Die *Reduktion von Eisenchlorid durch hydroxylhaltige organische Substanzen* ist eine reine Lichtrkk., die proportional der aufgenommenen Lichtmenge verläuft. Als reduzierende Substanzen wurden α -Oxycarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Mandelsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, verwandt. In Quarzgefäßen nimmt die Geschwindigkeit der Rk. mit Verringerung der Konzentration des FeCl_3 ab, während sie in Glasgefäßen konstant bleibt. Es hängt das damit zusammen, daß das Glas reichlich 50% der

wirksamen Strahlen absorbiert. Die Umsetzungszeiten für die Lsgg. von Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Mandelsäure verhalten sich zueinander wie 1 : 1,68 : 1,81 : 2,47 : 3,57. In schwach ionisierenden Lösungsmitteln, z. B. Aceton, verläuft die Reduktion des Eisenchlorids durch Oxyssäuren bedeutend langsamer als in Wasser. Die Annahme ROLOFFS (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 337; C. 94. I. 756), daß es sich bei solchen Reduktionen um Ionenwrkkgg. handelt, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Die *Oxydationswirkung von Brom auf Oxalsäure und Weinsäure* ist als kombinierte Lichtrk. aufzufassen, indem die Umwandlung von Br_2 in $2\text{Br}'$ als katalytische, die von Br_3' in $3\text{Br}'$ als reine Lichtrk. verläuft. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 115—24. 9/8. [16/5.] Königsberg i/Pr. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Eugène Bloch, *Untersuchungen über den photoelektrischen Effekt von Hertz*. Zusammenfassung früherer Arbeiten; vgl. S. 63 und C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1110; C. 1910. I. 795. (Le Radium 7. 125—36. Mai. [15/4.] Lab. de Phys. de l'École Norm. Sup.) BUGGE.

Charles G. Barkla, *Typische Fälle der Ionisation durch X-Strahlen*. Jedes von X-Strahlen getroffene Metall sendet eine Sekundärstrahlung von bestimmter, vom Atomgewicht des Sekundärstrahlers abhängiger Absorbierbarkeit aus. Die Unterschiede in der Absorbierbarkeit bei den verschiedenen Metallen sind sehr groß, die härteste Strahlung ist 70 mal so durchdringend wie die weichste (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 257; C. 1910. I. 794). In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, daß das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlung unabhängig von der Natur des Gases ist, welches ionisiert wird oder, mit anderen Worten, daß das Verhältnis der Ionisierung in verschiedenen Gasen nur von der Natur des Sekundärstrahlers abhängig ist. Die Verss. wurden mit einer großen Reihe von Gasen ausgeführt und führten immer zu dem gleichen Ergebnis. Nur bei *Athylbromid* und einigen ähnlichen halogenhaltigen Dämpfen zeigten sich Abweichungen derart, daß für sehr durchdringende Strahlen die Ionisation zu groß gefunden wurde. In diesen Gasen besitzt nämlich dann die vom Halogenatom ausgehende Tertiärstrahlung einen merklichen Wert, der eine zu große Ionisation vortäuscht. (Philos. Magazine [6] 20. 370—79. August. WHEATSTONE Lab. Kings Coll.) SACKUR.

H. Geiger, *Neuere Forschungen über die α -Strahlen*. Zusammenfassender Bericht unter besonderer Berücksichtigung der neueren Arbeiten. (Physikal. Ztschr. 11. 676—95. 1/8. [Mai.] Manchester.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Pringsheim, *Über die Emission der Gase*. (Vgl. BAUER, S. 625.) Wenn es sich bei dem PRINGSHEIMSchen Vers. um ein Diffusionsphänomen handelte, müßte der Vers. in einer CO_2 -Atmosphäre anders vor sich gehen wie im Vakuum. Der Vf. hat aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Die Experimente von BAUER lassen sich auch ungezwungen vom PRINGSHEIMSchen Standpunkt aus erklären: die *Emission der Spektrallinien* ist nicht ein rein thermischer Vorgang, sondern ein Lumineszenzphänomen. — Nach der Elektronentheorie muß man annehmen, daß die Zentren der spektralen Emission nicht gewöhnliche chemische Atome darstellen, sondern Atome, die geladen sind mit einer bestimmten Anzahl von Elektronen, welche um ihre Gleichgewichtslage vibrieren können. Die Atome u. ihre Elektronen nehmen rasch die mittlere lebendige Kraft an, welcher der Gastemp. entspricht. Man kann verstehen, daß man infolge dessen leicht mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Gesetzes die Temp. der Flammen aus der Helligkeit der D-Linie etc. berechnen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 302—3. [25/7.*]) BUGGE.

H. Ley und K. v. Engelhardt, *Über ultraviolette Fluorescenz und chemische Konstitution bei cyclischen Verbindungen*. Nach Unterss. von STARK und seinen Mitarbeitern (Physikal. Ztschr. **9**. 461; C. **1908**. II. 1800 und frühere Arbeiten) ist die Fluorescenz eine Eigenschaft vieler Benzolderivate. Auch sind Fluorescenz und selektive Absorption genetisch miteinander verknüpft; die Fluorescenz wird bedingt durch Absorption in einem nach Rot zu abgeschattierten Bandenspektrum. Da nun, wie zahlreiche Unterss. gelehrt haben, gerade das Absorptionsspektrum einer im Ultraviolett selektiv absorbierenden Verb. sich chemischen Veränderungen im Molekül der absorbierenden Substanz gegenüber als besonders empfindlich erweist, so war zu erwarten, daß auch Ähnliches für das ultraviolette Fluorescenzspektrum gelten würde. Vf. haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, möglichst viele aromatische Verbb. auf Fluorescenzfähigkeit zu prüfen u. die spektrale Lage der Fluorescenz festzustellen, um so die Abhängigkeit der Fluorescenz von chemischen Einflüssen zu erkennen. Gleichzeitig wurden die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Absorptionsspektrum untersucht und anhangsweise einzelne heterocyclische Verbb. auf Fluorescenzfähigkeit geprüft.

Untersucht wurden *Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol, Styrol, Phenylacetylen, Naphthalin, Hexamethylbenzol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Quecksilberdiphenyl, p-Dichlor-, p-Dibrombenzol, o-, p-Chlortoluol, Phenol, Phenol + 1NaOC₂H₅, Phenol + 5HCl, Anisol, o-, m- und p-Kresol, dieselben mit je 5NaOC₂H₅, o-Chlorphenol, Phenoxylessigsäure, dieselbe mit 5NaOC₂H₅, Benzonitril, o-, p-Tolunitril, Benzoesäure, dieselbe + 1NaOC₂H₅, Benzoesäureäthylester, Phthalsäure, dieselbe + 1,2,5NaOC₂H₅, Phthalsäureanhydrid, Phthalimid, Phthalid, o-, m-, p-Oxybenzoesäure, dieselben mit je 1,2,5NaOC₂H₅, o-Oxybenzoesäure + 5HCl, o-Oxybenzoesäuremethyl- und -phenylester, o- und p-Methoxybenzoesäure, dieselben + 1 und 5NaOC₂H₅, Benzoylacetone, Benzamid, Anilin, dasselbe + 5HCl, 5NaOC₂H₅, Monoäthylamin, dasselbe + 5HCl, Dimethylamin, dasselbe + 5HCl, o-, m-, p-Toluidin, dieselben + je 5HCl, o- und p-Dimethyltoluidin, o-, m- und p-Chloranilin, o- und p-Anisidin, alle sieben mit je 5HCl, Acetanilid, Phenyltrimethylammoniumchlorid, dasselbe + 5HCl, Phenyltrimethylammoniumjodid, Anthranilsäure, Monomethyl-, Dimethylanthranilsäuremethyl-, dieselben + 5HCl, Betain der Dimethylanthranilsäure, dasselbe + 5HCl, Anilidoessigsäure, dieselbe + 5HCl, + 5NaOC₂H₅, Anilidoessigsäuremethyl-, derselbe + 5HCl, Benzoylchlorid, Benzylalkohol, derselbe + 1NaOC₂H₅, Benzylcyanid, Benzylamin, dasselbe + 5HCl, Phenylessigsäure, dasselbe + 1NaOC₂H₅, Zimtsäure, dieselbe + 1NaOC₂H₅, Hydrozimtsäure, dieselbe + 1NaOC₂H₅, Phenylpropionsäure und Mandelsäure, dieselben + je 1NaOC₂H₅, Phenylamidoessigsäure, dieselbe + 5KOH, + 5HCl, Pyridin, dasselbe + HCl, α -Aminopyridin, dasselbe + 10HCl, α -Aminonicotinsäure, dieselbe + 5HCl, + NaOH, Kollidindicarbonsäureester, Dihydrokollidindicarbonsäureester, Chinolin, dasselbe + 5HCl, Isochinolin, dasselbe + 5HCl, Tetrahydrochinolin, dasselbe + 5HCl. Die Einzelresultate der Unters. sind in Tabellen und Kurven dargestellt u. werden eingehend besprochen. Zusammenfassend ließen sich folgende Veränderungen der Fluorescenz feststellen, welche die Substitution in einfachen Benzolderivaten hervorbringt: 1. Die Alkylgruppen sind schwach bathoflor (nach längeren Wellen verschiebend) und in der Regel diminoflor (die Intensität schwächend), eine ausnahmsweise auftretende auxoflore (die Intensität verstärkende) Wrkg., kann nicht immer auf stärkere Durchlässigkeit des Substitutionsprod. zurückgeführt werden. 2. Die Halogene haben eine mit steigendem Atomgewicht zunehmende diminoflore und bathoflore Wrkg. 3. Eine wesentlich stärkere bathoflore und diminoflore Wrkg. haben die Carboxyl- und die Nitrogruppe. Auch die Salzbildung bei primären Aminen ist in der Regel diminoflor. 4. Starke bathoflore u. auxoflore Wirksamkeit haben Methoxyl, Hydr-*



oxyl, Cyan-, Vinyl-, Acetylid- und Aminogruppen. 5. Bei Eintritt zweier Substituenten in den Benzolkern ist ihre Wrkg. im allgemeinen in qualitativer Hinsicht als additiv zu betrachten, jedoch kann Anwesenheit zweier sub 3 u. 4 angeführter, sog. „ungesättigter“ Gruppen Anomalien hervorrufen. 6. Substitution in gesättigter Seitenkette bewirkt keine oder nur geringe spektrale Verschiebung der Benzolfluorescenz. Anwesenheit zweier ungesättigter Gruppen an einem Kohlenstoffatom ruft Anomalien hervor. 7. *Pyridin* und sein Chlorhydrat zeigen keine erkennbare Fluorescenz; durch Einführung ungesättigter Gruppen ($-\text{NH}_2$ u. $-\text{COOH}$) scheint das System fluorescenzfähig zu werden. 8. Auf Grund von Beobachtungen bei Salzbildung primärer, sekundärer u. tertiärer Amine konnte durch Analogieschlüsse auf Grund der Fluorescenzerscheinungen festgestellt werden, daß der *Dimethyl-anthranilsäure* im Gegensatz zu ihrem Ester eine betainartige Struktur zukommt. 9. Es bestätigt sich im allgemeinen ein erwarteter Zusammenhang zwischen *Fluorescenz und selektiver Absorption*. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 1—64. 9/8. [20/4.])

LEIMBACH.

A. L. Bernoulli, *Zur Bestimmung der Dispersion von Metallen nach der Methode des Minimalazimuts (Hrn. Voigt zur Erwiderung)*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 29. 956; C. 1909. II. 959.) Der VOIGTSche Einwurf, daß die Methode des Vfs. nur angenäherte Werte liefert, ist berechtigt, doch sind die polemischen Schlußfolgerungen, die VOIGT an diese Bemerkung knüpft, zurückzuweisen. Vielmehr läßt sich durch die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit denen anderer Forscher, sowie durch theoretische Überlegungen zeigen, daß die Annäherung eine recht gute ist. (Ann. der Physik [4] 33. 209—24. 5/8. [31/5.] Bonn.) SACKUR.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Über die magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten. Vergleich mit dem elektrooptischen Phänomen von Kerr*. Der Inhalt vorliegender Arbeit ist früher referiert worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 774; C. 1910. I. 1949, und C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 857; C. 1910. I. 2056. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 194—275. Juni.) BUGGE.

A. Dufour, *Über die dissymmetrischen magnetischen Triplets*. Berichtigung, die sich auf die Bezeichnung von Figuren im Original (vgl. Le Radium 7. 74; C. 1910. I. 1950) bezieht. (Le Radium 7. 153. Mai. École Norm. Sup. Lab. de Phys.) BUGGE.

A. de Gramont, *Über die Stellung der „letzten Linien“ in den Spektralserien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 37; C. 1910. I. 1176.) Der Vf. untersucht, welche Stellung den von ihm in den Dissoziationsspektren aufgefundenen letzten Linien in den *Spektralserien* von RYDBERG und von KAYSER u. RUNGE zukommt. Bei den Körpern, deren Spektrum eine Hauptserie aufweist, gehören die letzten Linien stets dieser Hauptserie an. Diese sind: Lithium (6708,2), Natrium (D_1 5896,2, D_2 5890,2), Kalium (4047,4, 4044,3), Rubidium (4215,7, 4202,0), Caesium (4593,3, 4555,4). Für Körper, für die man keine Hauptserie direkt erkannt hat, finden sich die letzten Linien nicht unter den Nebenserien. Man hat bekanntlich für jedes dieser Elemente ein charakteristisches Duplet auffinden können, das man als das erste Glied der im übrigen noch unbekanntem Hauptserie betrachtet. Diese typischen Duplets sind identisch mit den vom Vf. erkannten letzten Linien:

	Typ D_1	Typ D_2		Typ D_1	Typ D_2
<i>Magnesium</i>	2802,8	2795,6	<i>Kupfer</i>	3274,0	3247,6
<i>Calcium</i>	3968,6	3933,8	<i>Silber</i>	3383,0	3280,8
<i>Strontium</i>	4215,7	4077,9	<i>Gold</i>	2676,0	2428,0
<i>Barium</i>	4934,2	4554,2			

Die letzten Linien des Aluminiums 3961,7, 3944,2; des Indiums 4511,4, 4101,9; des Thalliums 5350,7, 3775,9 gehören der zweiten Nebenserie an. Als letzte Linien des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers wurden gefunden Zn (2138,5), Cd (2265,1, 2288,1), Hg (2536,7). Diese Linien gehören wahrscheinlich in die noch nicht entdeckte Hauptsérie. Keine der letzten Linien des Sn, Pb, Wi, As, Sb figurirt in den Reihen mit konstanter Differenz von KAYSER und RUNGE. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 308—11. [25/7.*]) BUGGE.

H. Merczyng, *Studien über das elektrische Spektrum im Gebiete sehr kurzer Wellen*. Die vorliegende Unters. bezweckt die Best. des Brechungsexponenten im Gebiete elektrischer Wellen von einigen cm Länge. Die bisher meist zur Best. von Dielektrizitätskonstanten benutzten Methoden sind für diesen Zweck ungeeignet, deswegen bestimmt der Vf. die gesuchten Größen nach dem Vorgange von COLE (Ann. der Physik [3] 57. 290) aus Reflexionsmessungen an den Oberflächen von Fl. Als Wellenerzeuger diente ein RIGHI'scher Oszillator, zur Best. der Wellenlänge ein nach Art des FRESNEL'schen Interferenzspiegels konstruierter App., als Wellenindicator ein Eisen-Konstantanelement. Die benutzte Methode wird theoretisch begründet und ihre experimentelle Durchführung eingehend beschrieben. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	N	n^2	N	n^2	N	n^2
<i>Glycerin</i>	25·10 ⁶	56,2	150·10 ⁶	39,1	400·10 ⁶	25,4
<i>Methylalkohol</i>	25·10 ⁶	34,0	150·10 ⁶	—	400·10 ⁶	33,2
<i>Amylalkohol</i>	25·10 ⁶	14,3	150·10 ⁶	10,8	400·10 ⁶	5,51
<i>Essigsäure</i>	25·10 ⁶	10,3	150·10 ⁶	7,07	400·10 ⁶	6,29
<i>Anilin</i>	25·10 ⁶	—	150·10 ⁶	—	400·10 ⁶	7,14
<i>Athyläther</i>	25·10 ⁶	—	150·10 ⁶	—	400·10 ⁶	4,42

N bedeutet die Schwingungszahl u. n^2 das Quadrat des Brechungsexponenten. (Ann. der Physik [4] 33. 1—16. 5/8. [29/4.*]; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. physik. Teil 264—79. Krakau.) SACKUR.

Kotarō Honda, *Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente*. (Kurzes Ref. nach Koninkl. Akad. van Wentensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. siehe S. 6.) Es werden eingehend die benutzten App. und die Versuchsanordnung beschrieben, das magnetische Feld, die Temperaturmessung, der elektrische Ofen. Es wurden 43 von den heute bekannten 81 Elementen untersucht, nämlich *Bor, Kohlenstoff, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kalium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Brom, Zirkon, Niob, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Antimon, Tellur, Jod, Tantal, Wolfram, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Thor, Uran*. Die Werte für die spezifische Suszeptibilität erst bei 18° und dann bei höheren Tempp. sind in Tabellen und Kurven niedergelegt und werden eingehend diskutiert. (Ann. der Physik [4] 32. 1027—63. 8/7. [18/4.] BOSSCHA-Lab.) LEIMBACH.

Philippe A. Guye, *Anwendungen der thermischen Analyse in der organischen Chemie*. I. *Über den Reaktionsmechanismus*. Vf. diskutiert die Substitutionstheorie, die Hypothese der B. eines intermediären Additionsprod. bei allen Substitutionsrkk. und die Anwendung der thermischen Analyse zur Prüfung derselben. (Journ. de Chim. physique 8. 119—30. 5/6. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Wroczyński und Ph. A. Guye, *Von einigen binären organischen Systemen gebildete Molekularverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreiben zunächst die

Aufnahme von Gefrierpunktskurven (thermische Analyse) und Viscositätskurven. Unter den 8 studierten Systemen gaben 4 Systeme, welche bei höherer Temp. Substitutionsrkk. zeigen, bei niedrigerer Temp. Additionsprodd., 3 Systeme weder Substitutions-, noch Additionsprodd. und ein System Additions- und kein Substitutionsprod. Daraus schließen Vff., daß die sogen. Substitutionsrkk. tatsächlich eine Additionsrkk., gefolgt von einer Zers., ist.

Anisol-Benzylchlorid. Keine Molekularverb. Anisol F. korr. —37,3°; Benzylchlorid F. korr. —41,2°; Eutektikum —72,8° bei ca. 50%. — *Monomethylanilin-Benzylchlorid.* Monomethylanilin erhärtet, ohne zu kristallisieren; das System wurde deshalb nur von 40–100% Benzylchlorid untersucht. Die Gefrierkurve zeigt 4 Maxima, welche den Molekularverb. $[3C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]$ (F. korr. —49°), $[2C_6H_5 \cdot CHCl + 1C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]$ (F. korr. —48,5°), $[3C_6H_5 \cdot CHCl + 2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]$ (F. korr. —47,5°) und $[1C_6H_5CHCl + 1C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]$ (F. korr. —44°) entsprechen, sowie Minima (eutektische Punkte) bei 77, 69, 62 u. 58 Mol.-% Benzylchlorid (F. ca. —50,7°, —51,3°, —49,5°, —51,2°). — *Chloroform-Benzol.* Keine Molekularverb. Chlf. F. korr. —63,5°; Bzl. F. korr. +5°; Eutektikum (Chlf. + Bzl.) nach dem Diagramm des Originals ca. —80° bei ca. 25 Mol.-% Bzl. — *Äthyläther-Äthyljodid.* F. korr. von Ä. —117,6°; Äthyljodid —63,8°. Die Gefrierkurve zeigt 3 Maxima, welche den Molekularverb. $[3C_2H_5J + 1(C_2H_5)_2O]$ (F. korr. —62°), $[2C_2H_5J + 1(C_2H_5)_2O]$ (F. korr. —68°) und $[C_2H_5J + (C_2H_5)_2O]$ (F. korr. —90°) entsprechen. Substitutionsprodd. existieren nicht. — *Äthylbromid-Brom.* F. korr. von Br₂ —7,3°; C₂H₅Br —115,5°. Aus der Gefrierkurve folgt die Existenz einer Molekularverb. $[2C_2H_5Br + Br_2]$ (F. —74°). — *Pyridin-Methyljodid.* Die B. des mit den Komponenten nicht mischbaren Additionsprod. (ATEN, Ztschr. f. physik. Ch. 54. 124; C. 1906. I. 564) bleibt unterhalb —20° aus. — *Äthylacetat-Anilin.* Mischungen mit 20–40 Mol.-% Anilin werden beim Abkühlen stark viscos und kristallisieren nicht. Es bilden sich 3 Molekularverb. $[3C_6H_5 \cdot NH_2 + 1CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ (F. korr. —27,5°), $[3C_6H_5 \cdot NH_2 + 2CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ (F. korr. —40°) und $[C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ (F. korr. —47,5°). Außerdem bestimmten Vff. die Dichte- und Viscositätskurven bei 0°, —9° u. —19,5°. D.₄ Anilin 1,0336, Äthylacetat 0,9228. — *Benzol-Nicotin.* Keine Molekularverb. Bei mehr als 60 Mol.-% Nicotin erhärten die Mischungen, ohne zu kristallisieren. (Journ. de Chim. physique 8. 189–221. 5/6. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Max Reinganum, *Nochmals die Wärmeleitung der Metalle durch innere Strahlung.*

Diejenige Wärmeleitung, welche auf der gegenseitigen Zustrahlung der Volumenelemente beruht, kann für die Erklärung des Wärmeleitvermögens nicht in Betracht kommen (Physikal. Ztschr. 10. 355). Dabei war angenommen, daß auch in stark absorbierenden Medien die Strahlungsintensität im Verhältnis des Quadrats des Brechungsexponenten gegenüber dem Vakuum vergrößert ist. Diese Annahme wird durch eine inzwischen erschienene Arbeit gestützt, die indessen nicht ganz korrekt ist. Eine streng korrekte Ableitung ändert aber an dem Ergebnis nichts, daß die Wärmeleitung durch innere Strahlung für die guten Leiter zu vernachlässigen ist. (Physikal. Ztschr. 11. 673–74. 1/8. [30/4.]) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Grüneisen, *Über die thermische Ausdehnung der Metalle.*

Die von THIESEN am Platin aufgestellte Formel für den Ausdehnungskoeffizienten $\frac{\delta v}{\delta T} = \beta \cdot T^e$ wird an einer großen Zahl anderer Metalle geprüft (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 410; C. 1908. II. 278). Für die Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium, Silber, Platin lagen in der Literatur Messungen vor, die sämtlich in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gefunden worden waren. Für die Metalle *Magnesium*,

Zink, Cadmium, Iridium, Gold, Blei und Wismut wurden eigene Messungen des Ausdehnungskoeffizienten zwischen -183 und $+100^{\circ}$ ausgeführt. Zwei Stäbe aus dem zu untersuchenden und einem als Vergleichsmaterial dienenden Metall wurden an einem geeignet konstruierten Gehänge übereinander aufgehängt und die bei der Ausdehnung der Stäbe eintretende Neigung des Gehänges nach der Doppelspiegelmethode bestimmt. Für alle Metalle, mit Ausnahme von Sn, Zn, Cd, deren Ausdehnungskoeffizient infolge thermischer Umwandlungen nicht stetig zu verlaufen scheint, wurde die THIESENsche Formel recht gut bestätigt, besonders bei tiefen Temp. Sowohl der absolute Wert des Ausdehnungskoeffizienten wie sein Temperaturkoeffizient sind periodische Funktionen des Atomgewichtes der Metalle. Das Minimum des Ausdehnungskoeffizienten fällt in die Nähe des Minimums des Atomvolumens; gleichzeitig erreicht der Temperaturkoeffizient des Ausdehnungskoeffizienten ein Maximum. Eine Beziehung zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten und dem Schmelzpunkt und anderen physikalischen Eigenschaften besteht nur insofern, als alle diese Größen periodische Funktionen des Atomgewichtes sind. (Ann. der Physik [4] 33. 33—64. 5/8. [16/5.] Physikalisch-Techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.)

SACKUR.

E. Grüneisen, *Über den Einfluß von Temperatur und Druck auf Ausdehnungskoeffizient und spezifische Wärme der Metalle*. Die früher vom Vf. aufgestellte Beziehung, daß das Verhältnis von Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme für einen u. denselben Stoff nahezu von der Temp. unabhängig ist (Ann. der Physik [4] 26. 211; C. 1908. II. 140), wird an einem erweiterten Material geprüft. Durch Zusammenstellung der von neueren Autoren erhaltenen Werte für die mittlere spez. Wärme (RICHARDS und JACKSON, Ztschr. f. physik. Ch. 70. 414; C. 1910. I. 1328; SCHIMPF, Ztschr. f. physik. Ch. 71. 257; C. 1910. I. 1211; NERNST, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 247. 262; C. 1910. I. 1411) werden die wahrscheinlichsten Werte berechnet und tabellarisch zusammengestellt. Die Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle sind vom Vf. selbst bestimmt worden (vgl. vorstehendes Ref.). Tatsächlich bestätigt sich die oben erwähnte Beziehung recht gut. Daher muß bei tiefen Temp., bei welchen die spez. Wärme vom Druck nicht merklich abhängig ist, diese durch die THIESENsche Exponentialformel ebenso wie der Ausdehnungskoeffizient dargestellt werden. Daß der Koeffizient ϵ vom Druck nur wenig abhängig ist, wird durch Best. der Kompressibilität bei verschiedenen Temp. (-190 bis $+100^{\circ}$) für die Metalle *Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Platin* nach der Methode von MALLOCK experimentell bestätigt (Proc. Royal Soc. London 74. 50). Trotzdem ist es möglich, daß in der Nähe des Nullpunktes die THIESENsche Formel versagt und durch die EINSTEINsche Formel (Ann. der Physik [4] 22. 184. 800) ersetzt werden muß. (Ann. der Physik [4] 33. 65—78. 5/8. [16/5.] Charlottenburg. Physik.-Techn.-Reichsanstalt.)

SACKUR.

H. A. Roesler, *Reibung in der Calorimeterbombe*. Es wird gezeigt, wie die Reibungswärme, welche von dem Rührer in der Calorimeterbombe erzeugt wird, wie ihre Größe unter verschiedenen Bedingungen und ihre Beziehung zu der Berechnung der Strahlungskorrektur genau bestimmt werden kann. Die Wärmemenge ist größer, als man gemeinhin annimmt, und wurde bei einem 6 Min. dauernden Vers. in einem App. zu 42,6, in einem anderen zu 82,8 cal. gefunden. (Amer. Chem. Journ. 44. 80—84. Juli. Lab. of the Consolidation Coal. Co., Inc.) LEIMBACH.

Christian Johannes Hansen, *Über die Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken*. (Erste Mitteilung über Siedepunktsbestimmungen.) Es werden App. u. Methoden angegeben, mit denen sich die Unters. der von KRAFFT entdeckten Temperaturabnahmen in Dämpfen unter geringen Anfangsdrucken ver-

dampfter Substanzen von größerem Molekulargewicht in ihrer Abhängigkeit von den verschiedensten Bedingungen durchführen läßt. Beachtet werden dabei die Reibung der Dämpfe, die Kondensation, die Art der Heizung, die Form des Gefäßes, die Stellung des Thermometers, die Schaltung der App. Die Verss. erstreckten sich auf die vier höheren gesättigten Fettsäuren: *Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäure*, sowie auf eines der höchsten bekannten Paraffine, das *Dotriakontan* $C_{33}H_{66}$. Sie zeigten, daß die beobachteten Erscheinungen tatsächlich völlig unvermeidlich u. durchaus reproduzierbar, daher für das Verhalten besonders hochmolekularer Dämpfe äußerst charakteristisch sind. Die Erscheinungen wurden übrigens auch für höhere Drucke nachgewiesen u. sind für die Kp.-Bestst. aller einigermaßen hochmolekularen Substanzen von größter Wichtigkeit. Der vorwiegend nur an Substanzen von kleinerem Mol.-Gew. bewiesene Satz von der Gleichheit der dynamischen und statischen Methode zur Messung von Dampfspannungen gilt immer weniger, je höher molekular die untersuchten Substanzen werden. Durch mäßige Kondensation werden diese Erscheinungen umso weniger beeinflußt, je geringer das Mol.-Gew. der untersuchten Substanz ist; durch die geringste Wärmezufuhr zum Dampf können sie aber erheblich vergrößert werden.

Vf. wendet sich gegen VON RECHENBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 475; 80. 547; C. 1910. I. 785; 1909. II. 406; vgl. auch Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 282; C. 1910. I. 1102), der die in Frage stehenden Erscheinungen ganz allgemein einem Drosselungsvorgange zuschreiben zu dürfen glaubt. Das Einsenken des Siedegefäßes soweit als möglich in das Heizbad, wie es VON RECHENBERG vorschlägt, ist experimentell nicht erprobt; die an sich stets vorhandenen Temperaturdifferenzen vergrößern sich jedenfalls bei dieser Arbeitsweise ganz erheblich u. unkontrollierbar. Dagegen ließen sich durch den Nachweis der Gültigkeit der RAMSAY-YOUNGSCHE Kp.-Beziehung für die von KRAFFT als „Siedepunkte bei 0 mm“ mit bestimmter Steighöhe der Dämpfe bezeichneten Dampftemp. bei einer Hochvakuumdestillation an einer Reihe von Beispielen die Brauchbarkeit dieser Zahlenangaben dartun. Sie basieren auf dem Ersatz der auf einfache Weise nicht zu bewerkstelligenden Druckmessung durch Angabe vergleichbarer Bedingungen. Obwohl zunächst gezeigt wurde, daß man ohne weiteres bei der KRAFFTSCHEN Arbeitsweise nicht annehmen darf, der im günstigsten Falle einer adiabatischen Ausdehnung unterliegende, im Anfang noch gesättigte Dampf behalte diesen Zustand in seinem weiteren Verlaufe dauernd bei, so erscheint diese Annahme insofern doch zulässig, weil von KRAFFT in ungeschützten, also eine partielle Kondensation ermöglichenden Gefäßen gearbeitet wurde, daher gesättigter Dampf vorgelegen hatte. Zur praktischen Ausschließung der Kondensation, die, wenn sie nur in geringem Maße eintritt, fast wirkungslos bleibt, empfiehlt sich als einfachstes Mittel die Umwicklung des Destillationsgefäßes mit Asbest u. dergleichen. Die Anbringung eines Manometers im Kolbenhals ist zwecklos.

Als Ursachen für das Zustandekommen der Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe kommt zunächst der Umstand in Betracht, daß bei geringem Druck die beim Sieden unter höherem Druck gewöhnliche B. von Dampfblasen völlig aufhört, und wegen der beschränkten Verdampfungsfläche infolgedessen eine der willkürlich verstärkten Heizung nicht mehr entsprechende Dampfentw. stattfindet; die Folge davon ist eine stets sehr merkliche Überhitzung der Fl., also Abgabe höher gespannten Dampfes als in dem mit der Fl. in freier Verb. stehenden dampffreien Raum vorhanden ist. Das Fehlen der Dampfblasenbildung hat dabei seinerseits wiederum darin seine Ursache, daß bei geringeren Drucken einer größeren Temperaturschwankung eine relativ ganz bedeutend kleinere Änderung der Dampfspannung entspricht als bei Normaldruck, wobei einerseits der hydrostatische Druck, andererseits das sehr bald eintretende völlige Fehlen von Gasresten in der Fl. u. vor allem

der infolgedessen sehr schwer zu überwindende Binnendruck hier noch ganz bedeutend ins Gewicht fallen. Eine zweite Hauptursache ist sodann darin zu suchen, daß der Dampf nur durch Temperatursteigerung den Drucküberschuß erlangen kann, den er zu seiner mehr oder minder schnellen Fortbewegung braucht. In welcher Form schließlich der Ausgleich u. Verbrauch der aus obigen Ursachen auftretenden Druck- u. Temperaturüberschüsse vor sich geht, hängt von den besonderen Diffusionsbedingungen ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 65—114. 9/8. [20/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

L. Rosenthaler, *Über die stereochemische Spezifität der Katalysatoren. Eine Entgegnung.* Die von FAJANS (S. 134) gegebene Erklärung der vom Vf. entdeckten B. des *d*-Benzaldehydcyanhydrins ist falsch und unhaltbar. Würde die Rk. in einer asymm. Spaltung des primär gebildeten symm. Nitrils bestehen, so müßte man offenbar auch das *d*-Nitril erhalten, wenn man Emulsion auf *r*-Benzaldehydcyanhydrin einwirken läßt. Das ist aber durchaus nicht der Fall. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 760—61. 2/8. [15/6.] Straßburg i. E. Pharmaz. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

A. Angeli, *Über einige Analogien zwischen Sauerstoff- und Stickstoffderivaten.* Vf. bespricht die Analogien zwischen $\text{OH}\cdot\text{OH}$, $\text{OH}\cdot\text{NH}_2$ und $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$, die z. B. mit $\text{Me} =$ zweiwertigem Metall sämtlich Salze liefern, ebenso Diäthylester bilden, ferner alle drei durch Platinschwarz zers. werden. Wie H_2O_2 vermag auch NH_2OH leicht O abzuspalten und z. B. Ferrohydrat zu Ferrihydrat, schweflige Säure zu Schwefelsäure, weiter z. B. Aldehyde (über die Oxime und Nitrile) zu den entsprechenden SS. zu oxydieren. Die 3 Verbb. vermögen auch durch Oxydationsmittel ihren H zu verlieren, H_2O_2 z. B. durch Ag_2O ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2$). Auf die Oxydation des Hydrazins gründen sich z. B. Methoden zur Best. einiger Metalle mittels des dabei entwickelten $\text{N}(\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$. Aus Hydroxylamin erhält man durch gemäßigte Oxydation — Abspaltung von 2H — den Nitrosyl genannten Rest NOH , dessen Verhalten vom Vf. bereits eingehend beschrieben worden ist. Das diesem Nitrosyl entsprechende Oxydationsprod. des Hydrazins, das Diimid $\text{NH}:\text{NH}$, ließ sich bisher nicht isolieren; Vf. hat aber z. B. bei der Zers. der *Azodicarbonsäure*, $\text{COOHN}:\text{NCOOH}$ (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 271. 130), mittels verd. H_2SO_4 u. a. N_3H isolieren können. Wie Ketone mit CAROSEHER Säure in einigen Fällen Peroxyde, in andern dagegen Lactone liefern, welch letztere sich von dem zunächst gebildeten Peroxyd in der Weise ableiten, daß gemäß dem Schema: $-\text{C}(:\text{O}_2)-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ sich O vom O abspaltet, analog der BECKMANNschen Umlagerung, bei der sich O vom N abspaltet, so sind analoge Umwandlungen z. B. bei den Derivaten des *Hydrazobenzols* in Derivate des *Semidins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, zu beobachten, wobei eine Abspaltung des N vom N anzunehmen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 29—36. 17/7.*) ROTHCÖthen.

Pierre Cambouives, *Einwirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf die Anhydride, Oxyde und einige Mineralien.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 616—20. 5/7. — C. 1910. I. 989. 990.) DÜSTERBEHN.

W. Nernst, *Thermodynamische Berechnung des Dampfdruckes von Wasser und Eis.* (Vgl. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 313. 328. 336; C. 1909. II. 962. 963.) Der früher zur Interpolation benutzte Wert für den Dampfdruck des W. bei 50° war,

wie der Vf. vermutet hatte, zu klein. Der neueste Wert (SCHEEL u. HEUSE, Ann. der Physik [4] 31. 715; C. 1910. I. 1406) führt für den *Dampfdruck des Wassers* zu folgender *Interpolationsformel*:

$$\log p' = -\frac{13512}{4,571 T} - \frac{10,089}{1,985} \log T + 23,86774.$$

Die Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten ist bis 50° vorzüglich; zwischen 60 und 90° dürften die beobachteten Werte zu klein sein (vgl. 50°). Die Werte für die Verdampfungswärme stimmen mit dem Versuchsmaterial gut, wenn das mechanische Wärmeäquivalent = 4,189 gesetzt wird.

Die *Molekularwärme* von hinreichend *verdünntem Wasserdampf* ist $C_p = 7,91$ (fast genau = 4R).

Die *spezifische Wärme des Eises* (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 262; C. 1910. I. 1412) läßt sich nach der EINSTEINSCHEN Formel mit einem Zusatzglied darstellen; auf Grund der Gleichung leitet der Vf. eine *Formel für den Dampfdruck des Eises* ab, die erste rationelle Dampfdruckformel. Bis $T = 223^\circ$ ist die Übereinstimmung mit den Messungen von SCHEEL u. HEUSE (Ann. der Physik [4] 29. 723; C. 1909. II. 576) ausgezeichnet. Aus Dampfdrucken kann man in den seltensten Fällen einen Überblick über den Verlauf spezifischer Wärmen gewinnen.

Will man sehr kleine Drucke von gut bekannter Größe herstellen, so läßt man den betreffenden Raum am besten mit einem zweiten, kleineren kommunizieren, der Eis von einer geeigneten Temp. enthält, nachdem alle anderen Gase vorher abgepumpt sind.

Nimmt man an, daß der theoretische Wert von C_p für das Molekül $(H_2O)_2$ zwischen 0 und 100° 15,9 ist, so berechnen sich für höhere Temp. Werte von C_p , die mit den beobachteten noch besser stimmen, als die früheren. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 565—71. 30/7. [24/6.*] Berlin. Phys. Chem. Inst. d. Univ.)

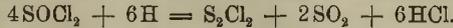
W. A. ROTH-Greifswald.

Mirosław Kernbaum, *Zersetzung des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 273; C. 1909. II. 1301.) Daß bisher eine B. von *Wasserstoffperoxyd* bei der Zers. von *Wasserdampf* durch den elektrischen *Funken* nicht nachgewiesen worden ist, liegt daran, daß die Verss. bei Temp. angestellt wurden, bei denen H_2O_2 sich bereits zersetzt. Der Vf. wendete bei gewöhnlicher Temp. gesättigten Wasserdampf an und konnte nachweisen, daß, analog der Wrkg. von β - und ultravioletten Strahlen, eine Zers. nach der Gleichung: $2H_2O = H_2O_2 + H_2$ erfolgt. Das Wasserstoffperoxyd wurde mit Jodkaliumstärke nachgewiesen. Wahrscheinlich bildet sich ein Gleichgewichtszustand heraus: $2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + H_2$. Die entwickelte Wasserstoffmenge variiert je nach der Temp., dem Abstand der Elektroden, der angewandten Spannung, der Form der Elektrodenspitze etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 319—22. [25/7.*])

BUGGE.

A. Besson und L. Fournier, *Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelchlorür und auf Thionylchlorid unter dem Einfluß der elektrischen Entladung*. Wasserstoff zers. *Chlorschwefel*, S_2Cl_2 , bei 150—170° unter dem Einfluß der elektrischen Entladung unter Freiwerden von Schwefel. Über S destillierter Chlorschwefel geht bei einfacher Dest. im Ölbad bei 137,5° unter 760 mm über. Aus einem LADENBURGSCHEN Kolben mit langem Hals destilliert, muß das Ölbad auf 178—180° gebracht werden, und dabei zers. sich S_2Cl_2 schon, es destilliert eine rötliche Fl. über, welche auch die Zersetzungsprodd. SCl_2 und S enthält. Die gleiche Zers. erfolgt auch bei der Dest. im Vakuum (15 mm). Um ein Kochen

von S_2Cl_2 zu bewirken, muß man das Ölbad energisch erhitzen. — *Thionylchlorid* zers. sich mit H und der elektrischen Entladung nach:



Mitentstehender S kann von einer sekundären Wrkg. von H oder von SO_2 auf S_2Cl_2 herrühren. In der Tat wirkt *Schwefligsäureanhydrid auf Schwefelchlorür* unter dem Einfluß der Entladung nach: $2SO_2 + 3S_2Cl_2 = SO_2Cl_2 + 2SOCl_2 + S$. Daher bilden sich bei der obigen Rk. von $SOCl_2$ und H SO_2Cl_2 , S_2Cl_2 , SO_2 , S und HCl. Leitet man in auf $160-170^\circ$ erhitztes S_2Cl_2 lange Zeit SO_2 , so bildet sich (ohne die Entladung langsam) *Sulfurylchlorid* und S. Die besondere Rolle der Entladung ist es, fast das gesamte SO_2Cl_2 in $SOCl_2$ umzuwandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1752—54. [27/6.*]) BLOCH.

E. Tassilly und J. Leroide, *Versuch zur Überführung der nitrosen Dämpfe in stickstoffhaltige Kalksalze unter Benutzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-ester als Zwischenprodukte*. Nach G. CLAUDE werden die nitrosen Dämpfe durch A. bei niedriger Temp. vollständig absorbiert. Auf Veranlassung von CLAUDE haben Vf. diese Rk. auf ihre Verwendbarkeit zur Wiedergewinnung der nitrosen Dämpfe in der Fabrikation des Luftsalpeters geprüft. Zu diesem Zwecke ließen Vf. Luft, welche 1—2% nitrose Dämpfe enthielt, bei -20° auf A. einwirken, wobei sich Äthylnitrit und Äthylnitrat bildete, u. unterwarfen diese Ester sodann der Verseifung durch $Ca(OH)_2$. Hierbei stellte sich indessen heraus, daß eine Umwandlung der in der Luft enthaltenen nitrosen Dämpfe in Kalksalze praktisch nicht durchführbar ist, weil die Verseifung der Ester nur sehr unvollkommen gelingt, u. außerdem ein Verlust an A. durch Nebenrkk. eintritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 622—28. 5/7. École de Physique et de Chim. industr.) DÜSTERBEHN.

Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, *Die Refraktion und Dispersion des Argons und Neubestimmungen der Dispersion des Heliums, Neons, Kryptonens und Xenons*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 149; C. 1910. I. 1107.) Das angewandte Argon zeigte im Spektrum Spuren von Wasserstoff, im übrigen aber keine anderen Gase. Als Mittel aus 7 Bestst. ergab sich ein Refraktionsindex 1,000 282 30 für die Wellenlänge 5461. Die beobachteten Dispersionswerte stimmen mit den nach der Formel $\mu - 1 = C/(n_0^2 - n^2)$ berechneten Werten gut überein.

Resultate:

$\lambda \times 10^8$	Dispersionen:		
	Argon $(\mu - 1) \cdot 10^8$	Helium $(\mu - 1) \cdot 10^8$	Neon $(\mu - 1) \cdot 10^8$
6438,5	56 173	6972,6	13 403
5790,5	56 346	6983,4	13 421
5769,5	56 345	6963,8	13 421
5460,7	56 460	6990,0	13 432
5209,1	56 559	6996,2	13 442
5085,8	56 612	6998,4	13 446
4799,9	56 764	7008,0	13 462

$\lambda \times 10^8$	Krypton $(\mu - 1) \cdot 10^8$	Xenon $(\mu - 1) \cdot 10^8$	$\lambda \times 10^8$	Krypton $(\mu - 1) \cdot 10^8$	Xenon $(\mu - 1) \cdot 10^8$
6707,85	85 066	13 946	5460,7	85 748	14 109,8
6438,5	85 160	13 974	5209,1	85 955	14 158
5790,5	85 522	14 055	5085,8	86 068	14 185
5769,5	85 529	14 058	4799,9	86 361	14 257

Refraktion; Werte der Konstanten in der Gleichung: $\mu - 1 = C/(n_0^2 - n^2)$:

Element	$C \times 10^{-27}$	$n_0^2 \times 10^{-27}$	Maximalzahl der beobachteten Banden
He	2,424 76	34 991,7	349
Ne	5,186 52	38 916,2	440
Ar	9,432 64	17 008,9	400
Kr	10,689 3	12 767,9	430
Xe	12,241 8	8 977,87	550

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 13—15. 9/6. [14/4.*].)

BUGGE.

W. Böttger und Th. Babenkoff, *Zersetzung von Carbonaten durch Erhitzen mit Natriummetaphosphat*. (Vgl. LUTZ u. TSCHISCHIKOF, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 1274; C. 1905. I. 564.) Die Zers. von Carbonaten erfolgt beim Erhitzen mit Metaphosphatglas (Darst. durch Erhitzen von Natriumdihydrophosphat) viel rascher als durch geschmolzenen Borax. Das Phosphatglas eignet sich daher besonders für schwer zersetzbare Carbonate. Porzellantiegel eignen sich nicht zu den Verss., da sie stark angegriffen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 487—89. 6/6. Leipzig. Phys.-chem. Inst.)

ALEFELD.

E. Henriot, *Über die von den Salzen der Metalle der Kaliumgruppe ausgesandten Strahlen*. Die vorliegende Arbeit ist S. 628 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: Kalium und Argon zeigen in bezug auf ihre Stellung im periodischen System eine Anomalie (K = 39,1, Ar = 39,9). Möglicherweise hängt dies mit der unerwarteten *Aktivität* des Kaliums zusammen. (Le Radium 7. 169 bis 171. Juni. [22/6.] Paris. Lab. de Phys. de l'École Norm. sup.)

BUGGE.

Albert Ritzel, *Über die Abhängigkeit der Krystalltracht des Chlornatriums vom Lösungsmittel*. Bekanntlich scheidet sich NaCl aus harnstoffhaltiger Lsg. als Oktaeder ab. Da jeder Körper bestrebt ist, die Form anzunehmen, bei der seine Oberflächenspannung ein Minimum ist, so wird ein Krystall die Formen am stärksten ausbilden, die jeweils die kleinsten Oberflächenspannungen aufweisen. Danach müßte also beim Chlornatrium einmal dem Würfel, das andere Mal dem Oktaeder die kleinere Spannung zukommen. Die Konsequenz dieser Auffassung ist, daß dann auch die Löslichkeiten von Würfel und Oktaeder verschieden sein müssen, die Form mit der größeren Oberflächenspannung muß immer die löslichere sein. Beim Kochsalz sollte demnach bei Abwesenheit von Harnstoff das Oktaeder, bei seiner Anwesenheit der Würfel am löslichsten sein. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung fand Vf. bei Messung der Auflösungs geschwindigkeit bestätigt u. gibt dafür in der vorliegenden vorläufigen Mitteilung eine Tabelle. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 498—99. 15/8.)

ETZOLD.

L. Hackspill, *Über den elektrischen Widerstand der Alkalimetalle*. Die Fehlerquellen der Methode von GUNTZ u. BRONIEWSKI (Journ. de Chim. physique 7. 464; C. 1909. II. 2125) vermeidet man durch Verwendung gerader Röhren von 1—2 cm Durchmesser u. 10—20 cm Länge, die mit 4 Platinelektroden versehen sind u. direkt mit dem im Vakuum destillierten Metall gefüllt werden können. Die Messung geschah mittels der THOMSONSchen Doppelbrücke. Folgende Werte (in Mikro-Ohm-cm) wurden erhalten. *Caesium*: 37,0 (37°), 36,6 (34°), 36,6 (30°), 22,1, bzw. 22,3 (27°), 19,9, bzw. 20,1 (17°), 19,2 (16°), 18, bzw. 18,2 (0°), 11,5, bzw. 12 (—75°), 4,8 (—190°). *Rubidium*: 20,9 (43°), 19,6 (40°), 13,4 (35°), 13,1 (30°), 12,9 (27°), 12,8 (23°), 12,3 (20°),

11,9, bezw. 12,1 (18°), 11,9, bezw. 12,0 (17°), 11,6 (0°), 6,3 (—78°), 2,5 (—190°).
Kalium: 8,4 (55°), 6,7 (19°), 6,7 (18°), 7,1 (16°), 6,0, bezw. 6,3 (0°), 4,0 (—75°).
Natrium: 10,2 (116°), 5,4 (55°), 4,9 (35°), 4,9, bezw. 4,6 (18°), 4,5 (17°), 4,5, bezw. 4,2 (0°), 2,8 (—75°), 1,0 (—180°). (Die Werte beziehen sich auf verschiedene Versuchsrohre, vgl. hierzu Original!) (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 305—8. [25/7.*])

BUGGE.

F. Vetter, *Beiträge zur Kenntnis der Abscheidungen des kohlen sauren Kalkes aus Bicarbonatlösungen*. Vf. suchte im Anschluß an LINCKS Untersuchungen (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 16. 495; Jenaische Ztschr. f. Naturw. 45. 267; C. 1906. I. 1113; 1909. II. 1075) über die Oolithe und Bogensteine die Abscheidungsbedingungen für Calcit u. Aragonit aus reinem W., wie aus Meerwasser und anderen salzhaltigen Lsgg. zu erforschen. Die Ergebnisse der Verss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, sind: Entgegen der Erwartung erweisen sich Aragonitkeime im allgemeinen als unwirksam, jedenfalls veranlassen sie nie ausschließliche B. von Aragonit. Wenn sie bei Krystallisation des Calciumcarbonats aus reiner Bicarbonatlsg. die Aragonitbildung zu befördern schienen, so können ebenso gut andere noch unbekannte Ursachen das abweichende Versuchsergebnis bedingt haben. Im Meerwasser scheinen Aragonitkeime die B. von Krystallen wasserhaltigen Calciumcarbonats zu hindern, nur in 2 Fällen entstanden solche aus Lsgg. von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ bei Ggw. von Aragonitkeimen. Bei Anwesenheit der letzteren erscheint Calcit nie in echten Sphärolithen oder Axiolithen, wie es bei ihrem Fehlen mit Vorliebe der Fall ist. Calcitkeime üben einen sehr merkbaren Einfluß aus, sie sind der B. unbeständiger Phasen hinderlich oder beschleunigen wenigstens deren Umwandlung. Auffallenderweise aber konnte sich trotz ihrer Ggw. in Meerwasser bei 0° neben Calcit und geringen Mengen der Modifikation VATERs die so unbeständige Verb. $CaCO_3 + 6H_2O$ bilden u. bis zum Ende des Vers. halten. Es deutet dies auf äußerst langsam erfolgende Einstellung des Gleichgewichts hin. — Reine Bicarbonatlsgg. liefern bei 0—18° auch bei beschleunigter Abscheidung nur Calcit in Rhomboedern oder unregelmäßigen, jedoch einheitlichen Krystallkörnern, doch mag derselbe wenigstens zum Teil sekundärer Entstehung sein. Daß von 29° an aufwärts neben Calcit auch Aragonit auftritt, ist längst bekannt, die Aragonitbildung wurde durch Beschleunigung begünstigt. Bicarbonathaltiges Meerwasser liefert bei beschleunigter Abscheidung stets wechselnde Mengen von sekundärem Calcit, bei 0° in Form von Rhomboedern u. Körnern, bei mittleren Temp. in Form von Sphärolithen und Axiolithen. Daneben entstehen: bei 0° Krystalle von $CaCO_3 + 6H_2O$ sowie VATERs Modifikation, bei 11 bis 18° eine dieser beiden Modifikationen stark vorherrschend, von 29° aufwärts Aragonit. Bei 14—17° liefern nicht gesättigte Meerwasserlsgg. bereits Aragonit. Aus konz. Lsg. entstand bei 10° Aragonit und Calcit zugleich. Mit Bicarbonat gesättigte Lsgg. von $CaSO_4$, NaCl, KCl, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ verhalten sich fast wie reine Bicarbonatlsgg., solche von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ wie Meerwasser. Durch NH_3 stark beschleunigte Abscheidung ergab aus reiner Bicarbonatlsg. bei gewöhnlicher Temp. zum Teil die VATERsche Modifikation mit positiver Doppelbrechung sekundär aus der zuerst ausfallenden isotropen Phase gebildet. In Meerwasser u. Mg-Lsgg. sind die Spindeln, Nadeln, Bündel, sternförmigen Aggregate, Sphärolithe von niedriger negativer Doppelbrechung beständiger als in reinem W. In bezug auf $CaCO_3 + 6H_2O$ ergaben sich mit denen BÜTSCHLIS übereinstimmende Resultate, hervorgehoben wird die große Unbeständigkeit desselben. Vf. ist geneigt, alle schwach doppeltbrechenden Sphärolithe als VATERs Modifikation zu betrachten, gleichgültig ob sie negative oder positive Doppelbrechung aufweisen. Die chemisch-physikalischen Ursachen für die Verschiedenheit der Doppelbrechung der Sphäro-

lithe, sowohl der VATERschen Modifikation, wie bei Calcit und Aragonit sind noch nicht aufgeklärt.

Aus vorstehenden Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Die B., bzw. größere Beständigkeit von Aragonit, VATERs Modifikation u. W.-haltigem Calciumcarbonat in Meerwasser ist hauptsächlich durch die Ggw. der Mg-Salze bedingt. In der Natur scheidet sich CaCO_3 auf anorganischem Wege so langsam aus Meerwasser ab, daß der wasserhaltige Kalk keinerlei Rolle spielt. Seine Krystalle dürften sich nur selten, rein örtlich und jedenfalls nur unter höheren Breiten und besonders günstigen Bedingungen (niedrige Temp., Übersättigung an Bicarbonat, Ggw. von Ammoniumcarbonat oder organischer Substanz, Abwesenheit von Calcit und Aragonit) bilden. Die sowohl bei Aragonit wie bei VATERs Modifikation beobachteten Übergänge von winzigen Nadeln über spindel-, stern- u. garbenförmige Aggregate bis zu voll ausgebildeten Sphärolithen und diejenigen der letzteren zu rundlichen, richtungslos körnigen Calcitaggregaten erhärten LINCKs Ansicht über die anorganogene B. der Sphärolithe u. berechtigen dazu, die Nadeln als „Sphärolithembryonen“, die rundlichen Aggregate als Sphärolithoide zu bezeichnen. Die Beschleunigung der Abscheidung aus Bicarbonat hat, infolge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse des Ca-Carbonats und wegen der langsamen Entstehung des Gleichgewichts für das Auftreten metastabiler Phasen des CaCO_3 nicht entfernt die Bedeutung wie für leichter l. Substanzen. Die Herst. wirklich gleicher Versuchsbedingungen ist ungeheuer schwer, die Abscheidung des CaCO_3 wird durch die geringfügigsten, oft nicht erkennbaren Anlässe in erheblichster Weise beeinflußt. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 45—109. 19/7. Jena.) ETZOLD.

Edward Thorpe und Arthur Gordon Francis, *Das Atomgewicht des Strontiums*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 400—13. London. South Kensington Imp. Coll. of Science. — C. 1910. I. 1775.) BLOCH.

G. Urbain, *Lutetium und Neoytterbium oder Cassiopeium und Aldebaranium*. Prioritätsreklamation gegen AUER v. WELSBACH (Monatshefte f. Chemie 30. 695; C. 1910. I. 601 u. S. 367) bezüglich der Zerlegung des Ytterbiums. (Monatshefte f. Chemie 31. I—VI. 30/7.) HÖHN.

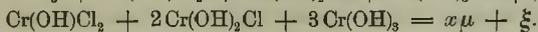
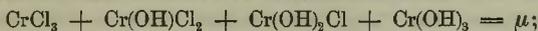
Otto Holmberg, *Beitrag zur Kenntnis des Holmiums*. Der Vf. hatte sich fast reines Scandiumoxyd aus Euxenit dargestellt, um das Element vom physikalisch-chemischen Standpunkte zu untersuchen, ließ aber die Arbeit nach den Publikationen von CROOKES und R. J. MEYER (vgl. z. B. Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 134; C. 1909. I. 9) liegen und wandte sich dem Studium des Holmiums zu. Die Geschichte des Holmiums wird kurz rekapituliert.

Der Vf. verarbeitet 29 kg Euxenit aus Arendal, Saetersdalen und Eitland, die fein zermahlen in Portionen von 1 kg mit konz. H_2SO_4 in einer Pt-Schale zersetzt werden. Der wasserlösliche Teil der Schmelze wird mit Ammoniak gefällt, der reine Nd. in konz. HNO_3 gel., aufgeköcht u. die Lsg. mit Oxalsäure gefällt; nach dem Glühen bleiben 5,5 kg Oxyde, von denen nach dem Überführen in die Oxalat- und Behandeln mit kochender konz. Ammoniumsulfatlsg. ca. 700 g in Lsg. gehen. Die Lsg. wird durch ca. 6000 Umkrystallisationen in 50 Fraktionen geteilt: die schwerlöslichsten enthalten Cerit- u. Terbinoxalat, die mittelsten Holmium-, Erbium- und Yttriumoxalat, die leichtlöslicheren Thulium-, Aldebaranium- und Cassiopejumoxalat, während sich Scandium- und Thoriumoxalat in der Mutterlauge anreichern. Die Hauptmenge des Holmiums befindet sich in dem in h. konz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. unl. Teil, der nach der m-Nitrobenzolsulfosäuremethode (vgl. C. 1906. II. 1595) behandelt wird, wobei sich das Holmium in den swl. Fraktionen zusammen mit den

Terbinerden anreichert. Von 25 Fraktionen zeigen die 5 schwerlöslichsten starke Holmiumbande. Außer Holmium sind noch enthalten: Yttrium, Erbium, Dysprosium, Terbium, Gadolinium, Europium u. Samarium. Zunächst wird mit Wismutnitrat + konz. HNO_3 weitergearbeitet zur Abscheidung von Gadolinium, Europium, Samarium und Terbium. Die holmiumhaltigen Fraktionen werden mit der Ammoniumoxalatmethode weiter behandelt. Das holmiumreichste Material, 14 g, zeigt ein At.-Gew. von 144, es enthält noch Yttrium, Terbium, Erbium u. Dysprosium. Es wird der Nitratfraktionierung unterworfen. Das At.-Gew. der reinsten Fraktion, die noch etwas Yttrium, Dysprosium und Terbium enthält, ist auf 150 gestiegen. In einer $\frac{1}{2}$ -n. Chloridlsg. wird das *Absorptionsspektrum* untersucht. Dieses zeigt, daß das Präparat praktisch frei von Erbium ist, eine kleine Menge Dysprosium und eine Spur Terbium enthält und nach dem At.-Gew. einiges Yttrium. Da die basischen Eigenschaften von Holmium und Yttrium recht verschieden sind, läßt sich durch partielle Fällung mit Anilin und partielle Zers. des Nitrates eine gute Trennung erzielen, so daß der Vf. schließlich ein At.-Gew. von 156 findet. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 2; 8 S. 13/7. [1/6.*] Upsala. Chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

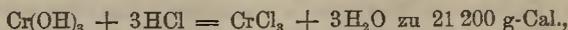
Niels Bjerrum, *Studium über Chromichlorid*. III. *Hydroxo-ochromichloride*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 581; C. 1907. II. 1482) hat Vf. nachgewiesen, daß Hexa-ochromisalze, d. h. die normalen, violetten Chromisalze in wss. Lsg. teilweise zu freier S. und lösl. basischen Salzen mit einem grünen Kation, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}''$, hydrolysiert sind. Diese Hydrolyse tritt augenblicklich ein. In größerer Menge wird dieses Kation gebildet, wenn NaOH zu Hexa-ochromichloridlsg. gesetzt wird. Mit mehr als 1 Mol. NaOH für jedes Mol. Chromichlorid fiel ein Chromihydroxyd aus, das mit S. sogleich Hexa-ochromisalz zurückbildete. Die Art Salze nennt Vf. „*offenbar basische Salze*“ im Gegensatz zu den „*latent basischen*“ welche durch langsame Hydrolyse gebildet werden u. sich nur langsam mit S. vereinigen können. Das Hexa-ochromichlorid ist monomolekular. Ihm entsprechen zwei l., offenbar basische *Chromichloride*, $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, und $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$, die ebenfalls monomolekular sind, u. weiter ein unl., graugrünes, offenbar basisches *Chromihydroxyd*, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Das Dihydroxochromichlorid, $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$, wird doch immer nur in kleiner Menge gebildet, und ein Nd. von offenbar basischem Chromihydroxyd kann nur durch Basenzusatz erhalten werden. Diese offenbar basischen Verbindungen sind Hydroxoverbb., d. h. sie enthalten Hydroxyl, welches direkt an das Chromatom geknüpft ist. Ihr Gehalt an Konstitutionswasser kann wahrscheinlich durch folgende Formeln angegeben werden: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$; $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$. Die Mengen, in denen diese drei Verb. gebildet werden, sind durch folgende Gleichungen bestimmt, in denen ξ die Konzentration freier S., μ die atomare Konzentration des Chroms und x die pro Chromatom zugesetzten Äquivalente Base bedeutet:

$$\frac{\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2}{\text{CrCl}_3} \cdot \xi = k_n; \quad \frac{\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}}{\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2} \cdot \xi = k'_n; \quad \text{Cr}(\text{OH})_3 = 0;$$

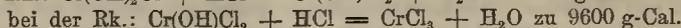


Wenn dabei $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$: ξ^2 größer als k_n wird, einer Übersättigung mit Chromihydroxyd entsprechend, werden die Konzentrationen durch die 1., 2., 4. u. 5. Gleichung in Verbindung mit der folgenden bestimmt: $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$: $\xi^2 = k_n$. Die Konstanten in diesen Gleichungen haben folgende Werte, wenn mit dezimillimolaren Konzentrationen gerechnet wird: $k_n = 0,22$ (0°), 0,62 (17°), 0,98 (25°); $k'_n \leq 0,0025$

(0°), = 0,0059 (17°); $k_h = 36\,000$ (0°), 10 200 (17°). Aus der Änderung dieser Werte mit der Temp. ergibt sich die Wärmetönung bei der Rk.:



bei der Rk.: $\text{Cr(OH)}_2\text{Cl} + \text{HCl} = \text{Cr(OH)Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zu wenigstens 8060 g-Cal.,



Die Werte der Konstanten werden etwas mit der Art und der Menge der gleichzeitig in der Lsg. anwesenden Elektrolyte verändert. Z. B. bewirken Kaliumchlorid und Chromichlorid eine Verminderung der ersten Hydrolysenkonstanten k_h . Das frisch gefällte Chromihydroxyd ist eine gut definierte chemische Verb. mit bestimmten Löslichkeitsprod. 1 (17°) = $54 \cdot 10^{-16}$; 1 (0°) = $4,2 \cdot 10^{-16}$ (in dmm-Konzentration). Durch die Gültigkeit dieser Formeln ist bewiesen, daß das Massenwirkungsgesetz in Verb. mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie selbst unter recht komplizierten Umständen die richtigen Ausdrücke der Hydrolysenverhältnisse in verd. Lsgg. geben können. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 724—59. 2/8. [27/4.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

E. Vigouroux, *Beitrag zur Kenntnis der Nickel-Silber-Legierungen*. (Vgl. DUCCELLIEZ, S. 547.) Die durch Zusammenschmelzen von reinem Ni u. Ag in einem SCHLOESINGSchen Ofen im H-Strom gewonnenen Legierungen erwiesen sich bei näherer Unters. als einfache Gemische. Eine bestimmte Verb. von Ag u. Ni existiert nicht, dagegen löst sich das Ag, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in dem festen Ni auf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 621—22. 5/7.) DÜSTERBEHN.

W. W. Strong, *Uran- und Neodymaggregate*. Frühere Unters. haben gezeigt, daß die Absorptionsbanden verschiedener *Uranylsalze* in demselben Lösungsmittel oder desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln oft verschiedene Wellenlängen haben. Noch ausgeprägter ist die Erscheinung bei den *Uransalzen*. Es ändern sich bei Veränderung des Lösungsmittels die „Solvatbanden“ von Uran- und Neodymsalzen nur hinsichtlich ihrer Intensität und nicht hinsichtlich ihrer Wellenlänge. Zusatz einer anderen S. verschiebt allmählich die Lage der Banden. Diese Verschiebung ist vielleicht ein Zeichen für das Vorhandensein einer Reihe von Aggregaten aus Salzen verschiedener Zus. Möglicherweise beruht aber die Verschiebung der Uranyl- und Uranbanden zum Teil auf Änderungen des Intensitätsverhältnisses der Banden der unl. Komponenten.

Die Ggw. freier SS. oder anderer Salze hat einen sehr großen Einfluß auf die Wellenlängen der Uranyl- und Uranbanden. Bei Ggw. von W. und Salpetersäure verschieben sie sich nach Violett. Das Gleiche zeigt sich bei den Phosphoreszenzspektren des Urans. Die Wrkg. der Ggw. konz. SS. auf die Wellenlängen der Banden zeigen Unters. der Lsgg. von *Uranylнитrat* in W. und in HNO_3 , *Uranylsulfat* in W. und in H_2SO_4 , *Uranylchlorid* in W., in HCl und in W. bei Ggw. von AlCl_3 . Banden verschiedener Salze in anderen Lösungsmitteln als W. sind für gewöhnlich sehr ähnlich. Die Spektrographie chemischer Rkk. wird an zwei Beispielen erläutert. Die Absorptionsbanden der meisten *Neodymsalze* sind praktisch identisch; doch haben wss. Lsgg. des Acetats breitere und weniger intensive Banden als die übrigen Salze. Zusatz freier SS. beeinflußt die Neodymbanden nicht sehr stark.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Solvatbanden sind ganz charakteristisch und können nebeneinander bestehen. Das bedeutet vielleicht, daß die Moleküle des Solvates eine Atmosphäre dicht um die absorbierenden Atome bilden. Diese Atmosphäre kann so beträchtlich sein, daß Veränderungen auf ihrer Außenseite wenig Einfluß auf die Absorptionsbanden haben. In manchen Fällen bilden sich

Aggregate aus S. und einem Salze, ehe sich das Salz in das der zugesetzten S. entsprechende Salz umwandelt. Die Umwandlung mancher Salze in andere erfolgt über die B. einer oder mehrerer Übergangsverb. Die Absorptionsspektren von Uranverb. enthalten keinerlei den Uranylbanden ähnliche Banden. Die Verschiebung der Uranylbanden mit der Temp. hat keinerlei Ähnlichkeit mit den Verschiebungen, deren Auftreten man erwarten sollte, falls komplexe Aggregate zerstört würden. Die „Wasserbanden“ und „Alkoholbanden“ des Neodyms gehorchen dem BEERSchen Gesetze nicht und werden durch Temperaturänderung nicht in derselben Weise beeinflusst. (Physikal. Ztschr. 11. 668—71. 1/8. [21/6.]) LETMBACH.

Frederick Soddy, *Die Beziehung zwischen Uranium und Radium*. V. (Forts. von Philos. Magazine [6] 18. 846; C. 1910. I. 329.) Die in der vorigen Abhandlung mitgeteilten Werte über die *Lebensdauer des Ioniums* müssen als falsch bezeichnet werden, da sich herausstellte, daß die Empfindlichkeit des zur Messung benutzten Elektroskops sich während der langen Beobachtungszeit vergrößert hat. Nach neueren Messungen beträgt die Periode des zwischen Uranium und Radium stehenden Prod. mindestens 35000 Jahre, doch kann auch dieser Wert nur als untere Grenze bezeichnet werden. Eine obere Grenze könnte aus dem Vers. von MEYER u. SCHWEIDLER (Wiener Anzeiger, Sitzung vom 11/6. 1909) abgeleitet werden. (Philos. Magazine [6] 20. 340—42. Aug. Physical Chemistry. Lab. Univ. of Glasgow.) SACKUR.

Frederick Soddy, *Die Strahlen und Umwandlungsprodukte von Uranium X. II.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Messungen der α -Aktivität und des an einem negativ geladenen Draht abgegebenen aktiven Beschlags von einem früher dargestellten Präparat von *Uranium X* deuten auch nach längerer Beobachtungsdauer nicht auf das Entstehen von Aktinium oder Radium. Man muß also schließen, daß das *Uranium X* entweder außerhalb der Uranium-Radiumreihe steht, oder daß zwischen Uranium X und Radium ein strahlenloses, langlebiges Zwischenprod. steht, oder daß sich Uranium X in Ionium umwandelt, welches seinerseits eine Periode von mehr als 30000 Jahren besitzt. Wahrscheinlich trifft die letzte Schlußfolgerung zu. (Philos. Magazine [6] 20. 342—45. Aug. Physical Chem. Lab. Univ. of Glasgow.) SACKUR.

Frederick Soddy und Ruth Pirret, *Die Beziehung zwischen Uranium und Radium in Mineralien*. Nach den Verss. von Frl. GLEDITSCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1451; 149. 267; C. 1909. II. 336. 1313) zeigt das Verhältnis von Uranium zu Radium in den Mineralien *Pechblende*, *Thorianit* und *Autunit* kleine, aber deutliche Unterschiede. Da bei diesen Verss. das Radium auf chemischem Wege abgetrennt worden war, so schien es wünschenswert, die Bestst. ohne Abtrennung des Ra zu wiederholen. Es ergab sich in dem Verhältnis U : Ra für Pechblende und Thorianit nur eine Differenz von 3%, welche möglicherweise innerhalb der Versuchsfehler liegen kann. In dem untersuchten, aus Portugal stammenden Autunit wurde jedoch weniger als die Hälfte des Ra gefunden, welches man nach dem Urangehalt erwarten müßte. Diese Differenz ist viel größer, als sie von Frl. GLEDITSCH an einem aus Frankreich stammenden Autunit gefunden worden war. Man muß daher schließen, daß der Autunit ein relativ junges Mineral ist, in welchem sich das radioaktive Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat, u. daß der portugiesische Autunit jüngeren Datums ist als der französische. (Philos. Magazine [6] 20. 345—49. Aug. Physical Chem. Lab. Univ. of Glasgow.) SACKUR.

Frederick Soddy, *Über die Homogenität der γ -Strahlen des Radiums*. Die Bedenken, die KLEEMAN kürzlich geäußert hat (S. 548), sind nicht stichhaltig. Die von dem Vf. experimentell genau bestätigte Formel schließt die Existenz einer

durchdringenden Sekundärstrahlung und eine Streuung der Primärstrahlung aus u. beweist daher die Homogenität der γ -Strahlen. (Philos. Magazine [6] 20. 383—84. August. [5/7.] Glasgow.) SACKUR.

Léon Kolowrat, *Über die langsame Fällung des Radiumsulfats*. Die saure Lsg. eines Radiumsalzes zeigt, wenn sie frisch mit H_2SO_4 gefällt wird, Anomalien in bezug auf die Entw. der Emanation. Anstatt mit konstanter Geschwindigkeit zu verlaufen, wird diese Entw. mit der Zeit langsamer. Eine Reihe von Verss., die zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellt wurden, ergab folgendes. Das unter der Einw. von H_2SO_4 gebildete Radiumsulfat bleibt partiell in Lsg., wenn die Fl. filtriert wird; darauf fällt es allmählich aus, wobei aber die Niederschlagsmenge zu klein ist, um sichtbar zu werden. 'Der gefällte Teil entwickelt nicht mehr seine ganze Emanation, sondern sammelt sie zum größten Teil an. Beim Erhitzen löst sich ein Teil des Nd. wieder, und die angehäuften Menge Emanation wird in Freiheit gesetzt. Jeder Temp. entspricht eine bestimmte Löslichkeit und infolge dessen eine bestimmte Entw. (Le Radium 7. 157—59. Juni. [50/6.] Paris. Fac. des sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

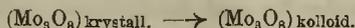
Ernst Cohen und Katsuji Inouye, *Physikalisch-chemische Studien am Blei*. I. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 202—6. 9/8. — C. 1910. II. 441.) LEIMBACH.

G. Urbain, M. Blondel und Obiedow, *Extraktion von Germanium aus Blenden*. (Vgl. URBAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 602; C. 1910. I. 377.) Aus 550 g einer mexikanischen Blende erhielten die Vff. etwa 5 g reines Germanium. Zur Darst. genügender Mengen von demselben muß man fortab von den Blenden ausgehen. — Zur Isolierung behandelt man das pulverisierte Erz mit konz. H_2SO_4 , vertreibt den Überschuß derselben, nimmt den Trockenrückstand mit W. auf (im unl. Rückstand findet sich noch Ge), behandelt nach und nach mit Na_2S -Lsg., bis die Fl. kein Ge mehr enthält, löst das Zn mit (nicht unter) 15%ig. H_2SO_4 weg, calciniert die Sulfide in einer oxydierenden Atmosphäre (oder behandelt sie mit HNO_3), bringt mit H_2SO_4 das Ge in Lsg., fällt in stark saurer Lsg. mit H_2S , behandelt die Sulfide wie vorher, fällt nach dem Konzentrieren u. nach HCl -Zusatz zum letzten Mal mit H_2S , fällt teilweise mit NH_3 , löst die ersten Ndd. in H_2SO_4 , fällt mit überschüssigem NH_3 , filtriert und kocht das Filtrat. Die in stark saurer HCl -Lsg. als Sulfide gefällten As, Mo u. Ge behandelt man mit nicht überschüss. NH_3 u. neutralisiert die ammoniakal. Lsg. allmählich mit verd. S., worauf man das Ge in einer Fraktion rein erhält. Es wird dann in stark saurer Lsg. als reines, weißes Sulfid gefällt. — Die Ge-haltigen Oxydrückstände behandelt man naß oder trocken mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, sodann mit überschüssigem Na_2S , behandelt die Filtrate mit SS. und reinigt die Ge-haltigen Sulfidniederschläge mit NH_3 , wie oben angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1758—60. [27/6.*.]

BLOCH.

A. Dumanski und Aksjonow, *Über die Lösungen des blauen Molybdänoxyds*. Vff. haben Lsgg. des blauen Molybdänoxyds nach BILTZ (vgl. W. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2964; C. 1905. II. 524) und nach MUTHMANN (vgl. MUTHMANN, LIEBIGS Ann. 238. 124; C. 87. 889) dargestellt. Die Lsg. nach BILTZ ist bei nicht zu verd. Konzentrationen kolloid; sie zeigt im Ultramikroskop viele Submikronen in lebhafter Bewegung. Bei größerer Verdünnung, bei welcher noch viele Teilchen in kolloiden Metallsgg. sichtbar sind, sind weder Submikronen, noch Amikronen bemerkbar. Die Lsg. war nicht frei von H_2SO_4 und Ammoniumsalzen. Die Lsg. nach MUTHMANN war frei von Elektrolyten und enthielt 6,93 g Mo_3O_8 im Liter. Diese Lsg. zeigte keine Submikronen und Amikronen. Mol.-Gew. 440 nach der

kryoskopischen Methode. Die Moleküle in dieser Lsg. sind also unpolymerisiert. Durch Zufügen von NH_4Cl oder BaCl_2 u. anderen Salzen polymerisieren sich die Moleküle des Oxyds und gehen sogleich in den kolloiden Zustand über.



durch die Ggw. von Elektrolyten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 20—21. Juli. [7/4.]) ALEFELD.

Wilhelm Prandtl und Benno Bleyer, *Über das Atomgewicht des Vanadins. II. Der Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids und das Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_3$.* Analyse von Vanadinoxytrichlorid. (I. Mitt. vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 152; C. 1910. I. 605.) Vff. führten noch eine weitere Versuchsreihe mit erheblich größeren Mengen (5—10 g) Substanz aus. Die Einzelresultate sind im allgemeinen von der Substanzmenge unabhängig. At.-Gew. des V = $51,061 \pm 0,024$ als Mittelwert aus allen Versuchsreihen.

Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_3$. Zur *Darstellung von Vanadinpentoxyd* destillierten Vff. reines Vanadinoxychlorid in reines W., ließen mehrere Tage über KOH stehen, dampften ein, befeuchteten auf dem Wasserbade, bezw. einem Gasofen so lange erst mit W., bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen, darauf wiederholt mit reiner konz. HNO_3 und erhitzen schließlich bis zur Gewichtskonstanz im O_2 -Strom zum Schmelzen. *Vanadinpentoxyd*, V_2O_5 (nach dem Schmelzen in O_2 5—10 cm lange, ca. 5 mm breite, glänzend braunrote, in dünner Schicht gelbbraune und klar durchsichtige, nicht hygroskopische Prismen; $D.18_4$ 3,357), benetzt beim Schmelzen Pt und überzieht die Pt-Gefäße allmählich schließlich auch auf der Außenseite in sehr dünner Schicht; wird durch H_2 schon bei gelindem Erhitzen zu V_2O_3 reduziert (bei zu hoher Reduktionstemp. bildet sich ein leicht schmelzbares Gemenge von V_2O_5 und V_2O_3 , welches sich aufbläht und Blasen wirft). — *Vanadintrioxyd*, V_2O_3 (amorphes, schwarzes Pulver; $D.18_4$ 4,870), glüht bei gelindem Erhitzen an der Luft und besonders in O_2 lebhaft unter B. von V_2O_5 auf (bis zur Gewichtskonstanz ist stundenlanges Schmelzen in O_2 erforderlich); auch völlig erkaltetes V_2O_3 nimmt an der Luft allmählich O_2 auf. — Aus dem Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_3$ erhielten Vff. als At.-Gew. V = $51,374 \pm 0,033$. Dieser Wert ist bedeutend höher als der aus VOCl_3 abgeleitete. Vermutlich enthielt das V_2O_3 noch höhere Oxyde. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 257—65. 7/7. [28/4.] München. Lab. für angew. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

C. Blaß, *Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Verbindungen.* *Kaliummolybdänhexarhodanat*, $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pseudohexagonal, $a : c = 1 : 0,67197$. Härte ca. 5. Vollkommene basale Spaltbarkeit. Eine Platte senkrecht zur Hauptachse hellt zwischen gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld auf, daher trotz der geometrischen Übereinstimmung nicht echt hexagonal. — *Ammoniummolybdänhexarhodanat*, $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch, $0,60721 : 1 : 0,88406$. Meist Zwillinge nach dem als Form fehlenden Dome {021}. — *Natriummolybdänhexarhodanat*, $\text{Na}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Triklin, $b : c = 1 : 0,98114$, $\alpha = 72^\circ 46'$, $\beta = 107^\circ 12'$, $\gamma = 115^\circ 47'$. Tafeln, dünne Blättchen und Schuppen. — *Kaliumchromidhexarhodanat*, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pseudohexagonal, $a : c = 1 : 0,67934$. Härte ca. 7. Unvollkommene basale Spaltbarkeit. Optisch sich wie das entsprechende Molybdänsalz verhaltend. Kugeln von typisch hexagonalem Habitus. — *Ammoniumchromidhexarhodanat*, $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch, $0,61109 : 1 : 0,87651$. Härte ca. 7. —

Natriumchromidhexarhodanat, $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Triklone, dünne Blättchen, $\alpha = 74^\circ 1'$, $\beta = 107^\circ 44'$, $\gamma = 114^\circ 46'$. Nach alledem sind isomorph weder die Hexarhodanatosalze des Molybdäns noch die des Chroms unter sich isomorph, wohl aber die entsprechenden Salze der Mo- und der Cr-Reihe. — *Corydin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ oder $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Tetragonal-trapezoeidrisch, $a:c = 1:0,39896$. Härte etwa gleich der des Talkes. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, weniger deutliche nach {001}. Zirkularpolarisierend, und zwar rechtsdrehend (für Li $10^\circ 28'$, für Na $13^\circ 9'$, für Ti $14^\circ 19' 20''$). — *Bulbocapnin*, $\text{C}_{19}\text{N}_3\text{NO}_4$, F. 199—200°. Rhombisch hemiedrisch (bereits von TRAUBE gemessen) $0,7252:1:0,71792$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, geringere nach {001}, Härte zwischen 2 und 3. — *Bulbocapninmonomethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. (Hergestellt durch GADAMER durch Einw. von Jodmethyl in alkoh. Lsg. oder von Diazomethan in äth. Lsg. auf Bulbocapnin). Optisch-aktiv (Lsg. in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +247,2^\circ$). Tetragonal-hemiedrisch, $a:c = 1:1,0554$. Starke negative Doppelbrechung. — *Monobenzoylbulbocapnin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. (Hergestellt durch GADAMER durch Ersatz des H der freien Phenol-OH-Gruppe durch die Benzoylgruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$). Optisch-aktiv (Lsg. in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +92^\circ 7'$). Rhombisch, $0,89437:1:0,63116$. Meist Tafeln. — *Ephedrinphenylthioharnstoff*, F. 115°, zugleich Zers. Optisch-aktiv (Lsg. in A. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -105,1^\circ$). Rhombisch hemiedrisch sphenoidal, $0,81703:1:0,42834$. Härte zwischen 1 u. 2. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {010}, weniger deutliche nach {001}. Schwache positive Doppelbrechung. — *Pseudoephedrinthioharnstoff* (Arch. der Pharm. 246. 566; C. 1909. I. 29). Optisch-aktiv (Lsg. in A. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,8^\circ$). Rhombisch, meist Rosetten, $0,37134:1:0,62669$. Vollkommene basale Spaltbarkeit, Härte ca. 2.

Patschoulialkohol, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Optisch-aktiv, linksdrehend (geschmolzen $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -118^\circ$, in alkoh. Lsg. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -124,5^\circ$). Hexagonal, $a:c = 1:0,56528$. Mäßige, negative Doppelbrechung. (TRAUBES abweichende Angaben mögen sich auf einen anderen A. beziehen.) — *Cedrol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. F. 83—87°. Optisch-aktiv, linksdrehend. Rhombisch, $0,98385:1:0,70502$. Härte etwa 2. Vorzügliche Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {110}. Positive Doppelbrechung. — *Cypressencampher*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Deutlich vom Cederncampher abweichend. Rhombisch, $0,98844:1:0,71772$. Spaltbarkeit wie beim Cedrol. — *Guajol (Champacol)*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Trigonal-pyramidal, $a:c = 1:0,54959$. Vollkommene prismatische Spaltbarkeit. Härte ca. 4. Sehr schwache positive Doppelbrechung. — *Benzoyl Eugenol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Monoklin, $1,5829:1:1,0713$, $\beta = 80^\circ 23' 30''$. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {110}. Härte ca. 4. — *Acetisoegenol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Rhombisch, $0,68815:1:0,97672$. Spaltbarkeit nach {010}. Härte ca. 5. Ziemlich starke Doppelbrechung. — *Isopirol (Isapirol)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Monoklin, $0,876502:1:1,7878$, $\beta = 89^\circ 10'$. Dünne Tafeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {110}. Härte ca. 1. — *Menthylbenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Optisch-aktiv, linksdrehend, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -90,72^\circ$. Rhombisch, $0,76134:1:0,24476$. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {010}. — *Guajolglycerin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}(\text{OH}_2)$. Rhombisch, $a:b = 0,23916:1$. Spaltbarkeit nach {110}. — *α' -Methyl- α -äthylolpiperidin* (dargestellt von REMMLER, durch Kondensation aus α, α' -Lutidin u. 1 Mol. Formaldehyd zunächst α' -Methyl- α -äthylolpyridin, daraus durch Reduktion nach LADENBURG den obigen Körper). Rhombisch $0,6777:1:0,61179$. Tafeln. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, weniger deutlich nach {010}. Härte ca. 4. (Ztschr. f. Kristallogr. 48. 20—44. 19/7. Breslau.) ETZOLD.

A. Moreschi, *Untersuchungen in der Cholesteringruppe. Über das Isocholesterin*. VIII. Mitteilung. (Vgl. MENOZZI und MORESCHI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 187; C. 1910. I. 1777.) Wollfett wurde wiederholt mit sd. A. extrahiert, in gewohnter Weise verseift, das Unverseifbare wurde trocken einige

Stunden mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid geschm., nochmals mit sd. A. extrahiert, in Ä. gel. und mit A. gefällt. Man erhält so die *Benzoesäureester* des gewöhnlichen *Cholesterins* und des *Isocholesterins*, die man durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Bzl. + Ä. trennen kann. Das *Benzoat* des gewöhnlichen *Cholesterins* mit C 83,45 u. H 9,96%, F. 149°, zeigt in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{15} = -15,1^\circ$, das *Benzoat* des *Isocholesterins*, kleine Nadeln mit C 83,01, bezw. 83,25 u. H 10,44, bezw. 10,21%, F. 199°, zeigt dagegen in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{16} = +73,33^\circ$. Das aus dem Benzoat durch alkoh. KOH freigemachte *Isocholesterin*, dünne Nadeln (aus Aceton + Ä.), F. 140—141°, mit C 83,52, bezw. 83,73 und H 11,9, bezw. 11,77% — kryoskop. Bestst. in Naphthalin ergaben Mol.-Gew. 372, 378, bezw. 375, ber. für $C_{26}H_{45}OH$ 374, für $C_{27}H_{47}OH$ 386 —, zeigt $[\alpha]_D^{17} = +59,1^\circ$. Mit H erleidet Isocholesterin in äth. Lsg. auch bei Ggw. von Platinschwarz keine Veränderung im Gegensatz zum gewöhnlichen Cholesterin. In möglichst wenig Ä. gel. mit überschüssigem Brom gibt Isocholesterin eine leicht schm. halogenhaltige *Verb.*, die in alkoh. KOH eine gelbe Lsg. bildet, die sich beim Kochen grün färbt und beim Abkühlen wieder gelb wird. Nach seinem Verhalten gehört das Isocholesterin wohl zur Gruppe der Hydrosterine. — *Formiat des Isocholesterins*. B. beim Erhitzen von Isocholesterin mit überschüssiger Ameisensäure auf dem Wasserbade. Krystalle (aus absolutem A., dann aus Aceton und Ä.), F. 108—110°, $[\alpha]_D^{17} = +46,47^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 53—57. 17/7.* Mailand. Agrikulturchem. Lab. der R. Scuola superiore di Agricoltura.) ROTH-Cöthen.

Marcel Guerbet, *Über die Konstitution der durch Kondensation der sekundären Alkohole mit ihren Natriumderivaten entstehenden Alkohole*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 628—37. 5/7. — C. 1910. I. 2010.) DÜSTERBEHN.

Niro Masuda, *Über die Bildung von Ätherschwefelsäure aus Schwefelharnstoff*. Der Vf. hat die von SATO (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 378; C. 1910. I. 555) beobachtete Steigerung der Ausscheidung von Phenolschwefelsäure bei Verabreichung gewisser schwefelhaltiger Verbb. zu erklären versucht. Die auf Veranlassung von E. SALKOWSKI mit *Thioharnstoff* bei S-reichem und S- und N-armem Futter angestellten Verss. ergaben, daß subcutan eingeführter Thioharnstoff den neutralen Schwefel des Harns erheblich vermehrt und als solcher im Harn nachweisbar ist; ein anderer Teil erscheint als Ätherschwefelsäure im Harn. Ob außerdem auch Vermehrung der Sulfatschwefelsäure eintritt, ließ sich nicht entscheiden. Die Entstehung der Ätherschwefelsäure aus den von SATO eingeführten schwefelhaltigen Verbb. ist danach nicht erst durch die Zufuhr von Phenol von außen angeregt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 28—34. 20/6. [12/5.] Chem. Abt. Pathol. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

E. Ferrario, *Über die Einwirkung von Halogenderivaten des Schwefels auf Organomagnesiumverbindungen*. Mitbearbeitet von **H. Vinay**. Das Schwefelchlorür (Chlorschwefel), S_2Cl_2 , reagiert heftig auf Organomagnesiumverbb., und zwar nach der Formulierung $Cl-S-S-Cl$, nicht nach der Formel $Cl-S(:S)-Cl$. Neben der normalen Wirksamkeit übt es auch eine chlorierende u. kondensierende Wrkg. aus, es entstehen z. B. mit Phenylmagnesiumbromid Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, u. Thiophenol, C_6H_5SH ; daneben Chlorbenzol, C_6H_5Cl , und Diphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$. Amorpher S ist entweder direktes Reaktionsprod. oder sekundäres Prod. aus dem gleichfalls entstehenden Phenyltetrasulfid, $(C_6H_5)_4S_4$. Gießt man umgekehrt die Organomagnesiumverb. in den Chlorschwefel, so bilden sich mehr Polysulfidverbb. — Mit Methylmagnesiumbromid bildet sich Methylsulfid, $(CH_3)_2S$, Methyldisulfid, $(CH_3)_2S_2$, u. Methyltrisulfid, $(CH_3)_3S_3$. — Mit Äthyl-

magnesiumbromid entstehen Äthan, Äthylchlorid, Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, und Äthyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$. — Das Schwefeldichlorid, SCl_2 , gibt mit C_6H_5MgBr hauptsächlich Phenylsulfid und Diphenyl, weniger Chlor- u. Brombenzol und Polysulfidverb. — Das Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , verhält sich gegenüber Organomagnesiumverb. wie ein Gemisch von $SCl_2 + Cl_2$, es entstehen viel Chlorbenzol und sehr wenig Schwefelverb. u. Diphenyl. — Die schwefelnde u. kondensierende Wrkg. vermindert sich merklich vom Schwefelchlorür zum Tetrachlorid, während sich die chlorierende Wrkg. vermehrt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 518—27. 20/6. [1/5.] Lab. f. org. u. anorg. Chemie. Genf.)

BLOCH.

E. E. Blaise und **A. Koehler**, *Über die Ringschließung der Diketone*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 1752.) Nachzutragen ist folgendes. ω -Propionyl-n.-Buttersäure, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 50°. Semicarbazon, Krystalle aus abs. A., F. 196°. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{17}O_4N_3$, braune, mkr. Krystalle aus verd. A., F. 123°, ll. in h. A. — 1-Äthanoyl-2-methyl-1-cyclopenten-1 (nebenstehend), farblose Fl. von angenehmem, durchdringend campherartigem Geruch, Kp.₉ 66—68°, Kp.₇₅₅ 188—189° (korr.). Semicarbazon, $C_9H_{15}ON_3$, Krystalle aus A., F. 180°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 655—61. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Joseph Samuel Hepburn, *Neue Fortschritte in der Chemie der Zuckerarten*. Zusammenfassende Darst. der Unterss. EMIL FISCHERS über die Kohlenhydrate u. die Wrkkg. von Enzymen. (Journ. Franklin Inst. 170. 85—116. August. [12/5.*])

RÜHLE.

E. Berl und **A. Fodor**, *Über stickstoffhaltige Abbauprodukte bei der alkalischen Verseifung von Cellulosenitrat*. Die Zus. der Polysaccharide entspricht der Formel $nC_6H_{12}O_6 - (n - 1)H_2O$ (vgl. KILIANI, Chem.-Ztg. 32. 366; C. 1908. I. 1834). Bei einer Kondensation von n Molekülen Hexose zu einem Polysaccharid sind $2 + 3n$ substituierbare Hydroxylgruppen vorhanden; wird diese Zahl auf eine Formel mit 6 C-Atomen bezogen, so ergibt sich bei n -facher Kondensation die Zahl der substituierten OH-Gruppen zu $\frac{2}{n} + 3$. Die maximale Zahl der substituierbaren OH-Gruppen der Cellulose wird demnach bei ihrem großen Mol.-Gew. annähernd gleich 3, was mit den tatsächlich beobachteten Verhältnissen bei Cellulosenitrat-, -acetat- u. -acetonitrat- übereinstimmt. — Die bisher vorgeschlagenen Strukturformeln für Cellulose, alle aufgebaut auf der falschen Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, sind abzuweisen; sie bringen vor allem auch nicht zum Ausdruck, daß durch symm. Abbau Cellobiose und Glucose entstehen, und gestatten nicht, die Beziehungen von Cellulose zu Oxycellulose zu veranschaulichen. Letztere Beziehungen haben die Vff. zum Gegenstand ihrer Unterss. gemacht.

Führt man bei der Verseifung von Cellulosenitrat mit Sodalsg. oder alkoh. Kali den Abbau nicht so weit, daß stickstofffreie aliphatische SS. als einzige Abbauprod. entstehen, so erhält man N-haltige, den N als Salpetersäurerest u. wahrscheinlich auch als Salpetrigsäurerest enthaltende Abbauprod., die als veresterte Oxycellulosen anzusprechen sind. Hierher gehört auch die vermeintliche „Tetra-nitrocellulose“ von EDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 184). — Die geringe Viscositätszunahme der Acetonslg. gegenüber reinem Aceton (1,10—1,33 bei 2%ig., 1,11—1,69 bei 5%ig. Lsg., dagegen 9500 bei hochnitrierter Cellulose und 13,5 bei Kollodiumwolle in 2%ig. Lsg.) deutet auf außerordentlich starken Abbau des Cellulosemoleküls. Mol.-Gew.-Bestst. dieser Prodd., für die der Name „Cellonsäure-ester“ vorgeschlagen wird, in absol. A., bezw. Ä. ergaben, daß höchstens 4 und

mindestens 2 Komplexe mit je 6 C-Atomen vorhanden sind. — Die in A. 1., in Ä. unl. „*Cellonsäurenitrate*“ leiten sich ab von anhydridartig verknüpften, lactonisierten *Glucosidohexonsäuren*, $C_{24}H_{38}O_{21}$; diese sind entstanden zu denken durch Austritt von $5H_2O$ (3 durch Anhydrierung, 2 durch Lactonisierung) aus 2 Mol. Hexonsäure. Die Zus. der Nitrate entspricht dem *Pentanitrat*, $C_{24}H_{38}O_{16}(NO_3)_5$; ihre Stabilität ist nicht groß, Verpuffungspunkt 163° . Sie sind ausgesprochen sauer und liefern Phenylhydrazin- u. p-Bromphenylhydrazinderivate, $C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_5(C_6H_5N_2H)_3$ und $C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_5(C_6H_4BrN_2H)_3$.

Neben den in Ä. unl. Cellonsäurenitrat entstehen beim alkal. Abbau von Cellulosenitrat in Ä. 1., N-haltige Prodd., anscheinend Salpetrigsäureester, deren Zus. mit der Annahme einer molekularen Mischung von *Glucosidogluconsäurelactonnitrit* und *Glucosidohexonsäurelactonnitrit* übereinstimmt. Diese in Ä. 1. Prodd. entstehen aus den ätherunl. Verb. durch Behandlung mit verd. oder konz. H_2SO_4 u. sind als Zwischenprodd. bei der Darst. N-freier Abbauprodd. durch symm. Verseifung der Cellonsäurenitrate anzusprechen. Bei der sauren Verseifung der Cellonsäurenitrate und der in Ä. 1. Cellonsäureester werden bei genügend langer Einw. der H_2SO_4 und Entfernung der freigemachten HNO_3 N-freie, optisch-aktive Abbauprodd. erhalten, einerseits Hexose, wahrscheinlich Glucose, andererseits Hexonsäure. Hexonsäure entsteht ferner neben Oxybrenztraubensäure aus Cellonsäurenitrat mit absol. alkoh. Schwefelammonium.

Für die *Konstitution der Oxycellulosen* ergibt die Konstitutionsaufklärung der Cellonsäureester folgendes: Das *Celloxin*, $C_6H_{10}O_6$, hat die Zus. eines Hexonsäurelactons. Es werden je nach dem Oxydationsgrad mehr oder weniger Hexosekomplexe in dem Polysaccharid oxydiert zu Hexonsäure, unter gleichzeitigem, mehr oder minder starkem Abbau des Moleküls. Durch die Ausbildung von Carboxylgruppen erklärt sich die saure Natur der Oxycellulosen und die B. von Phenylhydraziden; andererseits erfolgt durch die Spaltung des komplexen Polysaccharidmoleküls Freilegung vorher maskierter Aldehydgruppen, die reduzierende Wrkg. u. B. von Hydrazonen ermöglichen. Zwischen dem reinen Polysaccharid u. den ätherartig verknüpften Glucosidohexonsäuren existieren Übergänge, in denen, wie bei den Cellonsäurenitrat, gleiche Moleküle Hexose und Hexonsäure verbunden sind. — Die B. von Cellonsäurenitrat beim Behandeln von Cellulosenitrat mit Soda ist für die Stabilisierung von Cellulosenitrat von wesentlicher Bedeutung.

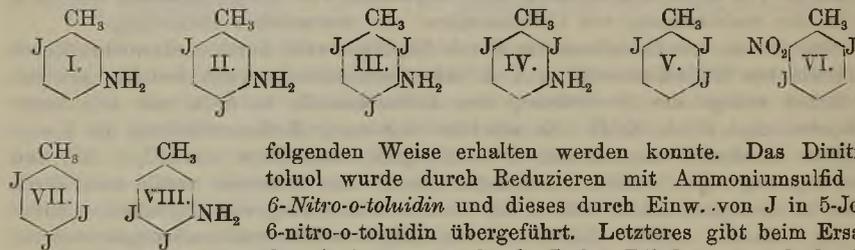
Der Abbau von Cellulosenitrat durch Na_2CO_3 wurde durch mehrwöchentliches Schütteln von Kollodiumwolle in Ä.-A. mit überschüssiger verd. Sodalsg. bewirkt. — Rasch erfolgt die *Denitrirung von Kollodiumwolle* in Ä.-A. mit 1,8, bezw. 2 Äquivalenten alkoh. KOH. Es scheiden sich unter Rotbraunfärbung der Lauge sirupöse Alkalisalze aus, die sich in verd. H_2SO_4 unter Entw. von CO_2 u. NO und Hinterlassung eines weißen Rückstandes lösen. Aus letzterem erhält man durch Lösen in verd. wss. Alkali, Fällen mit verd. S. u. Trennung von Oxycellulose durch 96%ig. Alkohol reines *Cellonsäurenitrat (Diglucosidohexonsäurelactonpentanitrat)*, $[2C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_7 - 5H_2O](NO_3)_5$; weißes Pulver, unl. in Ä., ll. in verd. Alkalien; Mol.-Gew. in sd. A. gef. 837,7 u. 565,5. — Mit Phenylhydrazin in Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht die Verb. $C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_5(C_6H_5N_2H)_3$; braun, amorph, l. in w. Sodalsg. u. sehr verd. Lauge, durch SS. wieder fällbar; zers. sich mit konz. H_2SO_4 . — p-Bromphenylhydrazinderivat, $C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_5(C_6H_4BrN_2H)_3$, ziegelrotes Pulver, l. in verd. w. Sodalsg. und NaOH, durch SS. wieder fällbar.

Die nach dem Abtrennen der sirupösen Alkalisalze erhaltene alkoh. Mutterlauge enthält neben etwas Cellonsäurenitrat das molekulare Gemisch von *Glucosidohexonsäurelactontrinitrit* und *Glucosidodihexonsäurelactontrinitrit*; orangegelbes, kristallinisches Pulver, rasch und leicht mit gelbbrauner Farbe l. in absol. A., Ä. u. Aceton. Unl. in W., goldgelb l. in verd. Lauge; die Lsg. reduziert FEHLINGSche

Lsg. kräftig. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. wird nur bei Anwendung sehr verd. Löselaugung Fällung erzielt. Konz. H_2SO_4 löst langsam; die Lsg. zers. sich plötzlich explosionsartig unter starker Verkohlung. Mit alkoh. KOH entstehen in der alkoh. Lsg. rotbraune Salze. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 254—56. 1/7. 269—73. 15/7. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Photochemische Synthese der Kohlenhydrate und der quaternären Verbindungen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 5—11. 1/7. — C. 1910. II. 538.) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler, *Über die Einwirkung von Jod auf m-Toluidin.* WHEELER u. LIDDLE (Amer. Chem. Journ. 42. 441. 489; C. 1910. I. 525. 628) haben gezeigt, daß aus p-Toluidin beim Vermischen mit Jod leicht ein Dijodderivat erhalten werden kann, während o-Toluidin unter den gleichen Bedingungen eine Monojodverb. gibt. In der vorliegenden Abhandlung wird das Verhalten des m-Toluidins beschrieben. Bei dieser Base ist das Bestreben, Jod aufzunehmen, am stärksten. Zum mindesten entstehen die drei Verb. I., II. und III. Bei den verarbeiteten Quantitäten m-Toluidin konnten keine anderen Verb. isoliert werden, doch wird wahrscheinlich auch etwas 4-Jod-m-toluidin und auch 2,6-Dijod-m-toluidin gebildet. Wie bei der Einw. von Br, HNO_3 etc. wird zuerst die Stellung angegriffen. 6-Jod-m-toluidin (I.) ist schon von ARTMANN (Monatshefte f. Chemie 26. 1099; C. 1905. II. 1584) auf indirektem Wege erhalten worden. Die anderen Derivate sind neu. Ihre Struktur wurde in folgender Weise ermittelt. 4-Jod-m-toluidin (aus 3-Nitro-4-jodtoluol, WILLGERODT, SIMONIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 269; C. 1906. I. 662) und 6-Jod-m-toluidin geben beim Vermischen mit Jod dieselbe 4,6-Dijodverb. (II.), während letztere Verb. und 2,6-Dijod-m-toluidin dasselbe Trijodderivat (III.) geben. 2,6-Dijod-m-toluidin (IV.) wurde aus 2-Jod-m-toluidin (WHEELER, LIDDLE, Amer. Chem. Journ. 42. 452; C. 1910. I. 527) durch Einw. von JCl auf das Acetylderivat und Verseifen dargestellt. Daß dabei 2,6-Dijodtoluol entsteht, geht daraus hervor, daß die Base beim Diazotieren und Behandeln mit KJ in 2,3,6-Trijodtoluol (V.) übergeht, und daß dasselbe Trijodtoluol (F. 80,5°) aus 2,6-Dinitrotoluol in der



folgenden Weise erhalten werden konnte. Das Dinitrotoluol wurde durch Reduzieren mit Ammoniumsulfid in 6-Nitro-o-toluidin und dieses durch Einw. von J in 5-Jod-6-nitro-o-toluidin übergeführt. Letzteres gibt beim Ersatz der Aminogruppe durch J 2,5-Dijod-6-nitrotoluol oder 2-Nitro-3,6-dijodtoluol (VI). Dies wurde durch $FeSO_4$ und NH_3 zu 3,6-Dijod-o-toluidin reduziert und dann in der üblichen Weise in 2,3,6-Trijodtoluol (V.) übergeführt.

Experimentelles. Wird m-Toluidin mit Jod im Verhältnis 1 Mol. Base : 2 J bei Ggw. von Ä., W. und überschüssigem $CaCO_3$ gemischt, so entsteht ein Gemisch aus unverändertem Toluidin und Mono- und Dijodtoluidinen. Dasselbe ist der Fall, wenn auf 1 Mol. Base 3 J genommen werden. Kommen auf 1 Mol. Base 4 J, so besteht das Gemisch aus Mono-, Di- und Trijodtoluidinen, u. es überwiegen die Di-Derivate. Ein Gemisch aus 1 Mol. Base und 6 J gibt Trijodtoluidin und verharztes Material. Bei weiter steigender Jodmenge steigt auch die Menge

des verharzten Materials. Alle Monojodderivate des m-Toluidins riechen unangenehm. Beim 4-Jod-m-toluidin ist dieser Geruch am stärksten, beim 5-Jod-m-toluidin dagegen, das allein beim Aufbewahren haltbar ist, kaum wahrnehmbar. Eine geringe Menge einer Verunreinigung erniedrigt den F. dieser Basen stark. Die niedrigeren Jodderivate sind im unreinen Zustande fl. Alle beschriebenen Verbb. geben beim Befeuchten mit H_2SO_4 und Erwärmen J ab. An den Kern gebundenes J aromatischer Verbb. scheint gegen SS. empfindlicher zu sein, als gegen Alkalien.

Mit **Charles Hoffman**. *6-Jod-m-toluidin* (I.) wird am besten dargestellt aus m-Acettoluid durch Einw. der äquimolekularen Menge JCl in Eg. Ausbeute an 6-Jod-m-acettoluid (F. 132—134°) 70% der Theorie. Das Acetylderivat wird durch KOH in wenig A. (8,2 g KOH auf 14,2 g Acetylderivat) verseift und der Verdampfungsrückstand mit Wasserdampf dest. Ausbeute 74% der Theorie. Farblose Platten. F. 37—39° (aus PAe.). Das Acetylderivat wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MgSO_4$ in *6-Jod-m-acetaminobenzoesäure*, $C_6H_5O_2NJ$, übergeführt. Ausbeute 52% der Theorie. Farblose, prismatische Nadeln (aus W.), F. 210°, ll. in A. Wird aus alkal. Lsgg. durch Essigsäure gefällt. In Anbetracht der Beständigkeit der isomeren Jodaminobenzoesäuren (vergl. WHEELER, LIDDLE, l. c.) ist es überraschend, daß die der vorstehenden Acetylaminobenzoesäure entsprechende 6-Jod-3-aminobenzoesäure äußerst unbeständig ist. Versucht man, die Acetylverb. durch HCl oder durch alkoh. KOH zu verseifen, so erhält man als Prod. nur amorphe, dunkel gefärbte MM. — *4,6-Dijod-m-toluidin*, $C_7H_7NJ_2$ (II.), dicke, farblose Nadeln (aus A.), F. 73—74°, ll. in A., PAe., Ä., Bzl. Gibt mit HCl und H_2SO_4 wl. Salze, die durch W. zers. werden. Das Hydrochlorid krystallisiert aus A. in langen Nadeln. Die alkoh. Lsg. gibt beim Kochen J-Dämpfe ab. *Acetylderivat*, $C_9H_9ONJ_2$, lange, farblose Nadeln, F. 213°, wl. in A., unl. in W. Ist gegen $KMnO_4$ auffallend beständig. Bei 7-tägigem Erwärmen mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. bei Ggw. von $MgSO_4$ konnten aus 11 g nur 0,4 g einer Säure, F. 260°, erhalten werden. Auch bei 4-stdg. Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr wird nur eine kleine Menge oxydiert. — *2,4,6-Trijod-m-toluidin*, $C_7H_5NJ_3$ (III.), entsteht aus 4,6-Dijod-m-toluidin durch Einw. der äquimolekularen Menge Jod bei Ggw. von Ä., W. und überschüssigem $CaCO_3$ in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Lange, hellbraune Härchen (aus A.), F. scharf 135°, wl. in A. Gibt mit wss. SS. keine Salze. Essigsäureanhydrid wirkt beim Erwärmen nicht ein. Das *Acetylderivat*, $C_9H_5ONJ_3$, entsteht aber beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid. Krusten von Nadeln (aus A.), F. 265°, mäßig l. in A. Bei Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. geht 2,4,6-Trijod-m-toluidin in *2,3,4,6-Tetrajodtoluol*, $C_7H_4J_4$, über. Ausbeute 92% der Theorie. Lange Nadeln (aus Bzl.), F. 170°, mäßig l. in Bzl.

Mit **Charles A. Brautlecht**. *2,6-Dijod-m-acettoluid*, $C_8H_6ONJ_2$, B. durch Einw. von 11,6 g JCl auf 9,8 g 2-Jod-m-acettoluid in Eg. Ausbeute 78% der Theorie. Farblose Prismen (aus A.), F. 171°. — Geht beim Verseifen mit alkoh. KOH in *2,6-Dijod-m-toluidin*, $C_7H_7NJ_2$, über. Farblose Nadeln u. Prismen (aus A. + PAe.), F. 88°. Ausbeute 82% der Theorie. Ist langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Gibt ein in 10%ig. HCl wl., in A. ll. Hydrochlorid, das durch W. zers. wird. Geht bei Einw. der äquimolekularen Menge J in Ä. in 2,4,6-Trijod-m-toluidin über. Bei Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. entsteht *2,3,6-Trijodtoluol*, $C_8H_5J_3$ (V.). Farblose Nadeln (aus A.), F. 80,5°. Ausbeute 93% der Theorie. Ist mit Wasserdampf fast nicht flüchtig, wl. in A. — *6-Nitro-o-toluidin* (F. 91,5°) entsteht aus 2,6-Dinitrotoluol bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumsulfid in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Beim Erwärmen mit 1 Mol. J bei Ggw. von Ä., W. und $CaCO_3$ geht es in *5-Jod-6-nitro-o-toluidin*, $C_7H_7O_2N_2J$, über. Gelbe Prismen (aus A.), F. 85°. Ausbeute 70—87% der Theorie (aus 5 g oder weniger). Bei Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. dieser Base entsteht fast quantitativ *2,5-Dijod-6-nitro-*

toluol, $C_7H_5O_2NJ_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 105° , ll. in h. A. Geht bei der Reduktion mit $FeSO_4$ und NH_3 in *3,6-Dijod-o-toluidin*, $C_7H_7NJ_2$, über. Farblose Nadeln (aus A.), F. 86° . Ausbeute 67% der Theorie. Diese Base gibt beim Diazotieren u. Behandeln mit KJ *2,3,6-Trijodtoluol* (F. $80,5^\circ$) in einer Ausbeute von 90% der Theorie. Daraus geht hervor, daß das 2-Jod-m-acettoluid in 6-Stellung jodiert wird, und daß im 6-Nitro-o-toluidin J in 3- oder 5-Stellung eintritt. Daß im letzteren Falle J in 5-Stellung und nicht, wie gewöhnlich, in p-Stellung zur Aminogruppe eintritt, geht auch daraus hervor, daß beim Ersatz der NH_2 -Gruppe durch H ein Jodnitrotoluol entsteht, das mit dem von ARTMANN (l. c.) beschriebenen 3-Jod-6-nitrotoluol nicht identisch ist. Es muß deshalb *5-Jod-6-nitro-* oder, was dasselbe ist, *2-Nitro-3-jodtoluol* (farblose, prismatische Platten, aus PAE., F. 65°) sein.

Mit Samuel R. Scholes. *4-Jod-m-toluidin*, C_7H_7NJ (vgl. WILLGERODT, SIMONIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 273; C. **1906**. I. 662), farblose Nadeln (aus A.), F. konstant $38-38,5^\circ$ (WILLGERODT, SIMONIS geben F. 48° an). Hydrochlorid, $C_7H_8NJ \cdot HCl$, wl. in verd. HCl, ll. in h. A., wird durch W. gespalten, zers. sich bei 155° (WILLGERODT, SIMONIS, $90-150^\circ$). [Keines der vier von den Vf. dargestellten Monojodderivate des m-Toluidins hat die Eigenschaft der von GLASSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 561; BELLSTEIN, Handbuch [5] **2**. 475) als 4-Jod-3-toluidin beschriebenen Verb., F. $188-189^\circ$.] Beim Erwärmen von 4-Jod-m-toluidin mit Phenylsenföhl in A. entsteht das *Thioharnstoffderivat*, $C_{11}H_{13}N_2JS = CH_5C_6H_4J \cdot NHCSNH_2C_6H_5$, F. $162-163^\circ$ (aus A.), wl. in A. — *4-Jod-m-acettoluid*, kleine, quadratisch begrenzte Prismen, F. 151° (aus A.) (WILLGERODT, SIMONIS, F. 145 bis 146°). Geht bei Einw. von JCl in das von HOFFMAN (siehe oben) dargestellte 4,6-Dijod-m-acettoluid (F. 213°) über. Bei Einw. von J auf 4-Jod-m-toluidin entsteht in einer Ausbeute von 63% der Theorie 4,6-Dijod-m-toluidin (F. $73-74^\circ$, siehe oben). Diese Verss. zeigen, daß beim 4-Jod-m-acettoluid und der freien Base J in p-Stellung zur NH_2 -Gruppe eintritt. Aus 4,6-Dijod-m-toluidin wurde durch Diazotieren und Behandeln mit KJ *3,4,6-Trijodtoluol*, $C_7H_5J_3$ (VII.), in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten. Bräunliche, scharf zugespitzte Nadeln (aus A.), F. $119-120^\circ$. Ist mit Wasserdampf fast nicht flüchtig. — *3-Nitro-5-jod-p-toluidin*, $C_7H_7O_2N_2J$, entsteht aus 3-Nitro-p-toluidin und JCl in Eg. Goldbraune Nadeln (aus A.), F. 98° . Essigsäureanhydrid wirkt auf diese Base nicht ein. Dagegen entsteht das Acetylderivat (F. $202-203^\circ$) beim Erwärmen mit Acetylchlorid. Die Struktur der Verb. ergibt sich daraus, daß sie mit der von WHEELER und LITTLE (l. c.) durch Nitrieren von 3-Jod-p-acettoluid erhaltenen Verb. identisch ist. Beim Diazotieren und Behandeln mit KJ geht sie in *3-Nitro-4,5-dijodtoluol*, $C_7H_5O_2NJ_2$, über. Orangefarbige, rechtwinklige Prismen (aus A.), F. $84-85^\circ$. Ausbeute 64% der Theorie. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Wurde durch Reduktion mit $FeSO_4$ und NH_3 in *4,5-Dijod-m-toluidin*, $C_7H_7NJ_2$ (VIII.), übergeführt. Verfilzte Nadeln (aus verd. A.), F. $66-67^\circ$. *4,5-Dijod-m-acettoluid*, $C_6H_5ONJ_2$, aus der Base u. Acetylchlorid, kurze, farblose Nadeln (aus A.), F. $183-184^\circ$. *3-Nitro-5-jodtoluol*, $C_7H_5O_2NJ$, wurde dargestellt aus 3,5-Dinitro-p-acettoluid (JACKSON, ITTNER, Amer. Chem. Journ. **19**. 5). Letzteres wurde durch Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift und die NH_2 -Gruppe durch Diazotieren und Behandeln mit absol. A. entfernt. Das so erhaltene 3,5-Dinitrotoluol (F. $88-91^\circ$) wurde durch Ammoniumsulfid zum 5-Nitro-m-toluidin reduziert und durch Diazotieren und Behandeln mit KJ NH_2 durch J ersetzt. 3-Nitro-5-jodtoluol bildet gelbe, rechtwinklige Prismen (aus A.), F. 77° . Wurde durch $FeSO_4$ und NH_3 zu *5-Jod-m-toluidin*, C_7H_7NJ , reduziert. Lange, farblose, asbestartige Nadeln (aus PAE.), F. $78-78,5^\circ$. *Acetylderivat*, glimmerartige Platten (aus A.), F. 183° . (Amer. Chem. Journ. **44**. 126-45. Aug. [April.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

St. Opolski, *Über die Benzolsulfonitroanilidester*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3528; C. 1907. II. 1613.) Der Vf. ließ wieder Methyl- und Äthyljodid und Benzylbromid auf das Ag-Salz des *Benzolsulfo-o-nitroanilids* einwirken. Die früher beobachtete rote Färbung trat in allen Fällen deutlich hervor, doch ließ sich ein roter Ester nicht isolieren. Von der roten öligen Substanz verschwand die Farbe nach einigen Tagen; beim Äthylester deutete die Analyse derselben auf ein Gemisch von freiem Benzolsulfonitroanilid mit seinem Äthylester. Einen weiteren Beweis für die Existenz des roten, äußerst leicht verseifbaren Esters bildet das momentane Verschwinden seiner Farbe durch Spuren von HCl (in alkoh. Lsg.). — Bei der Einw. von CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf das gelbe Ag-Salz des *Benzolsulfotrinitroanilids* blieb die rote Färbung gänzlich aus. Die Trinitroverb. ist als Benzolsulfopikramid zu betrachten. — Von den erhaltenen N-Estern des Benzolsulfo-o-nitroanilids und Benzolsulfopikramids sind die Methylester ganz farblos, Äthyl- u. Benzylester des o-Nitroanilids zeigen einen schwach gelblichen Strich, wohl herrührend von einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung. — *Benzolsulfoäthyl-o-nitroanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$; entsteht aus dem Ag-Salz oder beim Erwärmen des Na-Salzes des o-Nitroanilids mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf 150° ; F. $103-104^\circ$; sll. in Aceton, ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in Alkali. — *Benzolsulfobenzyl-o-nitroanilid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; aus dem Na-Salz und Benzylbromid; F. $148-149^\circ$. — *Benzolsulfomethylpikrylamid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_2[\text{NO}_2]_3)$; entsteht auch beim Nitrieren von Benzolsulfomethyl-o-nitroanilid; farblose Krystalle, F. $181-182^\circ$; l. in h. Bzl. und Aceton, wl. in A. und Ä. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. 126—28. April. I. Chem. Univ.-Lab. Lemberg.)

BLOCH.

E. Fromm und **G. Raiziss**, *Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Tautomerie*. Die Vf. haben das bisher unbekannte Ditolylidithioäthan in das Tetrabromid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, in das Dijodid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SJ}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ und in das Tetrajodid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SJ}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ überführen können. Auch Dibenzylsulfid kann leicht in das bisher unbekannte Dibenzylsulfiddibromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ verwandelt werden. Dagegen bleibt Di-p-tolylsulfid unter den gleichen Bedingungen unverändert. Es bilden von den bisher untersuchten *organischen Sulfiden* solche Sulfiddihalogenide, deren S entweder an Methyl oder an Methylen gekettet ist. Dagegen bilden alle Sulfide, deren S beiderseitig aromatisch (tertiär) gebunden ist, keine Sulfiddihalogenide. Von Sulfiden, deren Schwefel an eine CH-Gruppe gekettet ist, zerfällt das Tolylmercaptal des Benzaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$, mit Br unter Abspaltung von Tolyldisulfid, so daß man nicht gut angeben kann, ob hier in erster Phase eine Aufnahme von Br vor sich gegangen ist. — Alle bekannten Sulfiddibromide sind wesentlich weniger beständig als die Sulfiddijodide. Alle Sulfiddibromide verlieren hydrolytisch relativ leicht HBr und verwandeln sich in die entsprechenden *Sulfoxyde*: $\text{R}_2\text{SBr}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{SO}$. Auch das Ditolylidithioäthantetrabromid geht in *Ditolylidisulfoxyäthan*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, und das Dibenzylsulfiddibromid in Dibenzylsulfoxyd über. Ferner zeigen Sulfiddibromide Neigung zu intramolekularer Umlagerung unter B. von am C substituierten Bromderivaten. Die Sulfiddijodide zeigen dagegen weder Neigung zu hydrolytischer Spaltung, noch zu intramolekularer Umlagerung. Vielleicht ist diese Neigung zu Spaltungen und Umlagerungen bei den hypothetischen Sulfiddichloriden am größten und der Grund dafür, daß es bisher nicht gelungen ist, solche Dichloride zu isolieren.

Das Verhalten mancher Sulfoxyde wie zweiseitige Basen zeigt sich auch beim Ditolylidisulfoxyäthan und beim Dibenzylsulfoxyd. In Chlf. gel., gehen sie durch gasförmige, bromfreie HBr in das Tetrabromid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, bezw. in Dibenzylsulfiddibromid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SBr}_2$, über. Auf Ditolylsulfoxyd,

($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}$, in Chlf.-Lsg., wirkt HBr nicht ein. Alle diejenigen Sulfoxyde, von denen bisher bekannt geworden ist, daß sie sich durch Halogenwasserstoffsäuren in Dihalogenide überführen lassen, sind wieder solche, deren Sulfoxydgruppe einer CH_2 - oder einer CH_3 -Gruppe benachbart ist. Diese verhalten sich also gegen Halogenwasserstoffe als zweisaurige Basen, nicht aber diejenigen Sulfoxyde, deren SO -Gruppe bitertiär gebunden ist.

Die Spaltungsreaktion der Sulfoxyde (vgl. FROMM, ACHERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 544; SMYTHE, Journ. Chem. Soc. London 95. 349; PUMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2282; FROMM, ERFURT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3808; C. 1903. I. 707; 1909. I. 1650; II. 432. 1858), bei denen eine Wanderung des O vom S zum C stattfindet, werden durch die tautomeren Formeln:



nach PUMMERER erklärt. Die Spaltungen (mit scheinbarer Wanderung des O) können danach nur dann vor sich gehen, wenn die Sulfoxydgruppe mindestens einmal primär oder sekundär (d. h. mit einem C-Atom, das wenigstens 1 H-Atom enthält) verkettet ist. Die Beobachtungen über die B. der Sulfidihalogenide und über die B. von Salzen aus den Sulfoxyden zeigen, daß diese Rkk. von einer eben-solchen Bedingung abhängen.

Schließlich wenden sich die Vf. gegen die verschiedenartige Formulierung der *Sulfoxydgruppe* und *Sulfongruppe* durch PICKARD u. KENYON (Journ. Chem. Soc. London 91. 896; C. 1907. II. 239). Beide Gruppen sind in der alten Art zu schreiben, denn beide sind augenscheinlich der analogen Tautomerie fähig, bei Nachbarschaft von primären oder sekundären C-Atomen. Nur sind die tautomeren Formen der Sulfoxyde, $\text{R} \cdot \text{S}(\text{OH}) : \text{CHR}$, basischer, die der Sulfone $\text{R} \cdot \text{SO}(\text{OH}) : \text{CHR}$ saurer Natur, denn letztere lassen sich zum Teil wie der Acetessigester in alkal. Lsg. am C alkylieren.

Experimenteller Teil. Aus Äthylbromid und *p*-Thiokresolat entsteht (in A.) neben einem flüssigen, bromhaltigen Produkt das *Di-p-tolyldithioäthan* (*Di-p-tolyläther des Äthylmercaptans*), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; durchsichtige Blätter (aus h. Eg. oder A.); F. 80°; ll. in k. Chlf., Bzl., A. und h. Anilin; im Vakuum unzers. destillierbar; gibt mit gut gekühlter HNO_3 (D. 1,5) ein gelbes Öl (Nitrat?), das beim Kochen mit W. und wenig A. *Di-p-tolyldisulfoxyäthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$, gibt; entsteht aus dem Sulfid auch mit Eg. u. CrO_3 oder mit Eg. und starkem H_2O_2 nach 24 Stdn.; weiße, silberglänzende Blättchen (aus verd. A.); F. 166° unter Zers.; gibt mit Zinkstaub und Eg. zum größten Teil *Di-p-tolyldithioäthan* zurück, ein Beweis dafür, daß es tatsächlich ein Disulfoxyd u. nicht etwa ein Sulfonsulfid ist. — Aus Dityldithioäthan u. Eg.- CrO_3 lassen sich auch gewinnen *p-Tolylsulfon-p-tolylsulfoxyäthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; lange, farblose Nadeln (aus verd. A.); F. 148°; desgleichen *Di-p-tolylsulfonäthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; entsteht auch mit Eg. u. gepulvertem KMnO_4 auf dem Wasserbad; glasglänzende Krystalle (aus 60%ig. Essigsäure), F. 199—200°. — *Dinitrodi-p-tolyldisulfonäthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$; aus Dityldithioäthan u. HNO_3 ; schwachgelbe, lange Nadeln (aus Eg.); F. 228°. Mit roter, rauchender HNO_3 entsteht *Tetranitrodi-p-tolyldisulfonäthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$; gelbliche Blättchen (aus Nitrobzl.-Eg.); schm. über 300°.

p-Tolylmercaptol des Benzaldehyds, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{S}_2$; aus *p*-Thiokresol u. Benzaldehyd in Ä. mit HCl -Gas; lange, prismatische Krystalle (aus A.), F. 79°; gibt, gelöst in Bzl., mit KMnO_4 *Di-p-tolylsulfonphenylmethan*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2$; dicke, zugespitzte Tafeln (aus Eg.); F. 163°. — *p-Tolylmercaptol des Acetons*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2$; aus einer Lsg. von *p*-Thiokresol in nicht zu wenig Aceton und HCl -Gas; Nadeln (aus A.); F. 66°.

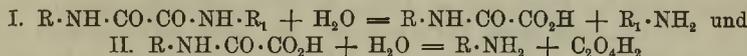
Di-p-tolyldithioäthantetrabromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{S}_2$; aus Dityldithioäthan in Chlf.

und Br; im durchfallenden Licht gelbrot, im auffallenden dunkelrot schimmernde Krystalle, F. 68—69°; verfärbt sich an der Luft unter HBr-Entw. und B. von (wahrscheinlich) kernbromierten Stoffen (ebenso beim Auflösen in A. u. Eg.); gibt mit Eiswasser Di-*p*-tolylsulfoxyäthan. Dieses liefert in Chlf. mit Br *Di-p*-tolylsulfoxyäthantetrabromid, $C_{16}H_{18}O_2Br_4S_2$; gelbe bis rote Prismen, F. 96°; beständig gegen W. — *Di-p*-tolylidithioäthandijodid, $C_{16}H_{18}S_2J_2$; aus Ditolyldithioäthan in Eg. und Jod in h. Eg.; dunkelrote bis stahlblaue Nadeln (aus Eg.), F. 83°. — *Di-p*-tolylidithioäthantetrajodid, $C_{16}H_{18}J_4S_2$; aus Ditolyldithioäthan in Eg. u. Jod in Eg. bei 120°; weinrote Blättchen (aus Eg.); F. 88°. Beide Jodide geben das Jod leicht an basische Stoffe [Anilin, $Ba(OH)_2$, NaOH, AgOH oder Silberacetat] ab und bilden dabei Ditolyldithioäthan zurück.

Benzylsulfidbromid, $C_{14}H_{14}Br_2S$; aus Benzylsulfid in Chlf. mit Brom; aus Benzylsulfoxyd in Chlf. und bromfreiem HBr-Gas; gelbrot; F. 54°. (LIEBIGS ANN. 374. 90—104. 21/6. [1/5.] Philos. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/Br.) BLOCH.

J. B. Senderens, *Katalytische Darstellung der Ketone*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 645—55. 5/7. — C. 1910. I. 335. 1008. 1711; II. 211.) DÜSTERBEHN.

H. Suida jun., *Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamid*s. Unsymm. aromatische Oxamide, $R \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot R_1$, entstehen durch Erhitzen von aromatischen Oxaminosäuren, bezw. ihren Estern mit Arylaminen. Bei der Verseifung dieser Körper können nach den Gleichungen:



zwei Amine, zwei Oxaminosäuren und Oxalsäure entstehen. In den meisten Fällen wurde die Verseifung durch 3-stdg. Kochen mit einem geringen Überschuß alkoh. wss. KOH bewirkt; die Abscheidung der Oxaminsäuren erfolgte in Form der Silbersalze. Ist der basische Charakter der einen $-NH$ -Gruppe gegenüber dem der anderen durch den Rest R so stark abgeschwächt, daß die Rk. I. an dieser Stelle eine weit größere Geschwindigkeit erlangt, so erfolgt praktisch nur eine einseitige Spaltung des Diaryloxamid. Es spalten derart einseitig unter B. von Oxanilsäure und dem betreffenden Arylamin: β -Naphthylphenyloxamid, *o*-Nitro-*p*-tolylphenyloxamid, *p*-Nitrophenylphenyloxamid, ferner *p*-Jodphenyl-*p*-tolylloxamid (*p*-Jodanilin u. *p*-Tolylloxaminsäure). Beiderseitig spalten *o*-, *m*- und *p*-Tolylphenyloxamid, *p*- und α -*m*-Xylphenyloxamid, *p*-Xylphenyloxamid, Pseudocumylphenyloxamid, α -Naphthylphenyloxamid. — Die Spaltungsrk. II. tritt nur dann mehr oder minder in den Vordergrund, wenn nach I. Aryloxaminsäuren entstehen, deren Verseifungsgeschwindigkeit mit Rk. I. Schritt hält.

p-Tolylphenyloxamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht durch 2-stdg. Erhitzen von Oxanilsäureester mit *p*-Toluidin auf 150—160°; farblose Platten (aus Bzl.-Eg.), F. 204—205°; wl. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf., h. Eg., Aceton. Gibt mit konz. H_2SO_4 und 1 Tropfen Bichromatlg. eine violettrote Färbung. — *o*-Tolylphenyloxamid, aus *o*-Toluidin und Oxanilsäureester bei 180—190°, mkr. Prismen (aus Bzl.), F. 176—177°, etwas leichter l. als die *p*-Verb. TAFELSche Rk. tiefviolett. — *m*-Tolylphenyloxamid, wie die Isomeren bei 180° dargestellt, farblose, prismatische Nadelchen (aus 60%ig. A.), F. 168°; Löslichkeit und TAFELSche Rk. wie die *o*-Verb. — *p*-Xylphenyloxamid, $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Oxanilester und *p*-Xylidin bei 180°; mkr. Nadelchen (aus sd. A.), F. 196—197°, zeigt ungefähr dieselbe Löslichkeit wie die Tolyphenyloxamide. TAFELSche Rk. violettbraun. — Analog entsteht α -*m*-Xylphenyloxamid, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, farblose, mkr. Nadelchen (aus A.), F. 200—202°; TAFELSche Rk. tief carminrot. —

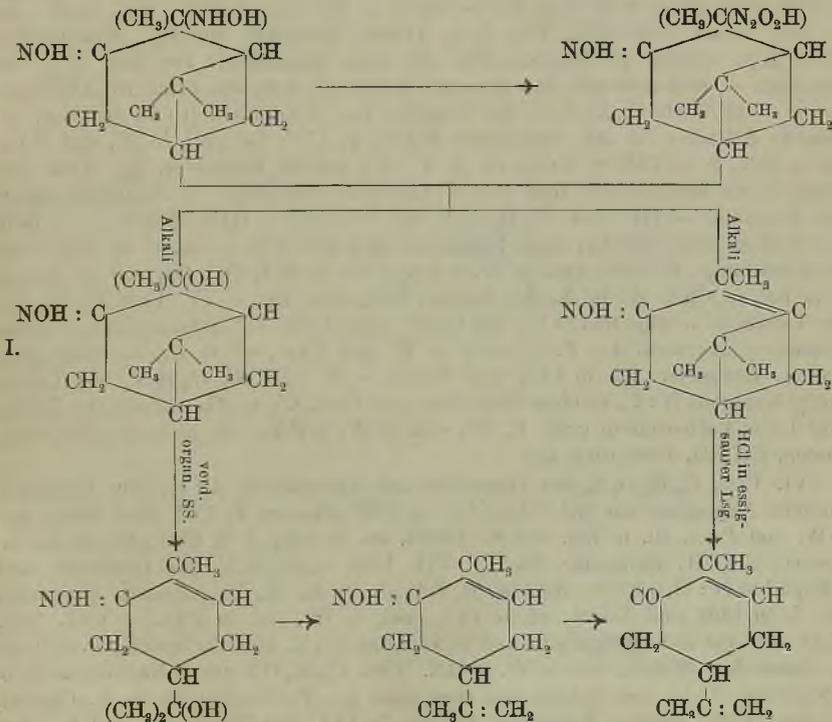
Pseudocumylphenyloxamid, $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Pseudocumidin und Oxanilester bei 170° , farblose Nadeln (aus A.), F. 203° ; TAFELSche Rk. tief carminrot.

Durch Kochen von p-Toluidin mit Oxalester erhält man *p-Tolyloxaminsäure-ester* (fast farblose Nadeln aus verd. A.), der mit p-Xylidin bei 150° ($3\frac{1}{2}$ Stdn.) *p-Xylyl-p-tolyloxamid*, $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, liefert; weiße Nadelchen (aus A.), F. 168° ; ll. in sd. Eg. und h. Bzl., swl. in h. A. TAFELSche Rk. tief blutrot, sofort braun. — α -Naphthylphenyloxamid, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Oxanilester und α -Naphthylamin bei 200° ; farblose, kurze Prismen (aus Aceton) oder lange Nadeln (aus A.), F. $191-192^\circ$; TAFELSche Rk. tief braun. — β -Naphthylphenyloxamid, bei 190° dargestellt, fast farbloses, mikrokristallinisches Pulver (aus sd. Bzl.), F. $227-228^\circ$, swl. in A.; TAFELSche Rk. violettbraun. — *p-Nitrophenylphenyloxamid*, $C_{14}H_{11}O_4N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Oxanilester und p-Nitroanilin bei 230° (2 Stdn.); hellgraue Nadeln (aus Essigester), F. $251-252^\circ$; wl. in A., leichter in sd. Essigester und h. Eg.; TAFELSche Rk. braunviolett. — *o-Nitro-p-tolylphenyloxamid*, $C_{15}H_{13}O_4N_3 = (NO_2)(CH_3)C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Oxanilester und 3-Nitro-4-toluidin bei 200° ; goldglänzende Blättchen (aus A.), F. $188-190^\circ$. Ll. in h. Essigester u. Eg., schwerer in A. und Ä.; TAFELSche Rk. tief carminrot. — Nitrierung von p-Tolylphenyloxamid durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbad führt zur B. von o-Nitro-p-tolylphenyloxamid (s. o.) und *Dinitro-p-tolylphenyloxamid*, $C_{15}H_{11}O_6N_4 = (NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)^4$; feine Nadeln von Farbe und Glanz des Pyrits (aus sd. Chlf.), bei 280° noch nicht geschm., fast unl. in sd. A. und Eg.; gibt keine TAFELSche Rk. Mit alkoh. KOH entsteht 3-Nitro-4-toluidin, p-Nitranilin u. Oxalsäure. — *p-Jodphenyl-p-tolyloxamid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2J = J^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3^4$, aus p-Tolylphenyloxamid in sd. Eg. mit Jod und konz. HNO_3 ; farblose, mkr. Schüppchen (aus sd. Anilin), schm. noch nicht bei 280° ; nahezu unl. in den gebräuchlichen Mitteln. Gibt keine TAFELSche Rk. (Monatshefte f. Chemie **31**. 583—616. 30/7. [28/4.*] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

B. Ciusa und A. Bernardi, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone des Typus RCH:CH:CHCOR*. Benzalacetone, $C_6H_5CH:CHCOCH_3$, liefert mit Hydroxylamin das schon bekannte *Oxim*, F. 117° (vgl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 923), Benzalbrenztraubensäure, $C_6H_5CH:CHCOCOOH$, gibt ein *Oxim*, F. 168° , Cinnamylidenbrenztraubensäure, $C_6H_5CH:CH:CH:CHCOCOOH$, bildet als Na-Salz mit Hydroxylaminchlorhydrat das Na-Salz des *Oxims*, $C_6H_5CH:CH:CH:CHC(:NOH)COONa$, bzw. unter CO_2 -Abspaltung das *Nitril der Cinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5CH:CH:CH:CHCN$. Bei Ggw. von Natriumacetat entsteht aus dem Na-Salz durch Hydroxylaminchlorhydrat ebenfalls ein *Oxim* der Formel $C_{28}H_{26}O_3N_2$, F. $216-218^\circ$, wohl ein Kondensationsprod. von 2 Mol. Säure unter gleichzeitiger Esterifizierung mit 2 Mol. Hydroxylamin. Benzalacetophenon, $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$, bildet die bereits von CLAUS (Journ. f. prakt. Ch. **54**. 405) beschriebenen zwei isomeren *Hydroxylaminnoxime*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Cinnamylidenbenzalacetone, $C_6H_5CH:CH:CH:CHCOC(:CH)C_6H_5$, gibt ein *Hydroxylaminnoxim*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$, F. 165° , und der Äthylester der Cinnamylidenbrenztraubensäure, $C_6H_5CH:CH:CH:CHCOCO_2C_2H_5$, bildet ein *Hydroxylaminnoxim* der Formel $C_{26}H_{34}O_3N_4$, F. 213° , wohl durch Kondensation von 2 Mol. Ester mit 4 Mol. Hydroxylamin entstanden. Aus ihren theoretischen Betrachtungen über die Fähigkeit ungesättigter Ketone, Hydroxylaminnoxime zu liefern, folgern Vff.: Wenn die Geschwindigkeit, mit der sich Hydroxylamin an das Carboxyl addiert, sehr groß ist im Verhältnis zur Geschwindigkeit, mit der es an das System der beiden Doppelbindungen addiert wird, so bildet

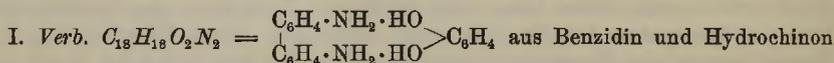
sich das n. Oxim, das nicht mehr Hydroxylamin zu addieren vermag. Ist diese Geschwindigkeit dagegen gering, bzw. vergleichbar der Geschwindigkeit, mit der Hydroxylamin an das System der Doppelbindungen addiert wird, so wird sich das Hydroxylamin neben dem n. Oxim bilden, und das Verhältnis zwischen der Menge des Oxims und des Hydroxylamins wird durch das Verhältnis der verschiedenen Additionsgeschwindigkeiten der Carboxylgruppe und der Doppelbindungen bedingt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 58—62. 17/7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Guido Cusmano, *Über den Mechanismus der Öffnung des Piceanringes in den Pinenderivaten.* (Vgl. S. 388.) Bei Einw. von HNO_2 auf das Hydroxylaminoxim des Pinens wird zunächst nur die Oxamingruppe abgespalten unter B. des Isonitramins, einer verhältnismäßig beständigen Verb., bei 127° sich zers. Sie liefert beim Erhitzen mit W. im Wasserbade *Oxydihydrocarvoxim* und N_2O , ebenso bei Einw. von wenig verd. Essigsäure, langsam in der Kälte, rasch bei 100° . Die wss. Lsgg. der Na- oder K-Salze des Isonitraminoxims liefern bei gewöhnlicher Temp. unter N_2O -Entw. Nitrosopinen und *o-Oxy-pinocamphonoxim* (Oxim des Pinenhydrats) (Formel I.). Diese Verb., beständig gegen Alkali, so daß also sich das Nitrosopinen nicht aus ihr bilden kann, wird durch verd. Essigsäure oder Oxalsäure quantitativ in das isomere *Oxydihydrocarvoxim* verwandelt. Einen Überblick über diese Umwandlungen des Pinenhydroxylaminnoxims und des entsprechenden Isonitraminoxims bietet das folgende Schema:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 63—68. 17/7.* Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Josef Dollinger, *Additionsverbindungen gewisser aromatischer Amine mit Phenolen*. Die Arbeit ist eine Vorunters. für das Studium der Additionsverb. basischer Farbstoffe mit Phenolen (vgl. GLASSNER, SUIDA, LIEBIGS Ann. 361. 353; C. 1908. II. 549). Die im folgenden beschriebenen Additionsprodd. des *Hydrochinons*, α - u. β -*Naphthols* mit *Benzidin*, *o-Tolidin*, *o-Dianisidin*, α - u. β -*Naphthylamin* wurden sämtlich durch Vereinigung der h. gesättigten Lsgg. der Komponenten erhalten; sie sind alle wl., fast unl. in W., krystallisieren beim Erkalten aus und werden auf diese Weise mit Ausnahme der Hydrochinonverb. des Tolidins und Dianisidins rein und in guter Ausbeute erhalten. Beim Kochen mit verd. SS. oder Alkalien zerfallen sie in ihre Komponenten. Mit einer Ausnahme (IV.) enthalten sie gleich viel Amino- u. Hydroxylgruppen. Durch Anfärben mit Krystallviolett u. Krystallponceaufarbsäure wurde gefunden, daß I. und II. ausgesprochen basisch, X. ausgesprochen s., III., IV., V., VI. und IX. amphoter sind; VII. und VIII. werden durch Krystallviolett angefärbt, beim Schütteln mit der Farbsäurelsg. zerlegt. Mit 10%ig. Eisenchloridlsg. geben die Verb. in verd. wss. Lsg. charakteristische Färbungen und Fällungsrkk. (tabellarische Zusammenstellung im Original), die von den Rkk. der einzelnen Komponenten meist völlig verschieden und sehr empfindlich sind.



(1 : 1), farblose, seideglänzende Kryställchen (aus W.), u. Mk. rhombische Platten, F. 230° unter Zers., wird beim Aufbewahren u. Erhitzen dunkel. Swl. in W., A., Ä., Bzl., Toluol, Chlf., CCl₄, CS₂, ll. in Aceton, Essigester und Eg. Hydrochinon ist in Lsg. mittels der Benzidinverb. mit einer Genauigkeit von über 97% bestimmbar. — Brenzcatechin und Resorcin geben mit Benzidin keine wl. Additionsverb. — II. Verb. C₃₂H₂₈O₂N₂ aus Benzidin und β -Naphthol (1 : 2), farblose, irisierende Blättchen, u. Mk. rhombische Tafeln, F. 177°; fast unl. in W. und PAe., wl. in Bzl., ll. in Chlf. u. CCl₄, sl. in A., Ä., Aceton, Essigester, Eg. Läßt sich analog I. zur annähernden Best. von β -Naphthol verwenden. α -Naphthol addiert kein Benzidin. — III. Verb. C₂₀H₂₂O₂N₂ aus *o-Tolidin* u. Hydrochinon (1 : 1), farblose Nadeln oder rötliche, mkr. Nadelchen (aus Bzl.-PAe.), sintert ab 140° unter Dunkelfärbung, F. 158°; swl. in W. u. PAe., wl. in CCl₄ und CS₂, zll. in Toluol, ll. in Bzl. u. Chlf., sl. in A., Ä., Aceton, Essigester, Eg. — IV. Verb. C₂₄H₂₄ON₂ aus Tolidin u. α -Naphthol (1 : 1); die Darst. einer Verb. 1 : 2 gelang nicht), rötliche Nadelchen (aus verd. A.), F. 99°; swl. in W. und PAe., sl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, zll. in CCl₄ und Toluol. — V. Verb. C₃₄H₃₂O₂N₂ aus Tolidin und β -Naphthol (1 : 2), farblose Blättchen (aus verd. A.), u. Mk. rhombische Tafeln, wird beim Aufbewahren grau, F. 96°; swl. in W. u. PAe., sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, CH₃OH, Essigester, Eg.

VI. Verb. C₂₀H₂₂O₄N₂ aus Dianisidin und Hydrochinon (1 : 1), lila, farnkrautähnliche Aggregate (aus Bzl.-PAe.), bei ca. 150° schwarz, F. 157° unter Zers.; unl. in W. und PAe., zll. in Bzl. und w. Toluol, wl. in CCl₄, l. in Chlf., sl. in A., Ä., Aceton, CH₃OH, Essigester, Eg. — VII. Verb. C₃₄H₃₂O₄N₂ aus Dianisidin und β -Naphthol (1 : 2), rötliche Nadeln, F. 96°; sl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, Eg., ll. in Chlf. und Toluol, zll. in CCl₄, swl. in W., unl. in PAe. — VIII. Verb. C₂₀H₁₇ON aus α -Naphthylamin und α -Naphthol (1 : 1), blaßlila Nadeln, F. 60°; sl. in organischen Mitteln, unl. in W. — IX. Verb. C₂₀H₁₇ON aus α -Naphthylamin u. β -Naphthol (1 : 1), rosa Schüppchen (aus verd. A.), F. 73–74°; sl. in A., CH₃OH, Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, Eg., zll. in CCl₄ und Toluol, wl. in PAe., fast unl. in W. — X. Verb. C₂₀H₁₇ON aus β -Naphthylamin u. β -Naphthol (1 : 1), farblose Schüppchen (aus verd. A.), F. 125–126°, beim Aufbewahren rötlich; fast unl.

in W. und PAe., l. in Toluol, ll. in Chlf. und h. CCl_4 , sl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, Eg. — β -Naphthylamin gibt mit α -Naphthol und wie α -Naphthylamin mit Hydrochinon kein wl. Additionsprod. (Monatshefte f. Chemie **31**. 643—56. 30/7. [28/4.*] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

G. Prunier, *Über Chinolinsulfosalicylat*. Die Verb., $\text{C}_9\text{H}_7(\text{SO}_2\text{H})(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Sulfosalicylsäure u. Chinolin in Ggw. von W.; weiße, seidenglänzende Büschel; schm. teilweise bei 110° unter Verlust von 1 Mol. H_2O , dann bei 220° ; es ist wl. in k. W. (1,547 : 100 bei 17°), sl. in h. W. und A., fast unl. in k. Ä., Chlf., Aceton und Bzl. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus und Helianthin sauer, färbt sich mit FeCl_3 violettrot, gibt mit NESSLERS Reagens einen weißen, in starkem A. l., mit Goldchlorid einen hellgelben Nd. Seine giftige Wrkg. ist geringer, als die der entsprechenden Chininsalze. Es hat jedoch eine ziemlich beträchtliche bactericide Wrkg. und dürfte therapeutische Anwendung finden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 538—39. 1/6.)

BLOCH.

W. Göbbling, *Die Alkaloidchemie im Jahre 1909*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. **34**. 909—12. 27/8. 917—18. 30/8. 923—24. 1/9.)

BUSCH.

M. Javillier, *Über die Silicowolframate des Conicins, Sparteins und Atropins*. (Vgl. G. BERTRAND u. M. JAVILLIER, Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 7; C. 1909. I. 876.) 1. Silicowolframat des Conicins. Das Conicin wird am besten durch eine 10 $\frac{0}{0}$ ige Lsg. von Silicowolframsäure oder silicowolframsaurem K (COPAUX, Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 101; C. 1908. I. 1372) in neutraler oder besser in schwach saurer (0,5 $\frac{0}{0}$ HCl oder H_2SO_4) Fl. gefällt. Ein höherer Gehalt an freier S. ist zu vermeiden. Das bei etwa 30° getrocknete Conicinsilicowolframat ist eine weiße, amorphe, in sd. W. merklich l. Substanz von der Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$, welche bei 120° die 3 Mol. Hydratwasser verliert. Aus verd. Lsg. gefällt, erscheint der Körper u. Mk. in der Form von Sphärokrystallen. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 5000. — 2. Silicowolframat des Sparteins. Silicowolframsäure ruft noch in einer neutralen Lsg. von Sparteinsulfat 1 : 50 000 u. in einer mit 1 $\frac{0}{0}$ HCl angesäuerten Lsg. 1 : 500 000 eine deutliche Trübung hervor. Das Sparteinsilicowolframat ist ein weißer, amorpher Körper, welcher bei 30° die Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, bei 120° die Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt. — 3. Silicowolframat des Atropins. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei neutralen Atropinlsgg. bei 1 : 40 000; vorzuziehen ist ein Zusatz von 1 $\frac{0}{0}$ HCl oder H_2SO_4 . Der in schwach saurer Lsg. durch einen geringen Überschuß an Silicowolframsäure erzeugte Nd. enthält gewöhnlich etwas zuviel SiO_2 und WO_3 . Fällt man dagegen die Atropinlsg. durch eine zur völligen Ausfällung des Alkaloids unzureichende Menge S., so erhält man einen weißen, amorphem Körper, welcher bei 30° der Formel $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht und bei 120° seine 4 Mol. Hydratwasser verliert.

Das Sparteinsilicowolframat eignet sich sehr gut zur quantitativen Best. des Alkaloids, das Conicinsilicowolframat wegen seiner nicht unbeträchtlichen Löslichkeit, welche bei 15° 0,020 g Conicin pro 100 ccm W. entspricht, weniger. Das Atropinsilicowolframat leistete dem Vf. ebenfalls gute Dienste. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 315—20. Juni. Inst. Pasteur. Lab. von G. BERTRAND.) DÜSTERB.

André und Leulier, *Über das Drehungsvermögen des neutralen Chininchlorhydrats*. Der Codex von 1908 gibt an, daß das Drehungsvermögen des neutralen Chininchlorhydrats mit steigender Konzentration der Lsgg. zunimmt, während Vf. das Gegenteil, nämlich eine Zunahme des Drehungsvermögens mit steigender Ver-

dünnung der Lsgg., feststellten. So betrug das $[\alpha]_D^{17}$ einer 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. — 221° 66', bis — 223° 50', einer 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. — 224° 50' bis — 226° 67', einer 0,5 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. — 229° 50' bis — 231° 71'. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 22. 1/7.) DÜSTERBEHN.

George L. Schaefer, *Über Chininsalze und andere Chemikalien der U. S. Pharmakopöe*. Vf. berichtet in vorliegender Arbeit über einige Korrekturen von Löslichkeiten, FF. etc. verschiedener Chininsalze etc. — *Chinin*: das Hydrobromid gibt mit Ammoniak in wss. Lsg. einen weißen, in Ä. ll. Nd.; durch diese Rk. unterscheiden sich die Chininsalze von allen anderen Salzen der Cinchonaalkaloide; es ist l. in Ä. ca. 1 : 700. Das Hydrochlorid gibt mit konz. H₂SO₄ eine gelbliche Lsg. unter Entw. von HCl-Gas; es schm. beim langsamen Erhitzen bei ca. 120°, wenn es sein ganzes Krystallwasser enthält; das käufliche Salz enthält 1—2% W. weniger und schm. bei ca. 125°, doch wechselt der F. um 5—10° je nach dem Wassergehalt; das wasserfreie Salz schm. bei ca. 155—160°; es ist l. in Ä. ca. 1 : 1000. Das *Chininsalicylat* ist l. in W. bei 25° 1 : 2100, bei 80° 1 : 280, in A. bei 25° 1 : 23, bei 60° 1 : 5, in Ä. ca. 1 : 780, in Chlf. 1 : 10. — *Kodein* ist l. in Ä. 1 : 25. Das käufliche Phosphat enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, es existiert allerdings auch mit 2 Mol. W., kann aber für Handelszwecke so nicht dargestellt werden. — *Diäcetylmorphinhydrochlorid* enthält, frisch aus alkoh. Lsg. dargestellt, 3 Mol. Krystallwasser, die es beim Trocknen verliert; an der Luft zieht es dann wieder 1 Mol. an, so daß dem käuflichen Prod. die Formel C₁₇H₁₇(C₂H₃O)₂NO₃HCl + H₂O zukommt. — *Strychnin* ist l. in A. bei 25° 1 : 150, in Chlf. bei 25° 1 : 7. Das Nitrat ist l. in W. bei 25° 1 : 55, in A. 1 : 220. Das Sulfat beginnt bei 250° braun zu werden, schm. bei höherer Temp. unter Zers.; es ist l. in W. bei 25° 1 : 45, bei 80° 1 : 9, in A. bei 25° 1 : 105°. — *Salicylsäure* ist l. in W. bei 25° 1 : 475.

Zum *Nachweis von Acetanilid in Acetphenetidid* werden 0,1 g mit 2 cem KOH-Lsg. (1 : 2) versetzt, das Reagensglas 2 Minuten in sd. W. getaucht, dann wird mit 4 cem k. W. verdünnt, abgekühlt, filtriert und zu der klaren Lsg. 5 cem NaOCl-Lsg. zugefügt; ist das Acetphenetidid rein, so entsteht eine klare gelbliche Lsg., bei Ggw. von Acetanilid, je nach der Menge, eine hell- bis dunkelrotbraune Farbe, die allmählich gelb wird. Auf diese Weise läßt sich die Ggw. selbst von weniger als 2% Acetanilid nachweisen.

Am Schluß seiner Ausführungen gibt Vf. eine Liste von officinellen Chemikalien (hauptsächlich von Alkaloiden), für die die Schwefelsäureprobe angenommen ist, und teilt das Verhältnis von Substanz in g zu konz. H₂SO₄ in cem mit, mit dem die Probe auszuführen ist. (Amer. Journ. Pharm. 82. 218—22. Lab. New-York. Quinine and chemical works.) BUSCH.

George L. Schaefer, *Über die Löslichkeit von Alkaloiden der Cinchonarinide und ihren Salzen in Wasser bei 25° (Berichtigung)*. In der Mitteilung Amer. Journ. Pharm. 82. 175; C. 1910. I. 1837 muß es anstatt *Chininhydrophosphit* *Chininhypophosphit* heißen. (Amer. Journ. Pharm. 82. 243.) BUSCH.

Gustav Mossler, *Über die Bildung von Aminperoxyden bei Brucin und Strychnin*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 1; C. 1910. I. 1887.) Die ähnlich wie bei Allobrucin durch Einw. von H₂O₂ erhaltenen Körper müssen nach ihrem Verhalten die beiden aktiven Sauerstoffatome am N tragen, wonach sie als Zugehörige einer bisher unbekanntem Klasse von Aminperoxyden zu betrachten sind. Bei der Aufstellung ihrer Konstitutionsformel ist auf ihren Gehalt an Konstitutionswasser (vgl. den experimentellen Teil) und auf die Veränderung ihrer optischen Konstitution Rücksicht zu nehmen. Letztere muß den N betreffen, da am übrigen Korn keinerlei Änderung erfolgt. Wenn man die Gruppe des Aminoxyds ähnlich wie BAMBERGER

und RUDOLF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3290; C. 1908. II. 1775) in wss. Lsg. als Hydrat schreibt, so verläuft die Einw. von H_2O_2 in folgender Weise:



Der zur Beständigkeit des Peroxyds nötige Gehalt an Konstitutionswasser wird aus der Formel begreiflich, indem durch Wasseraustritt ein Ring $(R_1R_2R_3)N \left\langle \begin{array}{c} O \\ \dots \\ O \end{array} \right.$ entstehen müßte, der infolge der Spannung nicht beständig sein dürfte. — Eine Erklärung der Aminperoxydbildung ist auch nach der Oxoniumtheorie (BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2684; C. 1901. II. 973) möglich; die Oxoniumbase $(R_1R_2R_3)N : O \left\langle (OH)(H) \right.$ würde danach in ein Oxoniumoxydhydrat $(R_1R_2R_3)N : O \left\langle (OH)_2 \right.$ übergehen. — Vers., andere Aminoxyde in ein Peroxyd überzuführen, waren erfolglos.

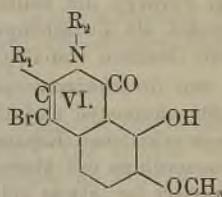
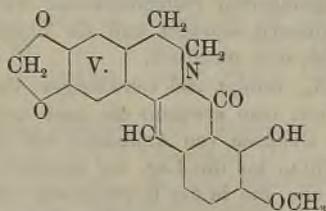
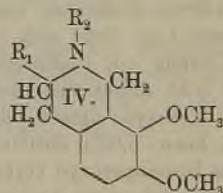
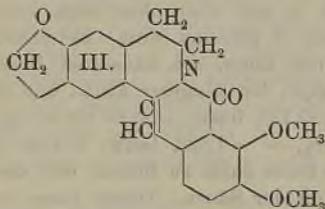
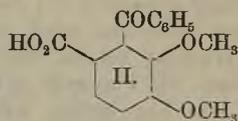
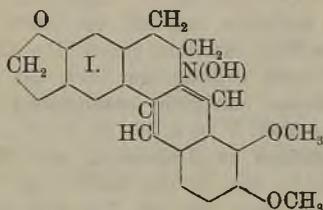
Brucinperoxyd, $C_{23}H_{22}O_6N_2$, B. aus *Brucin* (10 g) und 3%ig. H_2O_2 (300 ccm) auf dem Wasserbade u. Zusatz von weiteren 100 ccm H_2O_2 ; aus der Mutterlauge scheiden sich Krystalle mit höherem Sauerstoffgehalt ab (vielleicht ein Peroxyd mit Krystallwasserstoffperoxyd und Krystallwasser); die Krystalle des Peroxyds sind identisch mit denen von Brucinoxyd; es enthält lufttrocken 4 Mol. bei langsamer, 3 Mol. bei rascherer Krystallisation, vakuumtrocken 2 Mol. Krystallwasser; durch Erhitzen des vakuumtrockenen Prod. auf 100° oder Umkrystallisieren aus absol. A. kann noch 1 Mol. W. entfernt werden; durch Erhitzen auf 110° entweicht mit dem W. zugleich aktiver Sauerstoff, woraus zu schließen ist, daß das letzte Wassermolekül enger gebunden ist; das lufttrockene Prod. erweicht gegen 115 — 125° unter schaumigem Auftreiben, schm. bei 202 — 203° unter vollständiger Zers., das vakuumtrockene erweicht bei ca. 135° , das Erweichen entspricht anscheinend der Zersetzungstemp. des Peroxyds zu Oxyd u. Sauerstoff; l. in k. W. zu ca. 9%, leichter in w.; in wss. Lsg. erfolgt teilweise Dissoziation zu Brucinoxyd und H_2O_2 , die durch H_2O_2 zurückgedrängt wird; 3%ig. H_2O_2 , das in der Kälte nur 6% löst, hindert die Dissoziation vollständig; durch Kochen der wss. Lsg. tritt kein Verlust an aktivem Sauerstoff ein; es ist l. in A. und Chlf. ohne Zers., unl. in Ä.; die salzsaure Lsg. färbt sich bald rot, indem Cl gebildet wird. Beim Erwärmen der wss. Lösung mit Platinmohr entsteht unter Entw. von Sauerstoff *Brucinoxyd*, umgekehrt gibt dieses mit überschüssigem H_2O_2 bei längerer Einw. und erhöhter Temp. das Peroxyd; dieses zeigte $[\alpha]_D = -5,12^\circ$, bezw. $-4,95^\circ$ (in 3%ig. H_2O_2 ; c = 6,04, bezw. 5,60); Brucinoxyd zeigt $[\alpha]_D = -1,63^\circ$, bezw. $-1,66^\circ$ (in wss. Lsg.). Das Brucinperoxyd vermag als solches keine Salze zu bilden, erst das durch Dissoziation entstandene Aminoxyd reagiert mit der Säure. Durch Einw. von SO_2 werden dem Peroxyd die beiden locker angelagerten Sauerstoffatome vollständig entzogen, wobei als Zwischenprod. das Aminoxyd entsteht und als Endprod. anscheinend ein Gemisch von Brucin und *Allobrucin* resultiert.

Die B. von *Strychninperoxyd*, $C_{21}H_{22}O_4N_2$, erfolgt viel schwieriger, da es viel leichter in Strychninoxyd und H_2O_2 dissoziiert; man erwärmt die nach dem Lösen von *Strychnin* erhaltenen Krystalle, die ein Gemisch von Aminoxyd mit Aminperoxyd sind, neuerdings mit überschüssigem H_2O_2 , bis die Lsg. auf mindestens 14% H_2O_2 konzentriert ist; etwas gelbliche Krystalle, die in der Krystallform mit denen des Strychninoxyds identisch sind; enthält lufttrocken 4 Mol. Krystallwasser, von denen 2 Mol. im Vakuum abgeben werden; die verblichenen beiden Moleküle W. lassen sich auch durch Erhitzen auf 100 oder 110° nicht abspalten; schm. bei langsamem Erhitzen bei 178° , bei sehr raschem bei 183° (Zers.); in k. W. l. zu 1,2% (*Strychninoxyd* zu 1,8%), wobei fast vollständige Dissoziation eintritt; zll. in

A., schwerer in Chlf. ohne Zers.; 3^o/₁₀ig. H₂O₂-Lsg. vermag die Dissoziation nur auf die Hälfte zurückzudrängen; $[\alpha]_D = +9,5^{\circ}$, bzw. $9,7^{\circ}$ ($c = 2,77$, bzw. $4,18$ in 95^o/₁₀ig. A.). Strychninoxid ($[\alpha]_D = -1,75^{\circ}$) ist das Zwischenglied bei der B. des Peroxyds u. entsteht auch aus diesem beim Erwärmen mit Platinmohr; durch Einw. von SO₂ entsteht aus dem Peroxyd unverändertes Strychnin. (Monatshefte f. Chemie 31. 329—45. 11/6. [3/3.*] Chem. Lab. d. Allg. österr. Apothekervereines.)

BUSCH.

Franz Faltis, Über die Konstitution des Berberins, sowie über einige Abkömmlinge desselben. I. Über die Konstitution des Berberins. (Vgl. Pharm. Post 39. 497; C. 1906. II. 1011.) Die α, β -Stellung der Methoxye im *Berberin* (I.) und *Berberal* folgt aus der B. von *2-Benzoyl-3,4-dimethoxybenzoesäure* (II.) bei gemäßigter Oxydation des Phenylhydroberberins. *Oxyberberin* (III.) verhält sich bei Spaltungsverss. mit Alkalien und SS. resistent und liefert bei der Ozonisierung nur harzige Massen. Anlagerung von HCl an die Doppelbindung im Pyridonring gelingt nicht. — *Phenylhydroberberin*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 196^o; zll. in k. Bzl., Xylol und CHCl₃, schwerer in Ä., zwl. in A. Durch Schütteln der wss. Suspension mit KMnO₄ entsteht *2-Benzoyl-3,4-dimethoxybenzoesäure*, C₁₀H₁₄O₅ = II.; weiße Nadeln, F. 190—191^o; fast unl. in W., sl. in A., ll. in Chlf. Verändert sich mit konz. HCl im Rohr bei 150^o nicht. Durch kurzes Schmelzen mit KOH entsteht Benzoesäure u. Protocatechusäure. Längeres Erhitzen mit konz. HJ im Glycerinbad führt anscheinend zur B. eines Additionsprod. von *2-Benzoyl-3,4-dioxybenzoesäure* u. *Dioxybenzophenon*, C₂₇H₂₀O₈; glänzende Flitter (aus W.), F. 223—224^o; zwl. in W.,



ll. in A., wl. in Chlf., ziemlich langsam l. in k. verd. KOH. Mit FeCl₃ erhält man die grüne Farbenrk. des Brenzcatechinrestes. — Durch 24-stünd. Einleiten von HCl-Gas in eine sd. Suspension von Benzoyldimethoxybenzoesäure in konz. HCl entsteht *2-Benzoyl-3-methoxy-4-oxybenzoesäure*, C₁₅H₁₂O₅, F. 188—192^o (aus Chlf.-PAe.).

II. Untersuchung über die Bildung von Hydro- und Oxyberberin bei der Einwirkung von Alkalien auf Berberin. Beim Erwärmen von Berberin mit starker KOH entsteht neben Oxyberberin nicht Dihydroberberin (vgl. GADAMER, Arch. der Pharm. 243. 35; C. 1905. I. 939), sondern anscheinend unreines *Tetrahydroberberin* (IV.), das sich von dem reinen durch seine bedeutend leichtere Überführbarkeit in Berberin (schon beim Trocknen des Chlorhydrats bei 100° zum größten Teil) und durch den Gehalt des Chlorhydrats an Krystallwasser unterscheidet. Reines Tetrahydroberberin erhält man durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen einer Lsg. von Berberinsulfat in Eg. mit Zinkstaub; weiße Krystalle (aus A.), F. 167,5 bis 168,5°.

III. Das Oxyberberin und die chromophore Gruppe im Berberin. Die gelbe Farbe des nach GADAMER (l. c.) dargestellten *Oxyberberins*, $C_{20}H_{17}O_5N$ = III., rührt von einer durch Umkrystallisieren nicht entfernbare Verunreinigung her. Durch $\frac{1}{2}$ -stünd. gelindes Kochen der Lsg. in Eg. mit Zinkstaub erhält man es weiß; farblose Nadeln (aus A.), F. 200—200,5°, ll. in k. Chlf., mäßig l. in sd. A. u. Bzl., ll. in h. Xylol mit blauer Fluorescenz. Mit 50%ig. H_2SO_4 u. 1 Tropfen HNO_3 entsteht eine intensiv violette, allmählich tiefbraun werdende Färbung. — Chromophore Eigenschaften besitzt in der Gruppe des Berberins erst der völlig enthydrierte, N-alkylierte Pyridinring. Damit steht in Übereinstimmung, daß das farblose Oxyberberin in Chlf.-Lsg. beim Einleiten von HCl oder HBr lebhaft citronengelbe, amorphe Ndd. von Oxyberberinchlor-, bezw. -bromhydrat gibt, die mit W., im Vakuum und bei 100° rasch, beim Stehen an der Luft allmählich Oxyberberin regenerieren. $C_{20}H_{17}O_5N \cdot HCl$, bei 200° weich, F. ca. 240° unter Dunkelfärbung. — $C_{20}H_{17}O_5N \cdot HCl + SnCl_4$, beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von Oxyberberin und $SnCl_4$ in Chlf.; amorpher, gelber Nd., an der Luft grünlich, aber ziemlich beständig; erweicht bei 100° unter Dunkelfärbung, zers. sich mit W. langsam. — Oxyberberinbromhydrat geht beim Kochen mit Xylol quantitativ unter Abspaltung von CH_3Br in Methylnoroxyberberin über.

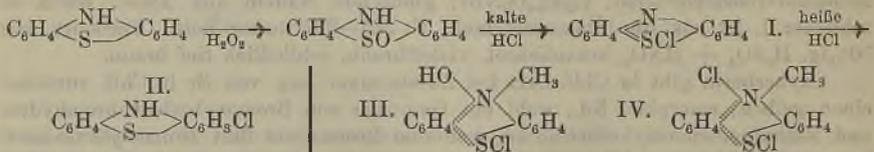
IV. Derivate des Oxyberberins. *Methylnoroxyberberin*, $C_{19}H_{15}O_5N$ = V., entsteht außer aus Oxyberberinbromhydrat (s. o.) durch Einleiten von HCl in eine sd. Lsg. von Oxyberberin in Eg.; feine, seidenartige Nadeln, F. 248°; zwl. in k. Chlf., in h. A. und Bzl. viel schwerer, in h. Xylol etwas schwerer l. als Oxyberberin. Gibt mit 50%ig. H_2SO_4 und etwas HNO_3 eine intensiv violettblaue, allmählich rotbraun werdende Färbung. — Durch längeres Kochen von Oxyberberin mit konz. HJ oder HBr entsteht anscheinend *Noroxyberberin*, $C_{18}H_{11}O_5N(OH)_2$; schwärzliches Pulver, zll. in Pyridin, unl. in den übrigen Solvenzien, in Alkali unter teilweiser Verharzung l. mit dunkler Farbe und grünlicher Fluorescenz. — *Acetylmethylnoroxyberberin*, $C_{21}H_{17}O_5N$, glänzende, bräunliche Flitter (mit Essigsäureanhydrid), F. 242—244°. Farbenrk. mit 50%ig. H_2SO_4 und HNO_3 negativ oder schwach bräunlichrot. — *Methylnorbromoxyberberin*, $C_{18}H_{14}O_5NBr$ = VI., aus Methylnoroxyberberin in Chlf. mit Br; haarfeine Nadelchen (aus h. Xylol), F. 239° unter Zers.; wl. in k. Chlf. u. Aceton, swl. in sd. A. u. Bzl., zll. in h. Xylol. Farbenrk. mit 50%ig. $H_2SO_4 + HNO_3$ tief kornblumenblau, allmählich braun. — *Acetylmethylnorbromoxyberberin*, $C_{21}H_{16}O_5NBr$, glänzende Nadeln aus Xylol, worin es schwerer l. ist als die Stammsubstanz, F. 225—227° unter Zers. Farbenrk. mit 50%ig. $H_2SO_4 + HNO_3$ bräunlichrot, violettbraun, schließlich tief braun.

Oxyberberin gibt in Chlf.-Lsg. bei Zusatz einer Lsg. von Br in Chlf. zunächst einen gelben, amorphen Nd., wohl ein Gemenge von Bromoxyberberinbromhydrat und Methylnorbromoxyberberin; bei weiterem Bromzusatz fällt *Bromoxyberberintribromid*, $C_{18}H_{10}O_5NBr(OCH_3)_2HBr \cdot Br_2$, aus; goldgelbe Nadelchen, bei ca. 130° dunkel, F. 210° unter Zers.; an der Luft beständig. Bei Ggw. eines großen Bromüberschusses bilden sich nach längerem Stehen schwarzviolette Krystalle, die an der

Luft langsam Br abgeben und nach ca. 3-wöchentlichem Stehen die Zus. eines *Pentabromids*, $C_{18}H_{10}O_9NBr(OCH_3)_2HBr \cdot Br_4$, zeigen. Das Tribromid liefert mit sd. Xylol, worin es sich nach einiger Zeit unter Aufhellung löst, quantitativ *Methylnorbromoxyberberin*, mit *W. Bromoxyberberin*, $C_{20}H_{16}O_8NBr$; zur Darst. des letzteren trägt man zwecks Unschädlichmachung von Br u. HBr in ein Gemisch von $AgNO_3$ - und SO_2 -Lsg. ein. Glänzende, weiße Krystalle (aus A.), F. 184—185°; ll. in k. Chlf. und h. Bzl. u. A., aus dem es mit 1 Mol. A. krystallisiert, sl. in sd. Xylol. Farbenrk. mit 50 %ig. H_2SO_4 u. HNO_3 violettblau, allmählich tief braun. Gibt in sd. Eg. beim Einleiten von HCl-Gas *Methylnorbromoxyberberin*. (Monatshefte f. Chemie 31. 557—81. 30/7. [21/4.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Harold James Page und Samuel Smiles, *Über die intramolekulare Umagerung von Phenazothioniumhalogeniden*. Gelegentlich der Unters. der Einw. von sauren Reagenzien auf Diphenylamin-o-sulfoxyde reduzierten die Vff. *N-Methylphenazothioniumchlorid*. Das Reduktionsprod. bestand zum größeren Teile aus *N-Methylthiodiphenylamin*, zum kleineren Teile aus *Chlor-N-methylthiophenylamin*, welches sich aus der bei der Reduktion angewendeten h. HCl und dem Phenazothioniumsalz gebildet hatte. Der auch bei anderen Phenazothioniumhalogeniden eintretende Prozeß der Chlorierung verläuft analog der Einw. von HCl auf *p*-Benzochinon, wobei gleichzeitig Chlorierung u. Reduktion eintreten, was für die chinoide Struktur der Phenazothioniumsalze, besonders des *N-Methylphenazothioniums* spricht (vgl. BARNETT, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 186; C. 1910. I. 1600). — Die Rk. scheint von der Natur der Halogenwasserstoffsäuren und der Natur und der Zahl der Substituenten im Thiodiphenylaminrest abzuhängen. Mit HCl erfolgt die Umwandlung von Phenazothioniumchlorid (I.) in *Chlorthiodiphenylamin* (II.) rasch, mit HJ findet keine Rk. statt, mit HBr ist die Ausbeute an *Bromthiodiphenylamin* sehr klein. *Dinitrophenazothionium* wird selbst von HCl bei hoher Temp. nur sehr wenig, dagegen das *Dichlorderivat* sehr rasch angegriffen. — Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein zweisäuriges Salz des Phenazothioniums, denn nur die Hitze allein ohne S. ist wirkungslos. Bei der *N-Methylverb.*, die als ein zweisäuriges Salz (III.) isoliert wurde, wird zweifellos das zweisäurige Salz (IV.) gebildet, ebenso bei nicht substituierten Derivaten, welche 1 Mol. H_2O addiert enthalten und wahrscheinlich *Ammoniumhydroxyde* sind.

Chlorierung von Thiodiphenylamin. Wird reines Phenazothioniumchlorid mit überschüssiger HCl erhitzt, so bilden sich gleichzeitig *Mono-* u. *Dichlorthiodiphenylamin*, welche in Bestätigung von UNGER und HOFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1362; C. 96. II. 171) zusammen krystallisieren im Verhältnis von $5C_{12}H_9NClS : 2C_{12}H_7NCl_2S$. Die Ggw. der Monochlorverb. darin ließ sich nachweisen durch Nitration, wobei *Monochlordinitrodiphenylaminsulfoxyd* entsteht. Aus *N-Methylphenazothioniumchlorid* u. HCl entsteht nur *Monochlor-N-methylthiodiphenylamin*; dieses liefert beim Nitrieren ein *Dinitrosulfoxyd*, welches unl. in wss. Alkali ist, während das betreffende *Iminoderivat* ll. darin ist. — Der gesamte Prozeß der Chlorierung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:



Jedes der Zwischenprodd. kann isoliert werden, allein dies ist unnötig; wenn man H_2O_2 mit alkoh. Thiodiphenylamin mischt und mit HCl ansäuert, so tritt

auch so energisch Chlorierung ein. Am besten läßt sich auf diese Weise Tetrachlorthiodiphenylamin darstellen.

Experimentelles. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *Mono- und Dichlorthiodiphenylamin*. Die isomorphe Mischung bildet farblose Platten (aus Bzl.) vom F. 205—206°; gibt mit konz. H_2SO_4 eine sherryrote Lsg., mit Eg. u. rauch. HNO_3 *Chlordinitrodiphenylaminsulfoxyd*, $C_{12}H_8O_5N_2ClS$; gelbe Nadelchen (aus Aceton); F. 244°; ll. in wss. Alkali unter B. von roten Lsgg.; gibt mit alkoh. HCl das rote Phenazothioniumderivat. — *Chlor-N-methylthiodiphenylamin*, $C_{13}H_{10}NClS$ (III.); große Prismen (aus lauwarmem Methylalkohol); F. 107°; l. in konz. H_2SO_4 unter Oxidation und Umwandlung in das rosenrote Phenazothioniumderivat. — *Chlordinitro-N-methylthiodiphenylamin-o-sulfoxyd*, $C_{13}H_8O_5N_2ClS$; gelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol); F. 215°; unl. in h., wss. Alkalihydroxyd; gibt mit alkoh. HCl das Phenazothioniumderivat. — *Bromthiodiphenylamin*, $C_{12}H_8NBrS$; entsteht gemischt mit anderen Bromthiodiphenylaminen; braun, krystallinisch, unl. in Ä.; das Gemisch gleicht in bezug auf Löslichkeit und chemische Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbb. — *Tetrachlorthiodiphenylamin*, $C_{12}H_8NCl_4S$; man sättigt eine konz. Lsg. von Thiodiphenylamin in A. bei 0° mit HCl und gibt 4 Mol. 30% ig. H_2O_2 zu; Nadeln (aus. h. Bzl.); F. 232—233°; gibt mit h., konz. H_2SO_4 eine tiefrote Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1112—18. Juni. Org. Chem. Lab. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

Kura Kondo, *Zur Kenntnis der Chondroitinschwefelsäure*. Zu ihrer Darst. digerierte der Vf. fein zerkleinerte Nasenscheidewandknorpel vom Schwein mit 2 Tln. einer 2% ig. Kalilsg. 2 Tage bei Zimmertemp., verd. mit 3 Tln. W., kolierte, behandelte den Rückstand nochmals in gleicher Weise, säuerte die gesamte alkal. Extraktionsflüssigkeit mit Essigsäure an, versetzte mit überschüssigem $BaCO_3$, kochte auf, erhitze mehrere Stunden auf dem Wasserbad, entfernte den Nd. durch Zentrifugieren, koagulierte die Fl., falls sie bei der HELLERSchen Probe noch Eiweißspuren erkennen ließ, nochmals aus, ließ die stark eingeeengte Lsg. tropfenweise unter Umrühren in 2—3 Volumen Eg. einlaufen (überschüssiger Eg. fällt die Chondroitinschwefelsäure wahrscheinlich als saures Salz aus), löste den abgesaugten Nd. in möglichst wenig W., ließ neuerdings in Eg. einfließen, setzte das Umfällen mit Eg. bis zum Verschwinden jeder Andeutung von Biuretreaktion fort, saugte scharf ab, löste in W., neutralisierte mit NaOH oder KOH, brachte bei niedriger Temp. auf ein kleines Volumen, fällte wiederholt mit 95% ig. A., kochte damit aus (zur Entfernung von Na- oder K-Acetat) und wusch das weiße Pulver mit Ä. — Cu-Salz; blaugrün, staubförmig. — Die Analysen des Na-, K- und Cu-Salzes führen zu folgenden Schlüssen: N und S sind in gleicher Atomzahl vertreten. Die neutralen Alkalisalze enthalten zwei Atome Metall auf ein Atom Schwefel. Auf je ein N- und S-Atom entfallen 15, höchstens 16 C-Atome. Die Zahl der O-Atome ist meist etwas höher als die der C-Atome. Für Überschlagsrechnungen schlägt der Vf. die vorläufige Annahme der einfachen Formel $C_{15}H_{27}O_{16}NS$ vor. — Die Eigenschaften der Chondroitinschwefelsäure stimmen mit denen von SCHMIEDEBERGS Substanz überein. Sie gibt sehr starke Orcin- und Phloroglucinreaktion, besonders wenn zuvor Spaltung durch Kochen mit SS. bewirkt wurde. Durch Kochen mit SS. erhält man leicht Furfurol. Sie gibt die Naphthoresorcinreaktion. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ bis zur völligen Abspaltung der Schwefelsäure entsteht ein in W. l., durch A. fällbares Barytsalz von ähnlicher Zus. wie das chondronsaurer Ba von SCHMIEDEBERG. Mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht ein osazonähnliches Prod. vom F. 143°. Den gleichen F. zeigt ein aus Xylose darstellbares Prod. Die chondroitinschwefelsauren Salze sind opt.-akt., linksdrehend.

Das aus Chondroitinschwefelsäure durch dreistündiges Kochen mit 2—5% ig. HCl

und Fälln mit A. und Ä. dargestellte *Chondrosin* gibt bei maximaler Benzoylierung (wobei die Fl. stark alkalisch blieb) ein *Pentabenzoylchondrosin*, $C_{47}H_{41}O_{16}N = C_{12}H_{10}(C_7H_5O)_5NO_{11}$ (?); amorphes, weißes bis bräunliches Pulver (aus Bzl. + PAe.); F. 149°; sl. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl. und Toluol, l. in A. und h. Methylalkohol, Eg. und Pyridin, unl. in W.; wird von HCl nur langsam angegriffen; reduziert bei längerem Kochen FEHLINGSche Lsg. — Bei maximaler Brombenzoylierung entsteht *Pentabrombenzoylchondrosin*, $C_{47}H_{36}O_{16}NB_5$; F. 118°; unl. in h. Methylalkohol; daneben entsteht ein in h. Methylalkohol l. Körper vom F. 112°. — Die Aufnahme von 5 Acylgruppen spricht für die Richtigkeit von SCHEIDEBERGS Chondrosinformel. Die Unlöslichkeit der Benzoylprodd. in Alkali spricht gegen die Säurenatur des Chondrosins. Es reagiert auch mit Naphthalinsulfocchlorid. (Biochem. Ztschr. 26. 116—30. 14/6. [16/4.] Physiol.-chem. Inst. Straßburg.)
BLOCH.

Physiologische Chemie.

K. Yoshimura, *Über das Vorkommen einiger organischen Basen im Steinpilze (Boletus edulis Bull.)*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 253 u. 257; C. 1910. I. 1534.) Die zur Unters. dienende Probe enthielt 7,443% Rohasche, 5,674% Gesamt-N, 1,308% Gesamt-P₂O₅. Von 100 Tln. Gesamt-N waren vorhanden als: Protein-N 64,75%; Ammoniak-N 2,34%; sonstiger Nichtprotein-N 32,91%, davon waren durch Phosphorwolframsäure fällbarer N 14,79% und N in anderer Form 18,12%. Es wurde 1 kg lufttrockener, zerkleinerter Steinpilze mit h. W. ausgezogen, die Auszüge mit Bleiessig versetzt, das Filtrat mittels H₂S entbleit, etwas eingeengt, mit H₂SO₄ angesäuert und mit einer konz. Lsg. von Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde mittels Ba(OH)₂ zers. und die von NH₃ befreite Basenlsg. nach dem Neutralisieren mit HNO₃ mit AgNO₃ gefällt; im Nd. konnte Adenin (0,12 g aus 1 kg Ausgangsmaterial) nachgewiesen werden. Das Filtrat vom AgNO₃-Nd. wurde mit AgNO₃ und Baryt gefällt; im Nd. konnten Histidin (0,14 g aus 1 kg) und Trimethylamin (0,15 g aus 1 kg) nachgewiesen werden. Letzteres stammt wahrscheinlich von zers. *Cholin*, das im Gegensatz zu SCHULZE (Landw. Vers.-Stat. 46. 23; C. 95. II. 687) nicht vorgefunden wurde. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 153—55. 1/8. [31/5.] Halle a. S. Univ.-Lab. f. Nahrungsmittelchemie.)
RÜHLE.

C. Ravenna und **M. Tonegutti**, *Einige Bemerkungen über das Vorkommen von freier Blausäure in den Pflanzen*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 42. 855; C. 1910. I. 544.) Zum Nachweis von freier Blausäure pflegt man auf die zu prüfenden Organe sd. W. zu gießen, sogleich darauf im H₂O-Strome zu destillieren, das Destillat über Magnesiamilch zu sammeln und darauf die qualitative Prüfung mit Berliner Blau, die quantitative mit titrierter AgNO₃-Lsg. vorzunehmen. Vf. fanden nun, daß man verschiedene Resultate erhält, je nachdem ob man destilliert, nachdem man sd. W. auf die Blätter von z. B. Kirschlorbeer gegossen, oder aber wenn man die Blätter in sd. W. gebracht hat. Ebenso wurden verschiedene Zahlen für HCN erhalten, wenn man auf die Blätter sd. A. goß, bzw. in diesen tauchte, oder eine bei 110° sd. Kaliumacetatlg. auf die Blätter goß oder eine bei 106° sd. Kaliumnitratlg., bzw. in diese die Blätter eintauchte. Im allgemeinen wurden niedrigere Zahlen gefunden, wenn man die Blätter in sd. W. tauchte, aber auch in diesem Falle keine übereinstimmenden Werte. Vf. empfehlen daher, die Blätter (25—30 g) für eine Minute auf einmal in eine sehr verd. Lsg. von sd. KOH zu tauchen, wobei die Temp. der Fl. nicht sinken soll, die alkal. Fl. darauf mit Wein-

säure anzusäuern, im H_2O -Strome zu destillieren und das Destillat über KOH-Lsg. zu sammeln. Nach diesem Verf. ist, entgegen früheren Annahmen, in den Blättern von *Kirschlorbeer* keine freie Blausäure anzunehmen, bezw. nur so geringe Mengen, daß sie mit der Berlinerblaurk. nicht nachgewiesen werden können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 19—25. 3/7.* Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Laboratorium.)
ROTH-Cöthen.

Friedrich Strohmer, *Über das Vorkommen der Raffinose im Rohzucker und deren Bestimmung*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der vorhandenen Literatur. Nach eigenen Verss. kommt *Raffinose* nur zeitweilig in sehr geringen Mengen in der Rübe vor; ist sie durch die Rübe in den Betrieb der Rohzuckerfabrikation eingeführt, so enthalten nur die letzten Prodd. merkliche Mengen davon. Eine Erkennung ihrer Anwesenheit an äußeren Merkmalen der Prodd. ist nicht möglich, ebenso wie auch eine zuverlässige Methode zur Best. der Raffinose nicht existiert. Denn die Inversionsmethode von HERZFELD gibt bei Rohzuckern nur Annäherungswerte; meistens sind die beobachteten Pluspolarisationen durch Überhitzungsprodd. des Zuckers und nicht durch Raffinose verursacht. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 39. 649—66. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. d. Rübenzuckerindustrie; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 911—31. Sept.) FRANZ.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. V. Mitteilung: Über den Maisbrand (Ustilago Maydis Tulasne)*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 30. 655; C. 1909. II. 1668.) Das Hauptgewicht wurde auf die Unters. des Sporenpulvers gelegt, da im Mycel das Vorhandensein von Stoffen, die aus der Maispflanze und nicht aus den Pilzhypen stammen, nicht ausgeschlossen ist. Es wurden in den Sporen nachgewiesen: ergosterinartige Stoffe, Ölsäure, feste und flüchtige Fettsäuren, Lecithin, Glycerin, ein in PAe. l. und ein unl. Harz, sog. Sklerotinsäure (vgl. RADEMAKER, FISCHER, Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 25. 419), Phlobaphen, Gerbstoff, Mannit, Erythrit, Glucose, Trimethylamin, Ustilagin, eine amorphe Base, ein gummiartiges Kohlenhydrat, ein in Alkali l. kohlenhydratartiger Körper, chitinartige Gerüstsubstanz, Eiweißkörper, ein invertierendes und ein feststaltendes Ferment und Amanitol. Vom phytochemischen Standpunkt ist die Ggw. von *Erythrit* wichtig, da dieser bisher nur in Algen und (als Ester) in Flechten aufgefunden, bei Pilzen aber noch nicht nachgewiesen worden ist. Er findet sich in den Maisbrandsporen viel reichlicher als Mannit. (Monatshefte f. Chemie 31. 617—34. 30/7. [21/4.*])

HÖHN.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. VI. Mitteilung: Chemische Beziehungen zwischen höheren parasitischen Pilzen und ihrem Substrat*. Die Unters. des Vf. über die parasitischen Pilze bezwecken, die *Symbiose* als chemisches Problem zu behandeln, d. h. festzustellen, wie die in Gemeinschaft lebenden Organismen einander chemisch beeinflussen. — Die wenigsten Stoffe (Glucose, Fettsäuren, gewisse Mineralsubstanzen) gehen unverändert aus dem Wirt in den Gast über. In erster Linie ist die Zus. der parasitischen Pilze durch ihre systematische Stellung bestimmt; auffallende Unterschiede in der Zus. saprophytischer und parasitischer Pilze konnten bisher nicht gefunden werden. In 2. Linie ist das Substrat bestimmend; besonders stehen die Fermente mit dem Nährstoff im Zusammenhang. — Die Art des Angriffes ist vorzugsweise fermentativ; es erfolgt kein direkter Saft-eintritt aus dem Wirt in den Pilz, sondern alle Substanz wird osmotisch transportiert und im Pilz rasch umgewandelt. — Außer den Fermenten werden höchstwahrscheinlich noch andere Stoffe, gewissermaßen Exkremate der Pilze, abgesondert. Es lassen sich hier 3 Stufen unterscheiden: 1. Der Pilz bezieht Nährstoff vom Substrat, liefert aber dafür andere nutzbare Stoffe (Mycorrhiza, Flechten).

2. Der Hitz saugt den Wirt aus, ohne ein Äquivalent zu bieten (die meisten den Hymenomyceeten angehörigen Baumpilze). 3. Der Pilz vergiftet seinen Wirt. In den krankhafte Wachstumsformen hervorrufenden Arten, wie Mutterkorn etc., sind es vermutlich die giftigen Basen, deren Ausscheidung den Reiz zu krankhaftem Wachstum darstellt. (Monatshefte f. Chemie 31. 635—41. 30/7. [21/4.*].) HÖHN.

Alexander Kiesel, *Über das Verhalten von Nucleinbasen bei Verdunklung von Pflanzen.* Die Verminderung des Nucleinbasengehalts bei der Verdunklung von Rotklee (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 72; C. 1906. II. 1443) wurde durch eine quantitative Best. der einzelnen Komponenten, Xanthin, Guanin, Adenin u. Hypoxanthin in frischem und verdunkeltem Weißklee genauer erforscht. Aus 9,65 kg frischen Pflanzen, mit 11,28% Trockengewicht, wurden erhalten: 0,0114 g Xanthin, 0,062 g Guanin, 0,228 g Adenin, 0,057 g Hypoxanthin, aus 10,92 kg während 77 Stdn. verdunkelten Pflanzen 0 g Guanin, 0,053 g Xanthin, 0 g Adenin und 0,136 g Hypoxanthin. Die Veränderung der Nucleinbasen bei der Verdunklung bestand demnach in einer wahrscheinlich durch Fermente bewirkte Desamidierung, die von weiterem Zerfall begleitet war. Harnsäure konnte weder in frischen, noch in verdunkelten Pflanzen nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 241—50. 18/7. [14/6.] Moskau. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giocchino Breccia, *Über die Reaktion des Blutes auf Silberhydrosol.* Die fällende Wirkung des Blutes auf Collargol ist an das Hämoglobin gebunden und kann auch mit Hämoglobin Kahlbaum erzielt werden. Die wirkende Substanz ist thermostabil. Ihr Einfluß auf das Collargol ist demnach kein katalytischer Vorgang. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 253—58. 25/6. [28/5.] Genua. Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

Carl A. Kling, *Untersuchungen über die bakterientötenden Eigenschaften der weißen Blutkörperchen.* Die bactericiden Stoffe (Endolysine) der polymorph kernigen Leukocyten werden aus dem Protoplasma freigemacht, wenn die Zellen $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei 50° in Bouillon, bei 37—38° in schwacher HCl oder Natronlauge digeriert oder wiederholtem Einfrieren und Auftauen ausgesetzt werden. Dagegen hat es sich als unmöglich erwiesen, bei sonst gleicher Versuchsanordnung Subtilis- und Typhusbacillen tötende Fil. durch Digestion der Leukocyten während $\frac{1}{2}$ Stde. bei 37—38° in Bouillon, physiologischer NaCl-Lsg. oder 5%ig. inaktiviertem Serum zu erhalten. Die auf den Bac. subtilis wirkenden Endolysine vertragen eine $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzung auf 65°, ohne nennenswert geschädigt zu werden, erst nach einer gleich langen Einw. von 75° sind sie inaktiviert. Die bei Zimmertemp. oder im Dunkeln bei 37° eingetrockneten Endolysine vertragen 100°, die Serumbakteriolytine widerstehen zwar einer Eintrocknung gleicher Art, sind aber nach einer solchen Erhitzung auf 100° inaktiviert (gegen Bac. subtilis und anthracis). Im Gegensatz zu Serumbakteriolytinen gehen die Endolysine durch ein PUKALLSches Filter hindurch; die gegen Bac. subtilis, Anthrax- und Typhusbacillen wirksamen Endolysine werden durch Röntgenstrahlung geschädigt, die Serumbakteriolytine nicht. Die Endolysine können nicht mit Ä. extrahiert werden und befinden sich ungeschädigt im Rückstand nach der Ätherextraktion; die Serumbakteriolytine werden dagegen durch Behandlung mit Ä. zerstört.

Die Wirksamkeit des inaktivierten Leukocytenextraktes von Kaninchen gegen Bac. subt. kann durch kleine Mengen nativen Kaninchenleukocytenextraktes wieder hergestellt werden; ebenso kann das inaktivierte Kaninchennormalserum oder das unwirksame Meerschweinenserum durch kleine Mengen Kaninchen- oder Meerschweinchenleukocytenextrakt komplettiert werden. Extrakt von polymorphkernigen Leukocyten verschiedener Tiere vermag die tuberkelbacillenähnlichen Bakterien,

Timotheebacillus, Grasbacillus II, KORN'S Bacillus I u. RUBNER'S Butterbacillus zu töten; der Bac. tuberculosis Arloing, Typus humanus, wird vom Extrakt des Kaninchenleukocyten vernichtet.

Das nach BUCHNER'Schem Verf. dargestellte Extrakt von Kaninchen-, Meer-schweinchen- u. Katzenmakrophagen wirkt nicht hämolytisch auf die Erythrocyten vieler Tiere. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 1—93. 22/8. [30/4.] Stockholm. Bakter. Lab. d. Karolin. Inst. u. d. bakter. Abtlg. d. Staatsmediz. Anstalt.) PROSKAUER.

E. Friedberger und Carlo Vallardi, *Die quantitativen Beziehungen bei der Anaphylatoxinbildung*. Die Arbeit enthält Unterss. über die Verhältnisse der Anaphylatoxinbildung aus Eiweiß, Blutkörperchen und „Blutkörperchenschatten“ bei Variierung der für die Giftbildung in Betracht kommenden Komponenten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 94—157. 22/8. [23/5.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Preti, *Über das Verhalten der anaphylaktischen Reaktionskörper gegen rote Blutkörperchen*. Die anaphylaktischen Reaktionskörper werden weder von roten Blutkörperchen, noch von Tierkohle absorbiert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 197—99. 22/8. [30/5.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Izar, *Viscositätserniedrigung durch Gelatine-Antiserum*. Das Blutserum von mit Gelatine behandelten Kaninchen besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Gelatine die Viscosität herabzusetzen; durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 56° büßt es diese Eigenschaft ein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 199—204. 22/8. [30/5.] Pavia. Inst. f. spezielle Pathol. inn. Krankh. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Biedl und R. Kraus, *Zur Charakteristik des anaphylaktischen Shocks*. Der in einer früheren Mitteilung der Vf. aufgestellte Satz, daß die anaphylaktische Intoxikation durch ein Gift hervorgerufen wird, welches physiologisch als identisch dem Wittepepton zu betrachten ist, sollte ausschließlich nur für den Hund gelten. Bei der näheren Prüfung der Vergiftungsbilder, die man bei Meerschweinchen durch intravenöse Injektion von 0,25—0,3 g Wittepepton (10%ig. wss. Lsg.) hervor-rufen kann, zeigte sich eine vollkommene Identität in der Wrkg. des Peptons und der bei der Anaphylaxie in Wrkg. tretenden toxischen Substanz. (Ztschr. f. Immun-itätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 205—22. 22/8. [24/5.] Wien.) PROSKAUER.

H. Ritz, *Sublimat und Wassermannsche Reaktion*. Die Sublimathämolyse wird ebenso wie durch Lipoide auch durch Organextrakte erheblich beschleunigt und geringgradig verstärkt. A. beschleunigt und verstärkt bereits an und für sich die Sublimathämolyse in hohem Maße. Die beschleunigende Wrkg. alkoh. Organ-extrakte macht sich auch auf mit $HgCl_2$ beladenen Blutkörperchen geltend. $HgCl_2$ wird in kurzer Zeit von den Blutkörperchen aufgenommen, obwohl die hämolytische Wrkg. erst nach wesentlich längerer Inkubation erkennbar wird. Es ist in vitro auf die WASSERMANN'Sche Rk. ohne Einfluß, größere Mengen davon können durch ihre hämolytische Wrkg. die Beurteilung des Ergebnisses dieser Rk. vereiteln. Die Einw. des $HgCl_2$ auf die Rk. in vivo kann nur indirekt durch Beeinflussung der die für Syphilis charakteristische Blutveränderung bedingenden, ursächlichen Momente veranlaßt sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 170—84. 22/8. [25/5.] Frankfurt a/M. Experim.-biolog. Abtlg. des Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

N.-A. Barbieri, *Über die Nichtexistenz freier oder gebundener Lecithine im Eigelb*. Die nach der Entfernung des Tristearins, Öles, Cholesterins und Ovins aus dem Eigelb isolierte, gewöhnlich als *Lecithin* bezeichnete Substanz besteht hauptsächlich aus Fetten, die N-haltige cholinfreie Substanzen gelöst enthalten. Der P ist dialysierbar und nicht lecithinartig an das Glycerin gebunden. Durch 2—3-wöchentliche Dialyse einer äth. Lsg. von sog. Lecithin wurde eine in Wasser l. Fraktion I. erhalten. Gelbliche, schwach saure Paste, frei von Sulfaten und Chloriden, mit 1,4% P, 0,85% S und 6,25% Asche (mit 12,75% P). Nach der Hydrolyse mit 1%ig. H_2SO_4 wurde ein in A. unl., aus W. in gelben Nadeln krystallisierendes Chloroplatinat (F. unter Zers. 215°; C 19,45%, H 7,95%, N 4,43%, Pt 31,10%, Cl 33,12%, S 0,156%, O 3,39%) erhalten, dem ein hygroskopisches, unbestimmt krystallines Chlorhydrat (S 0,42%) zugrunde liegt. Die Mutterlauge des Chloroplatinats enthielt eine gelbliche Substanz (S 1,1%).

Aus der nach der Dialyse in Ä. verbleibenden Substanz schied sich bei längerem Stehen in äth. Lsg. bei 0° eine geringe Menge einer in A. l. Fraktion II. ab. Die gelblichbraune Paste enthält eine geringe Menge von in W. l. Prodd. der Fraktion I. und gab nach der Hydrolyse mit 1%ig. H_2SO_4 einen in W. unl., bei der Verseifung Glycerin und Margarinsäure liefernden Anteil und einen in W. l. Anteil, aus dem das bei der Fraktion I. erwähnte Chloroplatinat dargestellt werden konnte. — Die schließlich verbleibende, in Ä. l. Fraktion III. enthält die Hauptmasse des ursprünglichen „Lecithins“ als ölige, fast N-freie Masse, die in methylalkoh. Lsg. allmählich Trimargarin abschied. — Die Verss. waren mit 3000 Eigelb ausgeführt worden. 100 g „Lecithin“ gaben nur 5,5 g Chloroplatinat, F. 215°. Die Asche des „Lecithins“ besteht aus 90% l. und 10% unl. Phosphaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 405—7. [1/8.*])

GUGGENHEIM.

Edward B. Meigs, *Die Einwirkung von destilliertem Wasser und von verschiedenen Lösungen auf Gewicht und Länge des quergestreiften Muskels*. (Vgl. Journ. of Physiol. 39. 385; C. 1910. I. 846.) Es wurden die Änderungen an Gewicht und Länge bestimmt, welche Sartoriusmuskeln des Frosches erlitten, wenn sie kürzere oder längere Zeit in W. oder in Lsgg. von NaCl, Milchsäure, NaOH und Rohrzucker gebracht wurden. Die meisten Verss. wurden bei gewöhnlicher Temp., einige auch bei 0° angestellt, u. es wurden sowohl frische, wie auch solche Muskeln untersucht, die durch halbstündigen Aufenthalt in W. abgetötet und sodann durch Einbringen in RINGERSche Lsg. wieder auf ihr ursprüngliches Gewicht gebracht worden waren. Ferner wurde die Säureproduktion des Muskels während seines Aufenthaltes in W. untersucht, und es wurde geprüft, ob die Erregbarkeit eines Muskels, der durch längeres Verweilen in W. unerregbar geworden ist, durch Behandlung mit RINGERScher Lsg. wiederhergestellt werden kann. Es zeigte sich, daß letzteres nicht möglich ist; im übrigen lehren die Verss., in Übereinstimmung mit den Befunden von OVERTON und anderen, daß der quergestreifte Muskel in zweierlei Art schwellen kann. Die eine Art des Schwellens ist mit der gewöhnlichen Osmose vergleichbar und abhängig von der Ggw. einer semipermeablen Membran; die zweite Art, welche lediglich den Muskelfibrillen eigen sein dürfte, und am besten am toten Muskel studiert wird, ist unabhängig von der Ggw. einer Membran und analog dem Schwellen von Gelatine in W., SS. oder Alkalien.

Ein in Wasserstarre befindlicher Muskel kann, wie diesbezügliche Verss. ergaben, durch Einbringen in 0,7%ig. NaCl-Lsg. oder rascher durch Behandlung mit 0,7%ig. NaCl-Lsg., die 0,03% $NaHCO_3$ enthält, wieder auf nahezu seine ursprüngliche Länge zurückgebracht werden. Diese Tatsache beweist im Verein mit den übrigen Versuchsergebnissen, daß, wie schon MCDUGALL angegeben hat, die Kontraktion des quergestreiften Muskels das Resultat des Schwellens der Fibrillen

ist, welches seinerseits hervorgerufen wird durch die in den Fibrillen erfolgende B. geringer Mengen Milehsäure. (Amer. Journ. Physiol. 26. 191—211. 2/5. HARVARD Medical School.) HENLE.

Ross Aiken Gortner, *Der Ursprung des braunen Pigments in der Haut der Larve von Tenebrio Molitor.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 110; C. 1910. I. 1157.) Wurden farblose Mehlwurmlarven getötet und die Körper auf feuchtem Filtrierpapier der Luft ausgesetzt, so erfolgte in normaler Weise Pigmentation; wurde die Luft durch CO₂ oder N ersetzt, so blieben die Larven farblos, bis Zers. eintrat. Wurden farblose Larven 5 Min. lang in W. von 85—90° gebracht u. sodann auf die Ggw. der in ihnen (l. c.) nachgewiesenen Enzyme geprüft, so zeigte sich, daß die Tyrosinase zerstört war, wogegen die Laccase sich noch als aktiv erwies; wurden die Larven jetzt der Luft ausgesetzt, so trat keine Pigmentation mehr ein. Die Verss. lehren, daß die Pigmentation der Haut der Mehlwurmlarve unter der Einw. einer *Tyrosinase* auf ein Chromogen zustande kommt. Verss. zur Reindarst. des Chromogens verliefen resultatlos; dasselbe scheint nur in sehr geringen Mengen in der Larve enthalten zu sein, u. es wird von ihm offenbar immer nur so viel abgesondert, wie eben zur B. des Pigments erforderlich ist. — Während Tyrosinase auch in der Puppe und im Käfer nachgewiesen werden konnte, ist das Chromogen anscheinend in der Puppe nicht enthalten. (Journ. of Biol. Chem. 7. 365—70. Mai. CARNEGIE Institution of Washington.) HENLE.

C. L. Alsberg und **E. D. Clark**, *Das Hämocyanin von Limulus polyphemus.* Durch fraktionierte Fällung des (zuvor mit etwas 0,05%ig. Essigsäure versetzten) Blutserums von *Limulus polyphemus* mittels NH₄-Sulfats wurde ein amorphes *Hämocyanin* erhalten, welches in W. gel. und mit A. wieder ausgefällt, 48,9% C, 7,1% H, 25,9% O, 16,2% N, 1,6% S, 0,3% Cu enthielt, dessen Zus. also von der des Hämocyanins von *Octopus vulgaris* (HENZE, Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 370; 43. 290; C. 1901. II. 860; 1905. I. 261) beträchtlich abwich. Es unterschied sich von dem Octopus-hämocyanin weiterhin dadurch, daß es durch Dialyse aus dem Serum vollständig niedergeschlagen werden konnte, daß es durch MgSO₄ vollständig ausgefällt wurde, und daß es gegen SS. sehr empfindlich war. Es scheint demnach, daß es verschiedene Hämocyanine gibt; *Limulus*-hämocyanin dürfte als eine Cu-Globulinverb. anzusprechen sein. (Journ. of Biol. Chem. 8. 1—8. Juli. Woods Hole, Massachusetts, u. HARVARD Medical School.) HENLE.

J. H. Padtberg, *Über die Bedeutung der Haut als Chlordepot.* Durch Best. der Cl-Zunahme der Haut nach intravenöser NaCl-Zufuhr und durch Cl-Bestst. der Organe chlorarm gefütterter Hunde, werden die Verss. von WALDGREN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 97; C. 1909. II. 1760) erweitert, bzw. korrigiert. Die Verss. lehren, daß die Haut beim Hunde (Cl-Gehalt 1,7—1,37%) das wichtigste Cl-Depot darstellt, welches bei vermehrter Zufuhr von Chloriden diese zu speichern und im Bedarfsfall wieder abzugeben vermag. Sie enthält bei chlorreicher Ernährung $\frac{1}{3}$, bei chlorarmer über $\frac{1}{4}$ des gesamten Körper-Cl. Nach intravenöser Cl-Zufuhr steigt der Cl-Gehalt in der Haut am höchsten, es werden 28—77% des im Körper retinierten Cl darin gespeichert. Bei chlorarmer Ernährung sinkt der Cl-Gehalt des Körpers um 11—21%. Das abgegebene Cl entstammt zum größten Teil (60 bis 90%) der Haut. Die übrigen Organe beteiligen sich nur unwesentlich an der Cl-Abgabe. Die auffallend niedrigen Werte für den Cl-Gehalt der Gewebe des Hundes von NENCKI und SCHOUWOW-PIMANOWSKY (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 313) beruhen auf fehlerhafter Methodik. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 60—79. 21/7. Utrecht. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

K. A. Hoffström, *Eine Stoffwechseluntersuchung während der Schwangerschaft*. Die Verss. umfassen die 6 letzten Monate der Gravidität. Während der Versuchsperiode wurde eine völlig befriedigende Resorption konstatiert. Es zeigte sich eine Materialretention von 7,1 kg, die Verwendung findet zum Aufbau der Frucht nebst ihrer Adnexe (4180 g) zur Deckung der erforderlichen zweckentsprechenden Umbildung der Generationsorgane und zur Schaffung eines Reservefonds, dessen Ressourcen während der Geburt u. während des Wochenbettes ausgenutzt werden. — Für den *Umsatz von N, S, P, Ca u. Mg während der Schwangerschaft* ergaben sich gute Resorptionswerte, deren biologische Deutung, sowie Details vgl. im Original. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 326—420. 10/6. [1/3.] Helsingfors. Geburtshilf. Klinik u. physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Felix Lommel, *Zur Frage der Zuckerbildung aus Fett (im Phlorrhizindiabetes)*. Im maximalen Phlorrhizindiabetes wurden am möglichst glykogenarmen Hund bei annähernd gleichem Eiweißumsatz Fettsubstitutionen durch *Äthylalkohol* ausgeführt. Die Zucker- und N-Werte des Harns und das Verhältnis Zucker: N zeigte während der Substitution keine Schwankungen, die auf eine *Entstehung von Zucker aus Fett* schließen lassen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 1—9. 21/7. Jena. Med. Poliklinik.) GUGGENHEIM.

Lafayette B. Mendel und **Frank P. Underhill**, *Die physiologische Wirkung des Cholins*. (Vgl. J. PAL, S. 100.) Intravenöse Injektion von *Cholin* an mit Ä. anästhetisierten Hunden u. Katzen bewirkte stets eine rasche, kurzdauernde Blutdrucksenkung. Der Blutdruck erreichte allmählich wieder den Normalstand und überschritt ihn bisweilen. An atropinisierten Tieren zeigte sich keine Senkung. Eine andauernde Erniedrigung des Blutdruckes konnte auch mit großen Dosen nicht erzielt werden. Die Wrkg. verschiedener Fraktionen von Cholin kristallen war deren Gewicht genau proportional. Deshalb scheint es unwahrscheinlich, daß die beschriebene Cholinwrkg. auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. (Zentralblatt f. Physiol. **24**. 251—53. 25/6. [27/5.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. f. Physiol. Chem. a. d. Yale Univ.) GUGGENHEIM.

A. Biedl und **R. Kraus**, *Die Wirkung intravenös injizierten Peptons beim Meerschweinchen*. Die intravenöse Injektion von 3 ccm einer 10⁰/₁₀ig. Lsg. von Pepton (WITTE) ist für das Meerschweinchen toxisch und führt zu Erscheinungen (Bronchialmuskelerkrampf, Temperaturabfall, ARTHUSSCHES Phänomen) die einen Parallelismus mit dem anaphylaktischen Schock zeigen. Die akut tödliche Peptonwirkung kann verhindert werden, wenn der Tieren präventiv oder 5—10 Minuten später Atropin (0,001—0,01 g) injiziert wird. (Zentralblatt f. Physiol. **24**. 258—60. 25/6. [2/6.] Wien. Inst. f. allg. u. exp. Path. u. staatl. serotherap. Inst.) GUGGENH.

A. Semper, *Über die Wirkungen der Kamala und ihrer Bestandteile*. Die Wrkg. der *Kamala* (Rhizom einer Filixart) auf Nerven und Muskel ist gleich der anderer Filixstoffe (Aufhebung der Leitfähigkeit oder Reizbarkeit). Für Frösche, Kaulquappen und Regenwürmer wirkt *Kamala* giftig. Die aus der *Kamala* hergestellten Substanzen — Rottlerin u. äth. Extrakt — zeigen qualitativ die gleichen Wrkgg., wirken aber viel schwächer. Bei Hunden konnte bei einmaliger Anwendung keine Resorptivwrkgg. der *Kamala* und ihrer Prodd. festgestellt werden, bei Dauerverss. zeigten sich lokale Wrkgg. im Darmkanal und Albuminurie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 10—37. 21/7. Leipzig. Pharmak. Inst.) GUGGENH.

Otto Neubauer und **Walter Groß**, *Zur Kenntnis des Tyrosinabbaues in der künstlich durchbluteten Leber*. Die durch Verss. am Alkaptonuriker (NEUBAUER,

Dtsch. Arch. f. klin. Med. 95. 220; C. 1909. II. 50) gewonnene Anschauung, daß der Abbau der Aminosäuren, speziell des Tyrosins nach der Desamidierung über die entsprechenden α -Ketonsäuren (nicht Alkoholsäuren) erfolgt, wurde in ihrer Gültigkeit für den normalen Organismus durch *Durchblutung der überlebenden Hundeleber* mit *p-Oxyphenylbrenztraubensäure* und *p-Oxyphenyl- α -milchsäure* und durch Best. des hierbei gebildeten Acetons geprüft. Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse, war der Gedanke maßgebend, daß nur solche Prodd. als normale Zwischenabbauprodd. des Tyrosins zu betrachten sind, welche wie dieses eine Vermehrung des Acetongehaltes der Durchströmungsflüssigkeit (Hundeblut u. RINGERsche Lsg.) bewirkten. Zusatz von *p-Oxyphenylbrenztraubensäure* führte zu einer beträchtlichen Steigerung der B. von Aceton. *p-Oxyphenylmilchsäure* hatte keinen Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 218—29. 18/7. [11/6.] München. II. Med. Klin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Otto Neubauer und Hans Fischer, *Beiträge zur Kenntnis der Leberfunktionen (Desaminierung, Reduktion und Kohlensäureabspaltung in der künstlich durchbluteten Leber)*. Es gelang, die am lebenden Organismus erkannten Umwandlungsvorgänge verfütterter Phenylaminoessigsäure (vgl. NEUBAUER, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 95. 211; C. 1909. II. 50) in der künstlich durchbluteten Leber zu reproduzieren. Zunächst wird die d-Komponente der zugesetzten *Phenylaminoessigsäure* zum Teil verändert, so daß linksdrehende α -Aminosäure übrig bleibt. Als Desaminierungsprod. der zers. Aminosäure tritt zunächst *Phenylglyoxylsäure* auf, die sekundär zu *l-Mandelsäure* reduziert wird. Außerdem wird ein Teil der Phenylglyoxylsäure in *Benzoesäure* verwandelt. Neben diesen oxydativen, bezw. reduktiven Abbauprodd. hatte sich eine N-haltige, in Ä. l. Substanz A gebildet. Die oxydative Desaminierung nebst B. von Oxymandelsäure erfolgt auch im Leberbrei. — Zur Isolierung der einzelnen Derivate wurde das wss. Extrakt der Durchströmungsf. und der Leber enteiweißt, konz. und in salzsaurem Lsg. mit Ä. extrahiert. Im W. verblieb linksdrehende Aminosäure. In dem mit n. NaOH behandelten Ätherextrakt verblieben die Fette. In die wss. alkal. Lsg. gingen Substanzen, die nach dem Ansäuern mit Ä. ausgezogen wurden. Bei Umkrystallisieren dieses Ätherrückstandes wurde die in W. wl. rechtsdrehende „Substanz A“ in wasserhellen Prismen isoliert. In der Mutterlauge ließen sich l-Oxymandelsäure u. Brenztraubensäure mittels der Bisulfitmethode (FLATOW, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 367; C. 1910. I. 1371) voneinander trennen. Die Mandelsäure wurde in größerer Menge bei *Durchblutungsverss. mit Phenylglyoxylsäure* erhalten. Aus der Benzolmutterlauge der Mandelsäure krystallisierte Benzoesäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 230—40. 18/7. [10/6.] München. II. Med. Klin.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hartwig Franzen, *Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen*. III. Mitteilung. Hartwig Franzen u. G. Greve, *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Bacillus Phymouthensis*. (II. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 251 bis 296; C. 1910. I. 850.) Die Verss. wurden an 2 Stämmen des Bac. Phymouthensis (Stamm KRÄL in Prag und Stamm vom Kaiserl. Gesundheitsamt) weitergeführt. Obleich keine konstanten Gärungswerte erzielt werden, so ist daraus doch deutlich eine physiologische Verschiedenheit der Stämme ersichtlich, die makroskopisch und mit den gewöhnlichen bakteriologischen Methoden nicht nachweisbar ist, die aber durch eine quantitative chemische Analyse, bei weiterer Ausschaltung der noch unzuverlässigen Faktoren, einen zahlenmäßigen Ausdruck zu

finden vermag. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 251—96. 18/7. [20/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Fritz Ditthorn, *Zur Bakteriolyse der Tuberkelbacillen*. (Vgl. DEYCKE u. MUCH, LOEWENSTEIN, Münch. med. Wehschr. 56. Nr. 39; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 53. 541; C. 1910. I. 1374. 1937.) 25%ig. Lsg. von Neurin ist unter bestimmten Bedingungen imstande, Tuberkelbacillen verschiedenster Herkunft aufzulösen; bei Zimmertemp. und bei 37° findet nur eine sehr langsame und unvollkommene Lsg. statt, bei 57° tritt vielfach fast völlige Lsg., im günstigsten Falle in ca. 3 Stdn. ein, doch sind bei 9 angewandten Stämmen selbst nach 24 Stunden noch vereinzelte Tuberkelbacillen nachweisbar gewesen. Bei der Auflösung der Tuberkelbacillen sind bemerkenswerte Unterschiede bei verschiedenen Stämmen aufgetreten, die sich nicht auf den Typus, sondern auf die Eigenart des Stammes zurückführen ließen. Kalilauge und NH_3 vom gleichen Alkalitätsgrad, wie 25%ig. Neurinlsg., l. Tuberkelbacillen nicht auf, es tritt nur Flockenbildung ein, die besonders bei KOH auf eine intensive Zers. der Bacillenmasse schließen ließ. Die nach 24-stünd. Aufenthalt in Neurin (37°) ungel. gebliebenen, abzentrifugierten und gewaschenen Tuberkelbacillen riefen bei Meerschweinchen keine Tuberkulose hervor. In den Tuberkelbacillen-Neurinlsgg. ließen sich durch die Komplementbindungsmethode spezifische Stoffe nicht mehr nachweisen, ebensowenig konnten in diesen Lsgg. durch Eisensalzfällung, wie dies bei Tuberkulin und wss. Extrakten von Tuberkelbacillen der Fall ist, l. Fällungsprodd. von spezifischen Stoffen erhalten werden. (Berl. klin. Wehschr. 47. Nr. 34. Berlin. Städt. Untersuchungsamt. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Lindemann, *Beitrag zur Kenntnis der Auflösung von Tuberkelbacillen in Neurin*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Dem Neurin kommt ein starkes Auflösungsvermögen den Tuberkelbacillen gegenüber zu; bei der angewandten Versuchsanordnung trat allerdings nie eine vollständige Auflösung sämtlicher Bacillen ein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 7. 191—96. 22/8. [28/5.] Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

A. Weichel, *Über die Einwirkung von Kochsalz auf Bakterien aus der Gruppe der Fleischvergiftungserreger*. (Vgl. auch Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 33. 250; C. 1910. I. 558.) Die Wrkg. des NaCl auf die genannten Bakterien ist eine verschiedene, je nachdem es auf die Bakterien in künstlichen Kulturmedien oder in Fleisch einwirkt, und in ersterem Falle wieder, je nachdem die Zahl der im Medium vorhandenen Keime eine große oder geringe ist. Mit 15%ig. NaCl-Lsg. überschichtete Agarkulturen und 25% NaCl enthaltende Bouillonkulturen, die bei 15—18° aufbewahrt wurden, enthielten noch bis zum 33. Tage lebensfähige Keime. In den mit 15% NaCl versetzten und bei Zimmertemperatur gehaltenen Bouillonkulturen waren die Bakterien nach 88 Tagen und in den mit NaCl bestreuten Agarkulturen nach 58 Tagen abgetötet. Bei Eisschrantemp. wurden die Keime durch NaCl auch in den hohen Konzentrationen innerhalb von 95 Tagen nicht vernichtet. Werden Fleischvergiftungsbakterien in Bouillon mit hohem NaCl eingesät, so erfolgt ihre Abtötung bedeutend rascher. Die keimtötende Wrkg. des NaCl in künstlichen Nährmedien wird, abgesehen von der Menge des zugesetzten Salzes u. von der Art des Nährmediums (ob Agar oder Bouillon), sowie von der Art des Zusatzes (ob trocken oder gelöst), durch die Temp. u. die Zahl der vorhandenen Keime wesentlich beeinflusst. Das NaCl ist in höheren Konzentrationen (10% und darüber) bei Zimmer- und höherer Temp. ein Mittel, nachträglich in die Nährmedien gebrachte Fleischvergiftungsbakterien in verhältnismäßig kurzer Zeit zu töten.

In Fleisch, das mit Fleischvergiftern bereits vor der Pökellung infiziert war, tritt selbst bei hohem NaCl-Gehalte (bis zu 19%) die Abtötung dieger Keime erst so spät ein, daß die Pökellung als Methode zur Brauchbarmachung infizierten Fleisches nicht in Frage kommen kann, ganz abgesehen davon, daß etwaige von den Bakterien gebildete Toxine durch die Einw. des NaCl nicht zerstört werden. In bereits infiziertem Fleisch, das gepökelt wurde, erwiesen sich die Fleischvergiftungserreger bei einem NaCl-Gehalte des Fleisches von 12—19% erst nach 75 Tagen vernichtet, während bei einem NaCl-Gehalt von 10—13% selbst nach 80-tägiger Pökellung noch zahlreiche Keime dieser Art im Innern des Fleisches vorhanden waren. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 35. 247—65. Aug.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Gärtner, *Sind die aus Lot hergestellten Puppenservice gesundheitschädlich?* Aus den in der Literatur angeführten *chronischen Bleivergiftungen durch Nahrungs- und Genußmittel, Wasser* und aus Experimenten an Tieren ist zu schließen, daß die *krankmachenden Bleidosen* durchaus nicht so klein sind, als man vielfach anzunehmen scheint; sie müssen doch anscheinend schon bis an eine Tagesdosis von 4—7 mg herangehen, wenn sie in mehrmonatigen bis zweijährigen täglichen Aufnahmen Zeichen der Bleivergiftung hervorrufen sollen. Bei täglichem Gebrauch von 60—70 mg und darüber, sind doch noch 3—4 Wochen erforderlich, bis die Krankheitserscheinungen sich bemerkbar machen. In der Industrie der Maler, Drucker und Schriftsetzer dauert es sogar 5—10 Jahre durchschnittlich, ehe Vergiftungserscheinungen auftreten. Dosen für den Tag, die unter 0,35 mg liegen, sind sicherlich dauernd ungefährlich. Die Tierexperimente geben eindeutig an, daß mindestens 5—10 mg durch mindestens 3 Wochen vertragen werden ohne jede Schädigung. Wahrscheinlich liegt die Vergiftungsgrenze für den Menschen um mehr als das 10-fache höher als 0,35 mg, wenn eine solche Aufnahme die Dauer von 3—4 Wochen nicht wesentlich überschreitet.

Eine Prädisposition des jugendlichen Alters bis gegen das 10. Jahr hin für Bleierkrankungen besteht nicht. In der ganzen Literatur ist kein Fall verzeichnet, daß durch 33% Pb enthaltende Puppenspielservice und ebensowenig durch Schreihähne oder Trillerpfeifen irgend ein Kind erkrankt sei. Der Speichel, selbst gemischt mit säuerlichen Nahrungsmitteln, l. Pb nicht; das met. Pb, das beim Spielen abgeissen oder abgerieben in den Magen kommt, kann höchstens in einer Stunde 1—2 mg betragen, wovon wahrscheinlich nur $\frac{2}{100}$ — $\frac{3}{100}$ mg gel. werden. Da das Abbeißen nicht regelmäßig lange Zeit hindurch geschieht, so ist eine Vergiftung auf diesem Wege ausgeschlossen. Auch durch die Aufnahme von der Haut kann Vergiftung nicht herbeigeführt werden. Da schließlich in der ganzen Literatur kein einziger Fall einer Vergiftung bekannt geworden ist, so liegt kein Grund vor, die Spielwarenindustrie bei der Herst. der Gegenstände zu stören. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 40. 105—44. Juli. Jena. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

A. J. J. Vandevelde, *Verzeichnis der im Jahre 1908 veröffentlichten Arbeiten über die Zusammensetzung, die Analyse und die Verfälschungen der Lebensmittel.* Zusammenstellung der wichtigsten nahrungsmittelchemischen Bücher und Veröffentlichungen des Jahres 1908. (Ann. des Falsifications 3. I—XVI. Februar. XVII—XXIV. März. XXV—XXXII. April. XXXIII—XLVIII. Mai. XLIX—LVI. Juni. LVII—LXIV. Juli. LXV—LXXX. August.)

HEIDUSCHKA.

Stoecklin und Crochetelle, *Über das zufällige Vorkommen von Rhodanaten (Sulfocyanaten) in der Milch und über ihren Ursprung darin.* Eine Probe Kuhmilch hatte eine fleischrote Farbe. Die Asche derselben zeigte einen bedeutenden Gehalt an Eisenoxyd, und es stellte sich heraus, daß das V. des Eisenrhodanids die Ursache der anormalen Färbung der Milch war. Das Auftreten desselben ließ sich so erklären: Das Futter der Tiere enthielt als Verunreinigung Cruciferenkuchen, Senf, Rübsen, Mandelschalen etc. Diese bildeten im Magen erhebliche Mengen Senföl, welches sich im Verdauungstrakt in Alkalirhodanide verwandeln konnte und dann in die Milch übergang. Das Eisen konnte von den Kochkesseln stammen. Auch eine Unpäßlichkeit der jungen Rinder war infolge des Eisenrhodanidgehaltes der Milch festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1530—31. [6/6.*].) BLOCH.

Joseph L. Mayer, *Die physikalischen und chemischen Konstanten des Gänsefettes.* Vf. gibt folgende Werte und Rkk. an. D_{15}^{100} 0,8691, F. 14,5°, Refraktometerzahl bei 40° 1,4594, freie SS. 0,209% (als Ölsäure), Säuregrad 0,741, SZ. 0,413, Jodzahl (nach HANNs) 72,66, VZ. 191,0, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,385, HEHNERsche Zahl 94,43, MAUMENEsche Zahl 33,75, VALENTAs Probe 98°, 20 Tropfen des Fettes + 2 Tropfen H_2SO_4 geben eine grüngelbe Färbung, F. der gemischten Fettsäuren 38,5°, Refraktometerzahl der Fettsäuren bei 40° 1,4518, Jodzahl der Fettsäuren 65,37. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 94—95. 23/7.) HEIDUSCHKA.

Ch. Blarez und U. Gayon, *Vergleichende Analysen einiger Ausbruch- und Nachweine von Sauternes.* In Sauternes wartet man bekanntlich zur Zeit der Weinlese das Auftreten des Botrytis ab und sammelt dann die Trauben einzeln in dem Maße, wie sie die Edelfäule erreichen. Die Lese zieht sich infolgedessen mehrere Wochen hin. Nach den ersten Monaten der Gärung vereinigt man gewöhnlich die besseren Qualitäten, die sogen. Ausbruchweine, welche den Stempel des betreffenden Schlosses erhalten, und verarbeitet die übrigen Weine gesondert und verkauft sie ohne nähere Bezeichnung. Vf. haben 16 verschiedene 1909er Ausbruch- u. Nachweine vom rechten und linken Ufer der Garonne analysiert und dabei festgestellt, daß die Nachweine im allgemeinen weniger A. u. Zucker enthielten, als die Ausbruchweine, u. daß der Zucker- u. Alkoholgehalt der Moste nicht unter 200 g pro l, bezw. 3° sank. (Ann. des Falsifications 3. 248—49. Juni.) DÜSTERBEHN.

A. Zimmermann, *Die Opuntien als Nahrungsmittel für Menschen und Tiere.* Zusammenfassende Darst. der botanischen Merkmale, der Kultur und der Krankheiten der Opuntien, sowie der Aberntung, der Ertragsmengen und der Zus. von Früchten und Stengelgliedern, sowie ihrer Verwendung als Nahrungs- und Futtermittel, als Wirtspflanze der Cochenillelaus und als Lieferant von Farbstoff, Spiritus und Papier. Zum Schluß erörtert Vf. auch die mit der Opuntienkultur verbundene Gefahr einer schädlichen Ausbreitung der Pflanzen. (Der Pflanzler 6. 51—64. 5/3. 72—80. 19/3. 81—84. 18/4. Amani. Deutsch-Ostafrika. Biol.-landw. Inst.) MACH.

Medizinische Chemie.

H. Quincke, *Experimentelles über Luftdruckerkrankungen.* Die bei Leuten, welche unter mehrfachem Atmosphärendruck arbeiten, auftretende Caissonkrankheit ist durch *Gasentwicklung in Blut und Körpersäften* bei der Rückkehr aus dem erhöhten in den normalen Atmosphärendruck (Dekompression) verursacht. Zur Aufklärung der hierbei bestehenden Verhältnisse dienen Verss., ausgeführt in einigen vom DRÄGER-Werk Lübeck konstruierten Apparaten. 1. *App. zur Gas-*

sättigung von Fll. unter vermehrtem Druck für Reagensglas- u. kleinere Tierverss. (Frösche, Mäuse), 2. ein ebensolcher für größere Tiere (Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen) u. 3. App. zur Messung der aus übersättigten Fll. freiverdenden Gase. — Die Gasentw. erfolgt in dem bei 4—5 Atm. mit Luft oder N übersättigten W. und in physiologischer NaCl-Lsg. schon wenige Minuten nach dem Druckabfall, in gasübersättigtem Blutsrum und eiweißhaltigen Fll. bilden sich die Bläschen viel später u. spärlicher. Die Entgasung der Fll. erfolgt hier mehr durch unmerkliche Verdunstung. Dies gilt in noch höherem Maße von fetten Ölen. Eingetauchte Fremdkörper (Pt-Draht, mkr. Krystalle) bewirken in allen Fällen B. von Bläschen. Cerebrospinalfl. ähnelt bezüglich der Gasbildung viel eher dem W. als den eiweißhaltigen Transsudaten. Olivenöl, Lebertran (auch Menschenfett) absorbieren 3—5-mal soviel N u O wie W.

In den getöteten Tieren erfolgt die Gasabscheidung besonders reichlich im Fettgewebe. (Näheres betreffend Lokalisation der Gasabscheidung vgl. im Original.) Die Verss. lassen die mannigfachen Symptome der Caissonkrankheit des Menschen in vielen Fällen als Gasembolie erkennen, in anderen beruhen sie auf lokaler Entw. von Gasen in den Gewebsspalten und -höhlen. Für Zustandekommen und Lokalisation dieser Gewebsscheidung ist das Maß der Blutdurchströmung und die hohe Löslichkeit des N in Fett von Bedeutung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 464—93. 7/6. Kiel-Frankfurt a. M.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Studien über den Stoffwechsel von Geschwulstzellen*. Überblick über das vom Vf. ausgearbeitete (ABDERHALDEN, MEDIGRECEANU, PINCUSOHN, S. 483) Studium des fermentativen, speziell peptolytischen Verhaltens von Krebs- und Tumorzellen. (Ztschr. f. Krebsforschung 9. Sep. vom Vf. 10 SS. 1/7.) GUGGENHEIM.

K. B. Lehmann, *Studien über technisch und hygienisch wichtige Gase und Dämpfe*. XIV. Das Gieß- oder Zinkfieber. Das Gießfieber ist durch Arbeiten mit verbrennendem, chemisch reinem Zn beim Menschen sehr leicht zu erzeugen und eine direkte oder indirekte Zinkvergiftung. Nach den sehr geringen Mengen Zn, die im Harn erscheinen, dem Symptomenkomplex und dem raschen Abfall der Erscheinungen ist anzunehmen, daß eine Resorption von durch das Zn abgetötetem und verändertem Zellinhalt (Bakterien oder Epithelien) aus dem Respirationstraktus die eigentliche Krankheitsursache sei. Eine Komplikation der Intoxikation mit einer Infektion durch Eindringen lebender Bakterien ist denkbar bei den schwereren Fällen, aber sicher nur als Ausnahme. Das Zn wird nur als ZnO, nicht als Zinkdampf eingeatmet. Individuelle Schutzmittel beim Zinkguß helfen wenig, Abhaltung der Zinkoxydnebel von den Arbeitern durch generelle Maßnahmen ist nötig. (Arch. f. Hyg. 72. 358—81. Juli. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hugh Mc Guigan, *Nebenniereneextirpation und Glucosurie*. Kaninchen, Hunde u. Katzen, deren Nebennieren man exstirpiert hatte, erhielten intravenös Injektionen von Na_2SO_4 oder subcutan solche von Phloridzin; alsdann wurde der Harn der Tiere auf Zucker untersucht. Bei den Kaninchen trat auf die Salzinjektion hin Glucosurie nicht mehr ein, wogegen sie durch Phloridzin leicht hervorgerufen wurde. Bei den Hunden konnte Salzglucosurie erzeugt werden, allerdings nicht so leicht wie bei normalen Hunden. Bei den Katzen schien die Entfernung der Nebennieren keinen Einfluß auf die Erzeugung der Salzglucosurie auszuüben. Das ungleiche Verhalten der verschiedenen Tiere dürfte darauf beruhen, daß die verschiedenen Tierspezies in verschiedenartiger Weise der Schockwrkg. unterliegen. (Amer. Journ. Physiol. 26. 287—94. 1/6. St. Louis. WASHINGTON UNIV.) HENLE.

Oscar Gros, *Über die Narkotica und Lokalanästhetica*. In Übereinstimmung mit der in vielen Punkten nachgewiesenen Gleichheit der Wrkgg. u. Eigenschaften der Lokalanästhetica u. Narkotica (vgl. 1. Mitt., Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 380; C. 1910. I. 1983) läßt sich die *Theorie der Narkose* von H. MEYER und OVERTON auch auf die Lokalanästhetica übertragen. Die Basen der Lokalanästhetica besitzen einen großen Teilungskoeffizienten Öl:W. Sie wirken stärker als deren Salze. Das anästhetische Potential eines Salzes, eines Lokalanästheticums hängt ab a) vom anästhetischen Potential der Base, b) vom Grade der hydrolytischen Spaltung. Infolgedessen ist es um so höher, je schwächer die S. ist, die das Salz bildet. Das anästhetische Potential einer Novocainbicarbonatlg. ist etwa 5-mal größer als das einer Novocainchloridlg. Zur Darst. stärker anästhetisierender Lsgg. empfiehlt sich daher die Darst. von Bicarbonaten. Die untersuchten Basen Cocain, Novocain, Eucain, Alypin, Stovain wirken alle etwa gleich stark. Der Unterschied, der sich bei der Prüfung der Chloride bei den einzelnen Lokalanästhetica ergibt, rührt davon her, daß sie verschieden stark hydrolysiert sind. Das sensible Nervensystem ist im allgemeinen gegen die Lokalanästhetica empfindlicher als das motorische. Hierdurch unterscheiden sich die Lokalanästhetica von den Narkotica. Die Gewebsschädigung durch Anästhetica ist nicht auf die Wrkg. ihres Säuregehaltes zurückzuführen, sondern auf die Tatsache, daß sie eine gewisse Affinität zu den Eiweißstoffen besitzen. Von den untersuchten Lokalanästhetica besitzen Eucain und Stovain die stärkste, Novocain die schwächste Affinität zu Eiweißstoffen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 80—106. 21/7. Leipzig. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Hans Heger, *Die neuen Arzneimittel und Spezialitäten des I. Halbjahres 1910*. Zusammenstellung. (Pharm. Post 43. 609—15. 9/8.) BUSCH.

Adriano Valenti, *Über die Pharmakologie der gebräuchlichen Brechmittel*. Nach der Cocainanästhesie einer begrenzten Region zwischen Pharynx und den ersten Portionen des Ösophagus, sowie nach Cocainisierung des Glossopharyngeus und des Halsvagus und nach der Cocainisierung bestimmter Rückenmarksregionen tritt nach Einspritzung von *Apomorphin* kein Erbrechen des Mageninhaltes auf, während unter denselben Bedingungen die *emetischen Wrkgg. des CuSO₄* und des Brechweinsteins eine 2—3-stdg. Verzögerung erleiden. Der Unterschied ist durch die verschiedene (raschere) Ausscheidung des Apomorphins bedingt, das bereits den Organismus verlassen hat, wenn die Cocainisierung abgeklungen ist. Erzielt man eine länger dauernde Anästhesie durch Atropinisierung, so werden auch CuSO₄ und Brechweinstein aus gleichen Gründen wirkungslos. Durch magenmanometrische Messungen (Messung der Stärke und der Schnelligkeit der gastrischen Bewegungen) ließ sich jedoch ein prinzipieller Unterschied zwischen peripher wirkenden Brechmitteln (CuSO₄, Brechweinstein) und zentral wirkenden (Apomorphin) feststellen. Der Unterschied betrifft die Intensität der direkt ausgelösten Reizbewegungen der Brechzone (Cardia). Diese ist beim CuSO₄, Brechweinstein und Emetin intensiv, während die zentrale Wrkg. gering ist, beim Apomorphin wird der Brechreiz nicht direkt, sondern von den Zentren aus erregt. Eine lokale, keine zentrale Wrkg. auf die Magenwand wird auch vom *Cephaelin* und vom *Emetin* ausgelöst, selbst wenn sie subcutan eingegeben wurden. Cephaelin ließ sich auch nach subcutaner Eingabe im Ätherextrakt des erbrochenen Mageninhaltes nachweisen. (Arch. d. Farmacol.

sperim. 9. 299—318; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 119—46. 1/4. Pavia. Inst. f. exper. Pharm. u. Med. an d. Univ.) GUGGENHEIM.

Dante Celli, *Über die Unverträglichkeit des Kalomels mit Natriumchlorid*. Auf die Ausführungen FEDERICIS (S. 334) erinnert Vf. an die Mitteilungen POLLACCIS (vgl. auch S. 332), der schon 1904 behauptete, daß sich aus HgCl im Organismus in NaCl-Lsg. I. Rhodanquecksilber bildet. Auch MELI (Rivista Chim. e Farm. 1907) weist auf die Unverträglichkeit des HgCl mit NaCl hin. (Boll. Chim. Farm. 49. 384—85. Juni. [Mai.] Ancona.) HEIDUSCHKA.

B. Kobert, *Methylalkohol in pharmazeutischen Präparaten*. Anschließend an die Mitteilungen ARENDS (S. 333) weist Vf. darauf hin, daß der absolut reine Methylalkohol ebenfalls schwer toxische Wrkgg. auf das Zentralnervensystem (vgl. Vf., Lehrb. d. Intoxikationen. 2. Aufl. 2. 661. 1250) besitzt. Vf. warnt eindringlich, Methylalkohol zu pharmazeutischen Präparaten und zu medizinischen Verss. zu verwenden. (Pharmaz. Ztg. 51. 518—19. 25/6. Rostock.) HEIDUSCHKA.

L. Arousseau, *Einwirkung der Alkoholdämpfe unter geringem Druck auf die Blätter in bezug auf die Aktivität einiger Enzyme*. Vf. hat die von PERROT und GORIS vorgeschlagene Sterilisierungsmethode mittels Alkoholdampf unter geringem Druck bei einer Reihe von enzymhaltigen Blättern nachgeprüft u. dabei folgendes festgestellt. Um die frischen Blätter zu „stabilisieren“, muß man in der Regel die Alkoholdämpfe unter einem Druck von $\frac{1}{4}$ Atm. 2 Min. einwirken lassen, wobei die Temp. auf 82° steigt. Invertin, Lab, Myrosin, Oxydasen werden dadurch abgetötet, ebenso Emulsin und Tyrosinase, während die Peroxydiastasen in einigen Fällen erhalten bleiben und erst bei einem Druck von $\frac{1}{2}$ Atm. innerhalb 2 Min. sicher zerstört werden. Die nach diesem Verf. bereiteten enzymfreien Blätter trocknen rasch und liefern *galenische Präparate* von unbegrenzter Haltbarkeit. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 320—27. Juni. Paris. Lab. f. Pflanzenpharmakognosie d. Ecole sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Linke, *Ein Beitrag zum Kapitel „Fluidextrakte“*. Ihre Bereitung und Wertbestimmung. Unter besonderer Berücksichtigung von Extr. Condurango fluid. D. A.-B. IV. Vf. bespricht zunächst die Fluidextrakte und ihre Herst. von allgemeinen Gesichtspunkten und teilt die Analysenresultate verschiedener Handelssorten von Extr. Condurango fluid. mit. Dann erörtert er des näheren den BRUNSchen App. und seine Anwendung und macht Mitteilung über seine Verss. zur Herst. von Condurangofluidextrakt mittels der Differentialhebelpresse auf Grund der BRUNSchen, bezw. KROEBERSchen Arbeitsbedingungen. Zum Schluß wird noch einiges über die Unters. der Fluidextrakte angeführt, und Vf. empfiehlt, das Extr. Condurango fluid. in Verb. mit der Best. der D. und des Extraktgehaltes auch der folgenden Gerbsäurefällung zu unterziehen, damit man auch in diesem Punkte zu Mindestgrenzzahlen gelangt: 10 g Extrakt werden mit 40 cem W. verd., zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten filtriert, 20 cem des Filtrates mit 80 cem W. verd., mit 0,6 g Gerbsäure versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Der entstandene Nd. wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 103° 2—3 Stdn. getrocknet und gewogen. Bei 5 verschiedenen Proben wurden so Zahlen erhalten, die zwischen 0,056 g und 0,111 g schwankten. (Apoth.-Ztg. 25. 522—23. 13/7. 529—31. 16/7. 543. 20/7. Berlin. Städt. Krankenhaus i. Friedrichshain.) HEIDUSCHKA.

Anfrecht, *Frigusin*. Die Analyse des in der Wundbehandlung (Frostschäden) verwendeten Präparates ergab: Kollodium 76,75%; J 18,14%, davon organisch

gebunden 18,02%; Harzsäuren 5,06%; Mineralstoffe 0,05%. (Pharmaz. Ztg. 59. 598. 23/7.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Clausen, *Zur Beurteilung des Phonolithmehls oder Kalisilicats*. Vf. weist einen Angriff SCHÄCKES (Chem.-Ztg. 34. 472; C. 1910. I. 2132) zurück, der dem Vf. ein parteiisches Urteil bei der Auslegung eines Düngungsversuches zu Buchweizen, bei dem Kalisilicat die Ernte nicht beeinflusste, Kainit aber stark schädigte, vorgeworfen hatte. (Chem.-Ztg. 34. 525. 19/5. [11/5.] Heide.) MACH.

Johann J. Vaňha, *Versuche mit Gerstensorten eigener Züchtung, durchgeführt von der landwirtschaftlichen Landesversuchsanstalt in Brünn auf den Versuchsfeldern der Herrschaft des Grafen Wladimir Mittrowský in Schlapanitz in den Jahren 1907 bis 1909*. (Unter Mitwirkung von **Otto Kyas**, **Jos. Bukovanský**, **Joh. Novák**, **Robert Knappe** und **Joh. Appl.**) Es wird über die mit 39 Sorten durchgeführten Vers. des Jahres 1907 berichtet, bei denen der Gesamt- und Kornertrag, die Größe der Körner nach dem Trieur- und nach dem Siebsortiment, Hektoliter- u. Tausendkorngewicht, Spelzengehalt, Endospermbeschaffenheit vor und nach dem Weichen, Keimfähigkeit, Keimungsenergie, Eiweiß- und Stärkegehalt bestimmt wurden. Einzelheiten s. Original. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 634—65. Juli. Brünn. Landw. Vers.-Anst.) MACH.

G. Heinzelmann, **W. Völtz** und **J. Paechtner**, *Einiges über Mastschlempe und praktische Fütterungsversuche mit derselben*. Es werden Herst. und Behandlung von Mastschlempe beschrieben, die von einer durch künstliche Hemmung der Gärung (höhere Abmaischtemp. und verringerter Malzzusatz) erzeugten, nicht vollständig vergorenen Maische gewonnen wird, die zwar Zucker nicht mehr enthält, aber noch nicht direkt vergärbare Dextrine aufweist. Diese durch den unvergorenen zurückbleibenden Teil der Kohlenhydrate im Futterwert erhöhte *Schlempe* ist außerordentlich bekömmlich und wird in großen Dosen vertragen. Ein Fütterungsvers. an 4 7—8jährigen Ochsen, bei dem rund 25% der verdaulichen Nährstoffe in Form von Mastschlempe gegeben wurden, und bei dem außerdem 2 Tiere während 99 Tagen noch etwa 1,1 ccm Alkohol pro Körperkilo erhielten, ergab folgendes: Die Gewichtszunahme während der Mast war als gut zu bezeichnen und war auch bei den Tieren, die A. erhalten hatten, fast genau gleich. Aus der Unters. von Muskeln, Blut, Lebern und Nieren auf Trockensubstanz, Eiweiß und N-freien Stoffen ließ sich keinerlei schädigende Wrkg. des A. bezüglich der Zus. der Organe erkennen. Die Analyse gleicher Partien des Musculus longissimus dorsi ergab bei den 4 Tieren enorme Abweichungen im Gehalt an Trockensubstanz, Eiweiß und Fett, die wohl nur durch die Individualität bedingt sein können. Unterss. zur Ermittlung eines Maßstabes, der zu richtiger Bewertung des Nährstoffgehaltes und der Qualität des Fleisches führt als die freie Beurteilung, sind daher erwünscht. Nach den veranstalteten Kostproben waren Qualität und Wohlgeschmack des mit Mastschlempe gewonnenen *Fleisches* durchaus vollwertig. Im Geschmack nachweisliche Veränderungen des Fleisches durch die verabreichten erheblichen Alkoholmengen waren nicht festzustellen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 355—60. 28/7. 369—75. 4/8. 379—80. 11/8.) MACH.

Fr. Honcamp, *Die Sojabohne und ihre Abfallprodukte*. Die Arbeit enthält zunächst eine umfassende Schilderung der Sojabohne unter Berücksichtigung der

bisherigen Arbeiten. Es werden besprochen botanische Charakteristik, Anbau und Kultur, chemische Zus. der Pflanze, Verwertung der Bohne und ihrer Abfälle, besonders die Verwendung zu technischen Zwecken, als Nahrungs- und Genußmittel und als Futtermittel. Die eigenen Verss. beziehen sich auf die Sojakuchen, Preß- oder Extraktionsrückstände von der Gewinnung des Sojabohnenöls. Nach Angabe von Analysen der Kuchen werden *Fütterungsversuche* an Hammeln beschrieben, die eine hohe Verdaulichkeit der Kuchen beweisen, so daß sie den anderen proteinreichen Futtermitteln ebenbürtig zur Seite zu stellen sind. Eine purgierende Wrkg., die dem Sojabohnenfett zukommen soll, konnte bei den Kuchen nicht festgestellt werden. Es ist insofern aber Vorsicht bei der Verfütterung anzuraten, als die Kuchen auch Rückstände der Mondbohne enthalten können, die infolge ihres Blausäuregehaltes, worauf man event. prüfen muß, giftig wirken kann. (Landw. Vers.-Stat. 73. 241—84. 9/8. 1910. [Dezember 1909] Rostock. Landwirtschaftl. Versuchstation.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. E. Wright und C. W. Wright, *Die Grubenbezirke Ketchikan und Wrangell in Alaska*. Das vorwiegende Gangmineral ist *Granat* im veränderten Kalkstein nahe am Kontakt. Er ist gewöhnlich dicht, läßt Bänderstruktur mit roten und grünen Streifen erkennen, bildet jedoch auch Dodekaeder und ist nach SCHALLERS Analyse vorwiegend *Andradit*.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	H ₂ O	Summe
35,18	5,15	25,05	0,40	0,09	33,36	0,42	99,65.

(U. St. Geological Survey Bulletin 340. 347; Ztschr. f. Krystallogr. 48. 119. 19/7. Ref. FORD.)

ETZOLD.

G. F. Kunz und H. S. Washington, *Diamanten in Arkansas*. Das Erstarrungsgestein, in dem die Diamanten gefunden wurden, ist stockförmiger, glasiger Peridotit, der carbonische und kretazeische Quarzite und Sandsteine durchsetzt hat. Mikroskopisch erkennt man zahlreiche Olivine, vereinzelt Biotit, eingebettet in eine Grundmasse von winzigen Augiten, Perowskiten, Magnetiten neben vorherrschender gelblicher bis farbloser Basis. Bei der Verwitterung entsteht aus eckigen Bruchstücken eine kompakte M. (green Ground) mit hell olivgrünen Teilen. Den letzten Zustand der Verwitterung bildet der sogenannte Yellow Ground von bräunlichgelber Farbe mit weiter oxydiertem Eisenoxydul nahe der Oberfläche. (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 39. 169—76; Ztschr. f. Krystallogr. 48. 121. 19/7. Ref. FORD.)

ETZOLD.

O. Stutzer, *Über primären Calcit im Eläolithsyenit des Botogolsky-Golez in Ostsibirien (Graphitgrube Aibert)*. Der Calcit ist mitunter eine der ersten Ausscheidungen des Magmas und besonders schön zu beobachten, wenn er von einem einheitlich auslöschenden Biotitkranze umgeben ist und selbst Graphiteinschlüsse enthält. Wenn das Mineral demnach auch entschieden als primäre Ausscheidung zu deuten ist, so bleibt es doch noch fraglich, ob es von Anfang an dem Magma angehörte oder sekundär vom Nebengestein her aufgenommen wurde. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 433—35. 15/7. Freiberg.)

ETZOLD.

H. F. Keller, *Einige Kupferminerale aus Chile*. Dichter, amorpher, kupferhaltiger *Psilomelan* von Huiquintipa, Prov. Tarapaca, mit muscheligen Bruch, bläulichschwarzer Farbe, leberbraunem Strich, Härte 3—4, D. 3,683, hat Zus. 1. —

Doppelsulfat von Kupfer und Magnesium trat bei Copacquire in Begleitung von Chalkanthit auf, stimmt nahezu mit der Formel $(\text{Cu}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wobei $\text{CuSO}_4 : \text{MgSO}_4$ fast 1 : 2 ist, Mittel aus zwei Analysen unter 2. — *Atakamit* in relativ großen Krystallen von Paposo, Prov. Antofagasta, hatte Zus. 3.

	Cu	CuO	H ₂ O	Unl.	MnO	CoO	BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	O	Cl
1.	—	6,02	5,21	—	69,65	0,52	0,41	1,96	1,97	14,14	—
2.	—	12,43	38,38	—	0,32	—	—	—	—	—	—
3.	14,79	55,28	12,42	0,79	—	—	—	—	—	—	16,51
			SO ₃		MgO		FeO		NiO		
		2.	35,70		11,39		1,01		0,06.		

(Proc. Amer. Phil. Soc. 47. 79; Ztschr. f. Krystallogr. 48. 117—18. 19/7. Ref. FORD.)
ETZOLD.

A. Knopf und **W. T. Schaller**, *Hulsit und Paigeit, zwei neue Zinneisenborate*. Die wesentlichen Resultate sind von beiden Autoren bereits Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 323; C. 1908. II. 345 und von SCHALLER allein (S. 492) bekannt gegeben worden. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 1—15. 19/7.)
ETZOLD.

D. B. Sterrett, *Meerschaum in Neu-Mexiko*. Zwei Lager von Meerschaum finden sich im Tale des oberen Gila River in Grand County, Neu-Mexiko. Zus. in der Dorsey Mine nach STEIGER 1, am Sapillo Creek nach SCHALLER 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	H ₂ O	Summe
1.	57,10	0,58	Sp.	27,16	0,17	0,32	14,78	100,11
2.	60,97	9,71		10,00	0,22	—	19,14	100,04.

(U. St. Geological Survey Bull. 340. 166; Ztschr. f. Krystallogr. 48. 118. 19/7. Ref. FORD.)
ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral in den Eisenruben der Gegend von Segré*. Das früher für schwarzen Biotit gehaltene, äußerlich dem Stilpnomelan ähnelnde Mineral bildet schwarzgrüne MM., welche aus großen, leicht zu krystallinem Pulver zerbrechbaren Blättern bestehen. Letztere sind stärker doppelbrechend als Biotit und stark pleochroitisch (schwarz-hellgelb). Das Mineral schmilzt vor dem Lötrohr, ist magnetisch, gibt bei schwacher Rotglut sein ganzes W. ab, wird von HCl stark angegriffen, wobei perlmutterartige Lamellen von Kieselsäure zurückbleiben, hat D. 2,86 und nach PISANI die untenstehende Zus. Letztere führt auf die Formel $17\text{SiO}_2, 4\text{Fe}_2\text{O}_3, 8\text{FeO}, \text{K}_2\text{O}, 8\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Si}_{17}\text{Fe}_8^{11}\text{Fe}_8^{11}\text{K}_2\text{H}_{16}\text{O}_{63}$. Nach alledem liegt kein Biotit vor, aber wohl auch kein Stilpnomelan, so daß als neuer Name *Minquetit* vorgeschlagen wird.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
43,65	5,22	18,80	19,00	3,22	0,94	0,66	3,00	6,00	100,49.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 270—73. Mai/Juni.)
ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Krystallographische Notizen über den Chessylith von Chessy (Rhône)*. Auf Grund der eingehend untersuchten und beschriebenen Krystalle kommt der *Kupferlasur* das Achsenverhältnis 0,8477 : 1 : 0,8792 zu. (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 241—50. Mai/Juni.)
ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Krystallographische Notizen über den Kalifeldspat vom Mont Orfano bei Baveno (Provinz Novare, Piemont)*. Der beschriebene Krystall

weist polysynthetische Verzwilligung von Bavenoer Zwillingen auf. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 251—54. Mai/Juni.) ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Die Unterscheidung der Flächen der beiden Individuen eines nach $e^{\frac{1}{2}}$ verzwilligten Kalifeldspats vom Monti Orfano nach der auf gewisse unter ihnen beschränkten Pigmenteinlagerung.* Es zeigt sich, daß während der Synkrystallisation der beiden Komponenten eines Bavenoer Zwillinges nur die oberflächlichen Krystallmoleküle der Flächen g^1 von beiden und die der einen Fläche g^2 sich haben mit chloritischer Substanz färben können, während die sie fortsetzenden Flächen p weiß geblieben sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 276—78. Mai/Juni.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über den Rivotit.* Das Material des Vfs. stammt aus Irazein bei Sentein (Ariège), und zwar aus devonischen Dolomiten. Namentlich die mkr. Unters. ergibt, daß es sich nicht um ein besonderes Mineral, sondern um ein Gemisch von Malachit und Stibiconit handelt, welches ein Verwitterungsprod. einer „Panabase“ ist. Faßt man die Substanz als Erz auf, so könnte man ihr wohl den besonderen Namen lassen. Nach VAUSSARD enthält dieser Rivotit im Mittel 38% Kupfer und pro Tonne 15 kg Silber. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 190—92. Mai/Juni.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein interessanter Fall von Calcitbildung durch biologische Tätigkeit in einem Gewächs.* Im starken Stamm einer Euphorbiacee (Hieronymia alchorroides) waren ein Hohlraum, sowie die Bohrgänge von Insekten durch faserigen Calcit derartig ausgefüllt, daß dessen B. bloß auf Abscheidung aus dem an Calcium- und Kaliumcarbonat recht reichen Saft der Pflanze zurückgeführt werden kann. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 273—76. Mai/Juni.) ETZOLD.

L. Michel, *Über ein Vorkommen von Hübnerit in Pelagatos, Provinz Santiago de Chuco (Peru).* Die alte aus der Zeit der Inkas stammende Pelagatosmine baut auf selten mehr als einen Meter mächtigen, fast senkrechten, nordsüdlich streichenden Gängen, welche von stengeligem Quarz, grauem Kupfer, Bleiglanz, Pyrit und Hübnerit erfüllt sind. Bis jetzt ist letzteres Mineral auf die Halden geworfen worden. Es besitzt rote Farbe, ockergelben Strich, ist durchscheinend und enthält 73% Wolframsäure. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 239—40. Mai/Juni.) ETZOLD.

H. Noll, *Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern.* (Vgl. KLUT, Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 689; C. 1910. I. 2135.) Der Vf. hat die KLUTsche Arbeit (Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1909. 224; C. 1909. II. 1162) nochmals einer eingehenden Prüfung unterzogen. Er ließ Schwefelkies, FeS_2 , Manganblende, MnS , und käufliches Eisensulfid, FeS , 24—48 Stdn. mit einem W. stehen, welches kein NH_3 und N_2O_3 und 3,75 mg Salpetersäure im Liter enthielt. Er gab dazu noch 20 mg N_2O_3 pro Liter (als KNO_3) und reicherte den Gehalt an freier CO_2 so weit an, daß er 80 mg im Liter betrug. Er hält das von ihm eingeschlagene Destillationsverf. für richtiger, als die erhaltenen Ammoniakbefunde mit Hilfe blinder Bestst. zu korrigieren. Mit Sodanatronlauge und mit der Dest. erhaltene NH_3 -Befunde decken sich annähernd. — Die Verss. ergaben, daß die Zweifel des Vfs. über die KLUTschen Befunde durchaus berechtigt waren, daß unter gewöhnlichen Druckverhältnissen aus Schwefelkiesen oder aus künstlichem Schwefeleisen bei Ggw. von freier CO_2 und Nitraten in vitro eine Ammoniakbildung nicht stattfindet. Die gefundenen Fe- und Mn-Mengen waren nicht aus den Mineralien und CO_2 entstanden, sondern bereits in I. Form in den Mineralien vorhanden. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1306—8. 15/7. [6/6.] Staatl. hygien. Inst. Hamburg.) BLOCH.

Analytische Chemie.

A. Kleine, *Neue Apparate zur Schwefel- und Arsenbestimmung*. Der Vf. beschreibt einen App. zur Best. des Schwefels in Flußeisen mit niedrigem C-Gehalt mit HCl 1 : 1, ferner einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl und Flußeisen mit höherem C-Gehalt, bei welcher die Benutzung von konz. HCl erforderlich ist. Für Betriebsanalysen ist der App. Fig. 12 zu empfehlen. In den Hals des Lösungskolbens (mit angeschmolzenem Eingüßtrichter) wird ein Hohlstopfen mit einem Rohr eingesetzt, das bis über den Eingüßtrichter hinausführt und gebogen ist. Die S. wird zuerst, nachdem der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, in den Trichter (mit Marke) gegossen; dann wird der Stopfen ein wenig gehoben, bis die S. langsam in den Kolben fließt; nach dem Eingießen wird der Stopfen geschlossen und der Einfußtrichter mit k. W. gefüllt. — Der Destillationskolben zur Arsenbestimmung ist ähnlich dem nach Stahl u. Eisen 26.

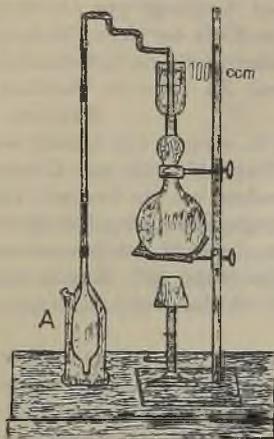


Fig. 12.

Fl. ausgeschlossen ist, zeigt ebenfalls Fig. 12, A. — Zu beziehen von Dr. LOHMANN & Dr. KIRCHNER, Essen-Ruhr, Herkulesstraße. (Chem.-Ztg. 34. 636—37. 18/6.)
BLOCH.

G. Nevill Huntly, *Die Genauigkeit, die bei der Heizwertbestimmung von Brennstoffen erreichbar ist*. Die Grenze der Genauigkeit liegt zwischen 0,1—0,3%; sie ist aber nur zu erreichen bei sorgfältigster Prüfung des Calorimeters und Thermometers und bei Berücksichtigung zahlreicher Korrekturen. Werden kleinere Korrekturen vernachlässigt, so kann der Irrtum bei einer Best. 1—2% erreichen. Die Verbrennungswerte der zur Best. des Wasserwertes des Calorimeters benutzten Substanzen sind innerhalb 0,5% genau. Die Irrtümer, die durch die Art der Probenahme bedingt werden, können nicht mit Sicherheit unterhalb 0,5% gehalten werden, und können leicht 1,5—2% betragen. Soweit Kohle in Frage kommt, ist es daher wichtiger, auf Mittel zur Verbesserung der Probenahme zu sinnen, als die Genauigkeit der Heizwertbest. zu steigern. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 917—21. 15/8. [6/6.])
RÜHLE.

G. de Voldere und **G. de Smet**, *Die Analyse brennbarer Gase*. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 661—88. 27/7. — C. 1909. II. 1163.)
ALEFELD.

Frank Sturdy Sinnatt, *Über die Anwendung von Methylenblau als Indicator bei jodometrischen Titrationsen*. Gelegentlich von Verss. der Einw. von Jodlg. in KJ auf Titanochlorid beobachtete der Vf., daß, wenn zur Jodlg. vorher Methylenblau gesetzt wird, der darauffolgende Zusatz von Titanochlorid nicht nur die Zerstörung der braunen Farbe verursachte, sondern auch das Wiederauftreten der Farbe des Methylenblaus. Ein Überschuß von Titanochlorid reduziert das Methylenblau unter Entfärbung. Ähnlich wie Titanochlorid wirken andere Reduktionsmittel,

zumeist wird aber Methylenblau nicht weiter reduziert, sondern seine Farbe bleibt bestehen. — Eine Lsg. von Jod in KJ gibt mit Methylenblau nach PELET und GARUTI (C. 1908. I. 303) eine Jodverb. des Farbstoffs. In verd. Lsgg. wird der Fortschritt der Rk. durch einen sehr deutlichen Wechsel von Blau nach Gelbgrün u. endlich nach Gelbbraun angezeigt. Eine Lsg. von 0,05 g Methylenblau im Liter zeigt eine geeignete Farbentiefe, um als Indicator zu dienen. Von dieser Lsg. verwendet man auf etwa 50 ccm Fl. 1 ccm. Sie zeigt gegenüber Stärkelsg. mannigfache Vorteile, wie der Vf. in einer Gegenüberstellung der Titrations von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Brechweinstein, As_2O_3 , Chlorkalk, KMnO_4 und WIJSScher Lsg. mit Stärkelsg. und mit Methylenblau zeigt. Bei der Titration von Na_2S und von CuSO_4 maskiert der entstehende Nd. einigermaßen die Endrk. (The Analyst 35. 309—10. Juli. Chem. Dep. Mun.-School Technol. Manchester.) BLOCH.

A. Püschel, *Über Herstellung einer empfindlichen und haltbaren Lackmuslösung.* Vf. hat beobachtet, daß durch Behandeln einer wss. Lackmuslösung mit $4\frac{1}{2}\%$ H_2SO_4 ein dunkelbraunroter Nd. ausgeschieden wird, der den violetten Lackmusfarbstoff wahrscheinlich als eine Sulfosäure enthält, während die anderen vorhandenen Körper, der rote, wenig empfindliche Farbstoff, das aus dem K_2CO_3 entstandene KHSO_4 und die Gummikörper, die für säurebildende Mikroben ein guter Nährstoff sind, hierbei in Lsg. bleiben. Die Sulfosäure wird abfiltriert, mit k. W. gewaschen, in h. W. gelöst u. mit KOH neutralisiert. Man erhält so eine Lackmuslösung, die im Farbton und in der Empfindlichkeit jener gleich ist, die aus dem unveränderten, violetten Lackmusfarbstoff erhältlich ist, aber den Vorzug unbegrenzter Haltbarkeit besitzt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 185—86. 1/8. Leitmeritz. Lab. d. Staatsrealschule.) ALEFELD.

E. T. Allen und John Johnston, *Über die genaue Schwefelbestimmung in Pyrit und Markasit.* (Vgl. auch S. 414.) Wenn die Sulfide des Eisens für die Analyse zerkleinert werden, erleiden sie teilweise Oxydation zu SO_2 und FeSO_4 . Werden sie fein pulverisiert, so ist der Fehler nicht zu vernachlässigen, er wird durch vorsichtiges Zerpulvern auf die zur Analyse genügende 20-Maschengröße auf 0,05% herabgedrückt. Inhomogenes Handelsmaterial ist zur genauen Prüfung gut zu pulverisieren; in diesem Falle läßt sich der Fehler bestimmen durch Waschen eines gewogenen Teiles des Pulvers mit ausgekochtem W. in einer CO_2 -Atmosphäre und Best. des Fe in den Waschwässern. — Bei der von den Vf. vorgeschlagenen, weniger raschen als genauen Methode wird die Probe in zugeschmolzenen Röhren nach CARIUS oxydiert. LUNGE u. selbst FRESSENIUS' Methode geben niedrigere Resultate, wohl infolge Schwefelverlustes während der Oxydation, verursacht durch die Grobheit des Materials oder vielleicht bei FRESSENIUS' Methode infolge der Ggw. von Fe im BaSO_4 . — Das Fe wird durch zwei Fällungen mit Na_2CO_3 entfernt, um Ammoniumsalze zu vermeiden, welche viel größere Schwefelverluste verursachen. — Bei der Fällung des BaSO_4 ist folgendes sorgfältig zu beachten: die freie S. ist auf eine geringe Menge herabzudrücken, und die Fällung ist innerhalb eines gemessenen Zeitraumes durchzuführen. Diese beiden Faktoren bestimmen die Zus. des Nd., der nicht reines BaSO_4 ist. Der erstere bestimmt auch den Verlust durch Löslichkeit.

In jedem Falle müssen drei Korrekturen an dem Gewicht des BaSO_4 angebracht werden: 1. eine Korrektur für die Löslichkeit des Nd. (über die Ursache vgl. oben); 2. eine solche für das Mitreißen von Na_2SO_4 , welches hauptsächlich von der Menge des in der Lsg. vorhandenen Alkalichlorids bedingt ist, u. 3. eine solche für eine bestimmte Menge freier H_2SO_4 , welche beim Glühen weggeht. Dieser Faktor ist nicht auf eine Zers. von BaSO_4 zurückzuführen, sondern auf die Ggw. von freier

H_2SO_4 im Nd., wahrscheinlich als NaHSO_4 . Die wichtigsten Bedingungen hinsichtlich dieser Fehlerquelle sind die Menge freier S. u. des NaCl in der Lsg. u. die Schnelligkeit der Fällung. Je mehr von den beiden ersten vorhanden ist, desto größer wird der Fehler. Für die Geschwindigkeit der Fällung erlaubt die ungenügende Übereinstimmung keine Korrektion.

Die Summe aller Fehler, welche bei dieser Methode gemacht werden, dürfte, abgesehen von dem durch Pulverisieren verursachten, nicht über 0,2% des Gesamtschwefels betragen. HINTZ' u. WEBERS Methode der Best. von S im Pyrit (Ztschr. f. anal. Ch. 43. 31; C. 1906. I. 1045) war bisher die beste, ihre eigenen Bestst. variieren jedoch um 0,5—0,7% des Gesamtschwefels. — Die Fällung des Eisens durch NH_3 hat viel größere Fehlerquellen, als man bisher angenommen hat, wenn man, wie üblich, das NH_3 in Glasflaschen aufbewahrt u. die Fällung in Glasbechern vornimmt. Die gleichen Fehler würden sich bei der Fällung von Al- u. ähnlichen Oxyden zeigen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. Nr. 5. Mai; Chem. News 101. 257—60. 3/6. 267—70. 10/6. [8/3.] Geophys. Lab. CARNEGIE Inst. Washington D. C.) BLOCH.

L. Mathieu, *Charakterisierung und rasche Bestimmung der schwefligen Säure im Wein*. Der Vf. gibt seine Methode (vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 7. 252. 364; Revue int. Falsific. 16. 64; 19. 56; C. 1902. II. 546. 1347; 1903. II. 223; 1906. II. 629) an, für die Zwecke der Praktiker umgearbeitet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 1093—96. Mai Stat. Önolog. Beaune.) BLOCH.

G. Maderna, *Über die Fällung der Arsensäure mit Ammoniummolybdat*. (Vgl. S. 761.) a) Fällung in saurer Lösung durch Mineralsäuren, deren Acidität größer ist als 0,03 g H-Ionen auf 100. Am geeignetsten ist, wie bei der Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat, unter diesen Bedingungen Salpetersäure. Zur quantitativen Best. ist die Ggw. von Ammoniumnitrat nötig; allerdings kann dieses Salz zum Teil durch überschüssiges Ammoniummolybdat ersetzt werden, immerhin ist die Ggw. größerer Mengen des Salzes erforderlich. Ein zu großer Überschuß an Salpetersäure in der Lsg. ist zu vermeiden. Die erforderliche Menge Ammoniummolybdat hängt von der Konzentration und der Acidität der Lsg. ab. Die besten Bedingungen sind, zu 10 ccm einer Lsg., die 0,08 g As_2O_5 enthielt (als Magnesiumpyroarseniat ber.), 15 ccm einer Ammoniumnitratlsg. (370 g NH_4NO_3 im l), bestimmte Mengen W. und HNO_3 hinzuzufügen, zum Sieden zu erhitzen, nach Zusatz von festem Ammoniummolybdat etwa 3 Min. zu kochen, zu filtrieren und mit einer Lsg. von 200 g NH_4NO_3 + 160 ccm konz. HNO_3 auf 4 l Lsg. zu dekantieren. Bei Anwendung von 60 ccm W. und 2,5 ccm konz. HNO_3 , D. 1,3, sind zur vollständigen Fällung etwa 1,6 g erforderlich. Der bei etwa 100° entstehende Nd. ist gelb. b) Fällung in saurer Lösung durch Mineralsäuren, deren Acidität niedriger ist als 0,03 g H-Ionen auf 100. Unter diesen Bedingungen entsteht ebenfalls bei etwa 100° weißes Arsenmolybdat, unl. in w. W. u. in NH_4NO_3 enthaltendem W. Man fügt am besten zu 10—15 ccm einer Lsg. mit etwa 0,1 g As_2O_5 , 15 ccm der NH_4NO_3 -Lsg., bringt zum Kochen u. läßt nach Zusatz der erforderlichen Menge Ammoniummolybdat einige Zeit sieden. Nach dem Absetzen dekantiert man den Nd. mit w. NH_4NO_3 enthaltendem W., löst in NH_3 , fällt mit der Magnesiummischung u. glüht dann in üblicher Weise das Magnesiumammoniumarseniat. Die für die Fällung von 0,1 g As_2O_5 (ber. als Pyromagnesiumarseniat) erforderliche Menge Ammoniummolybdat ist etwa 1,5 g. c) Fällung des Arsenmolybdats in saurer Lösung durch organische Säuren. Die B. des weißen oder gelben Nd. bei der Fällung mittels organischer SS. — verwandt wurde Wein-, Oxal-, Citronen-, Essig-, Bernstein- u. Phthalsäure mit oder ohne NH_4NO_3 — wird wahrscheinlich ebenfalls durch die Acidität der Lsg. bedingt. d) Fällung des

Arsenmolybdats in neutraler Lösung. In diesem Falle entsteht die weiße Modifikation unter den bei a) angegebenen Bedingungen. Nach Vf. ist das Verhältnis von $As_2O_5 : MoO_3$ in der gelben Modifikation wie 1 : 24, wie auch TREADWELL in seinem Lehrbuch der quantitativen chemischen Analyse angibt, in der weißen Modifikation dagegen wie 1 : 16, wie zuerst von GIBBS (Amer. Chem. Journ. 3. 406) gefunden wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 15—19. 3/7. Mailand. Chem.-technolog. Lab. d. R. Istituto Tecnico Superiore.) ROTH-Cöthen.

G. Maderna, *Nachweis von Arsensäure in Gegenwart von Phosphorsäure*. Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lsg. der Alkalisalze der beiden SS. in geringem Volumen fügt man 10—15 ccm einer konz. Lsg. von Ammoniumnitrat u. bei beginnendem Kochen etwa 1 g festes Ammoniummolybdat. Wenn dieses gelöst ist, läßt man die Lsg. noch etwa $1\frac{1}{2}$ Min. kochen, wobei die B. eines weißen Nd. von Arsenmolybdat die Ggw. von Arsensäure anzeigt. Auf diesem Wege kann man noch 0,002 g As_2O_5 auch in Ggw. großer Mengen von Phosphorsäure nachweisen. Ca-, Sr- und Mg-Salze hindern nicht die Rk., machen sie aber weniger empfindlich. Bei Ggw. größerer Mengen von Arsensäure tritt die B. des Arsenmolybdats sofort ein, bei Ggw. geringer Mengen ist längeres Kochen erforderlich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 68—69. 17/7. Mailand. Chem.-technolog. Lab. d. R. Istituto Tecnico Superiore.) ROTH-Cöthen.

E. Murmann, *Über die Trennung von Kalk und Magnesia*. Vf. hat eine Reihe von Vers. angestellt, aus denen sich im allgemeinen ergibt. 1. Die Fällung des Calciumoxalats aus saurer, salmiakhaltiger Lsg. ist je nach der Stärke der Säure immer unvollkommen, ebenso ist die Trennung von der Magnesia unvollkommen. 2. Die Fällung des Calciumoxalats aus alkal., salmiakhaltiger Lsg. ist ziemlich vollständig, aber die Trennung von der Magnesia sehr unvollkommen. 3. Die scharfe Trennung des Kalks von der Magnesia ist nur möglich in 90%ig. A. durch so viel H_2SO_4 , daß sie zur Bindung des vorhandenen Kalks ausreicht, aber nur möglichst wenig Magnesia mit niederschlägt. Diese entfernt man dann durch Waschen mit demselben A. Verd. A. löst merkliche Mengen von $CaSO_4$, weshalb die ältere Sulfattrennung zu niedrige Resultate gibt (vgl. auch Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 305; C. 1910. I. 477). 4. Durch H_2SO_4 lassen sich nicht einmal geringe Kalkmengen von Baryt trennen.

Die Fehlergrenze bei wenig Ca und viel Mg liegt bei der neuen Sulfatmethode zwischen $-0,15$ und $+0,1\%$; der eine Vers. nach der älteren Sulfatmethode ergab den Fehler von $-0,5\%$; die erste Oxalatfällung in neutraler Lsg. kann Fehler von $-0,7\%$ bis zu mehreren % Überschuß ergeben, die zweite ergibt annähernde Resultate mit ca. $0,5\%$ Fehler; in essigsaurer Lsg. können sogar bis 2% zu wenig gefunden werden, wenn sie zu stark sauer ist, oder die Fällung wiederholt wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 688—98. 27/7. Pilsen.) ALEFELD.

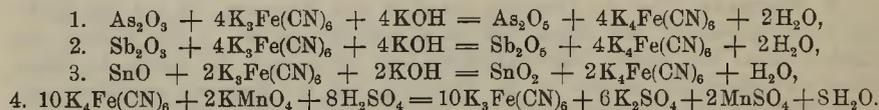
A. Bianchi und E. Di Nola, *Über den qualitativen Nachweis kleiner Nickelmengen*. Vff. empfehlen folgende Probe: 1—2 Tropfen konz. HCl oder HNO_3 werden auf den betreffenden Untersuchungsgegenstand gebracht und diese Lsg. in einem Porzellanschälchen oder auf Fließpapier gesammelt. Hierauf wird mit NH_3 alkal. gemacht, mit Eg. angesäuert und einige Tropfen gesättigte alkoh. Dimethylglyoximlsg. hinzugefügt. Durch Ni entsteht dabei sofort eine rote Färbung. (Boll. Chim. Farm. 49. 517—20. Juli. [Juli.] Mailand. Chem. Zollab.) HEIDUSCHKA.

H. Hurt, *Die Aluminiumreaktion in Wasser unlöslicher Quecksilberverbindungen*. (Vgl. REICHARD, S. 418.) Bringt man Quecksilberchlorür auf einem Al-Blech mit
XIV. 2.

einem Tropfen NH_3 -Fl. statt mit W. zusammen, verreibt beides und spült dann mit W. ab, so zeigen sich beim Trockenwerden sofort die eigenartigen Aluminiumoxydrasen. Die Rk. findet in der Umsetzung des HgCl mit NH_3 in Quecksilberamidchlorid und fein verteiltes Hg, welches letzteres sich in statu nascendi mit dem Al amalgamiert, seine Erklärung. Auch mit *Quecksilbersulfid* gelingt die Rk. auf gleiche Weise, wenn man das Sulfid mit einem Tropfen NaOH oder verd. HCl befeuchtet. (Pharm. Zentralhalle 51. 677—78. 28/7.) HEIDUSCHKA.

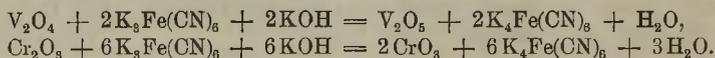
Rudolf Uhlenhuth, *Eine neue Reaktion auf Kupfer*. Eine Kupferlsg. wird durch eine alkal. Lsg. von *1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure* sofort stark blau gefärbt. Die Färbung ist noch gut sichtbar bei einer Verdünnung der Kupferlsg. von 1,9 : 1 000 000, die äußerste Grenze liegt bei 1,9 : 10 000 000. Die Rk. scheint eindeutig zu sein; ihre Ausarbeitung soll noch nicht als abgeschlossen gelten. (Chem.-Ztg. 34. 887. 20/8. Höchst.) RÜHLE.

Howard E. Palmer, *Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung für die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn*. (Vgl. BROWNING und PALMER, Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 218; C. 1909. I. 1943.) Die Methode beruht auf der Oxydation von As, Sb u. Sn durch Kaliumferricyanid in alkal. Lsg. nach den Gleichungen 1—3 und Rücktitration des gebildeten Ferrocyanids durch Permanganat nach Gleichung 4.



Zu der Lsg., die das As in dreiwertiger Form enthält, wird wenigstens die fünffache theoretisch erforderliche Menge $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gegeben, ferner setzt man 25 ccm einer 20%ig. KOH-Lsg. zu, steigert das Volumen aber nicht über 100 ccm; nach einigen Minuten fügt man 10 g Ammoniumsulfat und dann 100 ccm Magnesiainmischung hinzu, filtriert das Ammoniummagnesiumarsenat über Asbest ab, säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4 stark an und titriert mit KMnO_4 . Durch den Zusatz größerer Mengen H_2SO_4 wird die B. eines Nd. von $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ (vgl. GRÜTZNER, Arch. der Pharm. 240. 69; C. 1902. I. 500) verhindert. — Bei der Best. von Sb ist das Verf. im allgemeinen dasselbe, nur ist es überflüssig, das Sb vor der Titration mit Permanganat zu entfernen. — Bei der Best. von Sn muß vorhandenes Stannisalz durch Zusatz von Ammoniumsulfat und Erwärmen auf 50—60°, wobei vollständige Abscheidung des Sn stattfindet, entfernt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 399—403. Mai; Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 317—21. 7/7. [26/4.] New Haven, U.S.A., The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

Howard E. Palmer, *Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Vanadium und Chrom*. Vf. beschreibt in vorliegender Mitteilung die Anwendung der Oxydationswirkung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in alkal. Lsg. u. Oxydation des entstehenden $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (vgl. auch das vorstehende Ref.) durch KMnO_4 in saurer Lsg. auf die Best. von Vd und Cr. Die Rkk. werden durch folgende Gleichungen dargestellt:



Zur Best. von V wird es nach schwachem Ansäuern seiner Lsg. mit HCl durch SO_2 zu V_2O_4 reduziert, das SO_2 durch Kochen im CO_2 -Strom entfernt, mit

der 10-fachen der theoretisch erforderlichen Menge $K_3Fe(CN)_6$ und 6 g KOH versetzt, so daß das gesamte Volumen der Lsg. nur 100—125 cem beträgt, das V durch $Ba(OH)_2$ als Bariumvanadat ausgefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert und mit $KMnO_4$ titriert; Titration in schwefelsaurer Lsg. gab infolge der Ggw. des gebildeten $BaSO_4$ keine zufriedenstellenden Resultate. — Bei der Best. von Cr, dessen Best. nach diesem Verf. schon BOLLENBACH u. TUCHMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 446; C. 1909. I. 467) beschrieben haben, fand Vf., daß die von diesen als ausreichend für die Oxydation des Cr bezeichnete Menge $K_3Fe(CN)_6$ nicht genügt, sondern daß die 15-fache der theoretischen Menge von $K_3Fe(CN)_6$ und eine ziemlich starke Lsg. von KOH bei einem Gesamtvolumen von 100—125 cem anzuwenden ist. Wie bei den früheren Verss. mußte eine Korrektur angebracht werden wegen der Permanganatmenge, die das Ferricyanid allein verbraucht.

Für die Bestimmung von V u. Cr nebeneinander wird die Lsg., welche die beiden Elemente in der höheren Oxydationsstufe enthält, in zwei Teile geteilt. In dem einen wird nach der Reduktion mit SO_2 die Gesamtmenge bestimmt; in dem anderen Teile wird das V folgendermaßen bestimmt: die Lsg. wird mit Eg. und H_2O_2 zum Sieden erhitzt und dadurch Perchromsäure u. Pervanadinsäure, die sich zuerst in der Kälte bilden, zerstört, wobei das Cr in die dreiwertige Form übergeht, das V in fünfwertiger verbleibt; dann wird die Lsg. verd., durch Bleiacetat Bleivanadat vollständig ausgefällt, dieses abfiltriert, in KOH gelöst, die Lsg. mit H_2SO_4 angesäuert, ein Strom von SO_2 bis zur vollständigen Reduktion des V durch die Lsg. geleitet, das SO_2 durch Kochen im CO_2 -Strom entfernt und mit $KMnO_4$ titriert. Diese Titration ergibt die Menge des V, und durch Subtraktion der verbrauchten $KMnO_4$ -Menge von der bei der ersten Titration verbrauchten Menge wird die für die Oxydation von Cr_2O_3 zu CrO_3 verbrauchte Menge gefunden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 448—53. 28/7. [22/6.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 141—45. Aug. New Haven, U.S.A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

E. Schürmann, *Über ein neues Verfahren zur Untersuchung von Weißmetallen.* Das Verf. beruht auf der von ROTHE gemachten Beobachtung, nach der Sn, Sb u. As, auch in Legierungen, leicht durch eine Lsg. von Br in CCl_4 aufgeschlossen u. die in Lsg. gegangenen Bromide der 3 Metalle leicht von anderen unl. Metallbromiden durch Filtration getrennt werden können. Es hat sich gezeigt, daß Chlf. leichter zum Ziele führt als CCl_4 (bei 1 g Einwage blieben bei Verwendung von Chlf. meist 1—2 mg, höchstens 5 mg Zinnsäure bei den unl. Bromiden). Nach beendiger Lsg. wird die Chlf.-Lsg. in einen ROTHEschen Schüttelapp. übergeführt und mit 10% ig. wss. Oxalsäurelsg. ausgeschüttelt, welche die Bromide von Sn, Sb und As quantitativ aufnimmt. Die Oxalsäurelsg. ist ohne weiteres zur Fällung des Sb durch H_2S verwendbar (vgl. SCHÜRMAN und SCHARFENBERG, Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 270; C. 1908. I. 986); im Filtrate vom Sb wird das Sn entweder durch Elektrolyse (vgl. SCHÜRMAN und ARNOLD, Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 470; C. 1910. I. 685) oder durch H_2S (vgl. SCHÜRMAN u. SCHARFENBERG, l. c.) gefällt. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 349—51. Abt. 5 [allg. Chemie].) RÜHLE.

A. Gutbier und F. Falco, *Nachtrag zu der Mitteilung: „Zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Palladiums“.* Berichtigung zu der früher (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 287; C. 1910. I. 1384) mitgeteilten Unters. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 492—93. 6/6. [2/5.] Erlangen. Univ.-Lab.) ALEFELD.

V. Staněk und J. Urban, *Über die Bestimmung des Zuckers in der Rübe mittels heißer Wasserdigestion.* Zur Ausführung der HERZFELDSchen Modifikation

des Verf. von LE DOCTE werden aus Stahlblech gepreßte und verzinnte Kannen von 500 cem Inhalt verwendet, deren Deckel durch den Druck zweier an einem umlegbaren Bügel angebrachten Exzenter luftdicht geschlossen wird. Eine automatische Überfallpipette mit Zweivegehahn dient zum Abmessen der erforderlichen Flüssigkeitsmenge. Beide im Original abgebildeten App. sind von KAPPUS & Co., Prag, zu beziehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 625—28. August. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Franz Herles, *Über optisch-aktive, im Rübensaft vorkommende, der Einwirkung des Kalkes in der Wärme unterliegende Nichtzuckerstoffe und über die Bestimmung ihrer Polarisation.* Um einem von HERZFELD (vgl. hierzu BLAU, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 159; C. **1909**. II. 866) erhobenen Einwände zu begegnen, wurden beide Polarisationen in Ggw. gleicher Salzmengen ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Resultate beweisen das Auftreten von Polarisationsänderungen unter der Wrkg. des Kalkes. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 634—38. August. Prag.) FRANZ.

F. Reinhardt, *Beiträge zur Untersuchung des Honigs, insbesondere über die Reaktionen von Ley, Fiehe und Jägerschmid.* Es ist möglich, daß starke Invertzuckerzusätze zu reinem Honig mittels der LEYSchen Rk. (vgl. WITTE, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 625; C. **1910**. I. 572) nicht erkannt werden; andererseits kann, wenn die Rk. unter Reduktion der Ag.-Lsg. u. B. eines Spiegels stark positiv eintritt, wohl sicher behauptet werden, daß ein grob verfälschter Honig vorliegt, wenn auch andere Merkmale hierfür vorhanden sind.

Die FIEHESche Rk. (vgl. WITTE, l. c.) ist nur dann als positiv eingetreten zu bezeichnen, wenn der Rückstand des äth. Auszuges sowohl mit 38 als auch mit 25%ig. HCl-Resorcinlg. betupft eine dunkelkirschrote Färbung gibt, die mindestens 24 Stdn. völlig beständig ist. Es ist anzunehmen, daß die Nichtbeachtung dieses Kennzeichens die Ursache für alle ungünstigen Beurteilungen der Rk. gewesen ist (vgl. BREMER u. SPONNAGEL, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 664; C. **1909**. II. 476). Zur Ausführung der Fieheschen Rk. verreibt man zunächst als Vorprüfung 10 g des Honigs mit 10—15 cem Ä., läßt diesen freiwillig verdunsten u. betupft mit dem Reagens. Tritt verdächtige Färbung ein, so werden 20 g des Honigs in 40 cem W. gel., filtriert u. gelinde einige Minuten mit 30 cem Ä. ausgeschüttelt; tritt Emulsion ein, so läßt man die Honiglg. ab und schüttelt die Emulsion mit 10 cem Ä. kräftig durch. Den Ätherauszug wäscht man, wenn er trübe ist, mit 10 cem W. u. läßt bei Zimmertemp. verdunsten. Der vollständig trockene Rückstand ist an mehreren Stellen mit einem Tropfen des Reagens (1 g Resorcin zu 100 cem 25%ig. HCl) zu betupfen. Die Rk. ist sehr empfindlich, sie gibt bei einer Mischung mit 25% technischem Invertzucker bereits diejenige Färbung u. Beständigkeit der Farbe, bei der von einem deutlich positiven Ausfall gesprochen werden muß. Die mit einem umfangreichen Untersuchungsmaterial vorgenommenen Prüfungen haben ergeben, daß längere Zeit auf hohe Temp. erhitzte Honige, und daß wirklich reine ausländische Honige eine positive FIEHESche Rk. nicht geben, so daß jeder Honig, dessen Rückstand des äth. Auszuges eine positive FIEHESche Rk. gibt, als mit technischem Invertzucker verfälscht bezeichnet werden darf. Treten nur unbeständige schwache bis deutliche Orange- bis Rotfärbungen auf, so kann mit Sicherheit behauptet werden, daß erhitze Honige vorliegen. Die JÄGERSCHMIDSche Rk. (vgl. WITTE, l. c.) ist der FIEHESchen völlig gleichwertig, sie besitzt den Vorzug, viel schneller ausführbar zu sein als letztere; sie war überall da positiv, wo die Honige auch nach FIEHE positiv reagierten.

Zur Ausführung der Jägerschmidschen Rk. verreibt Vf. 5 g Honig etwa 1 Min. lang mit 7 ccm Aceton und übersichtet den etwa 5 ccm betragenden Auszug im Reagensglase mit konz. HCl (D. 1,19); das Mischen hat unter guter Kühlung zu geschehen. Reine Naturhonige geben hierbei bernsteingelbe, Kunsthonige und mit technischem Invertzucker vermischte Naturhonige sofort carmoisinrote oder violettrote Färbungen. Das Aceton und die HCl sollen möglichst rein sein, sie dürfen zu gleichen Teilen gemischt nur eine schwache hellbernsteingelbe Färbung geben. Die LUNDSche Tanninfällung (vgl. WITTE, l. c.) hat infolge der außerordentlich großen Schwankungen des N-Gehaltes naturreiner Honige in den meisten Fällen keine praktische Bedeutung; sie ist nur dann von Wert, wenn sie zwischen 0 und 0,3 oder 0,4 ccm liegt, in welchen Fällen sie die Verfälschung eines Honigs bestätigen würde. Bei *Honiganalysen* empfiehlt sich die Best. des Wassergehaltes und der Polarisation der 10%ig. Lsg. vor u. nach der Inversion, die Ausführung der Rkk. nach FIEBE und JAGERSCHMID und der Tanninfällung nach LUND; sind die beiden Rkk. positiv ausgefallen, so kann noch die LEYSche Rk. und die Best. der Asche angeschlossen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 113—52. 1/8. [13/5.] Limburg a. d. Lahn.) RÜHLE.

G. Fendler, C. Borkel und W. Reidemeister, *Ein Beitrag zur Refraktometrie des Chlorcalciumserums der Milch*. Es soll nicht Stellung für oder wider die Refraktometrie des Milchserums genommen, sondern nur neues Material (Berliner Marktmilch) für die Bewertung des Verf. beigebracht werden; außerdem sollte ermittelt werden, ob feste Beziehungen bestehen zwischen der Refraktion des eiweißfreien Chlorcalciumserums und der D. des eiweißhaltigen Essigsäureserums. Es ergab sich, daß solche Beziehungen nicht bestehen; auch die fettfreie Trockensubstanz steht nur in einem sehr losen Zusammenhange mit der Brechung des Chlorcalciumserums u. der D. des Essigsäureserums. Bei der Best. der Brechung des Chlorcalciumserums wurde genau nach ACKERMANNs Angaben, bei Best. der D. des Essigsäureserums in Anlehnung an SCHOORL und CON (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 637; C. 1908. I. 172) verfahren, nur wurden 250 ccm Milch mit 5 ccm 20%ig. Essigsäure versetzt u. im Wasserbade bis zur Abscheidung des Serums bei 65—70° belassen. Dieses Verf. liefert nicht immer klare Sera. Solche werden nach STÜBER erhalten, indem man 100 ccm Milch in einer Medizinflasche mit 0,4 ccm Eg. schüttelt u. die Flasche 1—2 Stdn. in ein Wasserbad von 50—60° einhängt. Der Caseinkuchen darf nicht durch Schütteln zerteilt werden. Erstere Art der Darst. ist verhältnismäßig schnell ausführbar, letztere bedarf geraumer Zeit; beide liefern untereinander übereinstimmende Ergebnisse (vgl. MAI u. ROTHENFUSZER, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 145; C. 1910. I. 1852). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 156—69. 1/8. [1/6.] Berlin. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Maryan Franke, *Die Methode der quantitativen Bestimmung des proteolytischen Leukocytenfermentes und über (proteolytischen) „Fermentindex“ (Index proteolyticus) der Leukocyten im menschlichen Blute*. Die Methode soll dazu dienen, festzustellen, ob das Quantum der Leukoprotease in einer gegebenen Menge von Leukocyten beim n. Menschen immer dasselbe sei, d. i. ob der Fermentindex der Leukocyten, als Kriterium der Verdauungskraft derselben, im physiologischen Zustande eine konstante Zahl sei, und ob das Quantum der Leukoprotease u. der „Fermentindex“ der Leukocyten der Infektionsintensität entsprechend schwankt. Das Verf. gliedert sich in die Gewinnung der Leukocyten in reinem Zustande, die durch Versetzen des Blutes mit Natriumcitrat und Zentrifugieren geschieht, und in die Gewinnung der Leukoprotease aus den Leukocyten, welche Vf. durch Zerfallenlassen der letz-

teren bei -40° durch feste CO_2 herbeiführte, später aber ebensogut durch längeres Erhitzen der Leukocyten bei 55° in dest. W. erreichen konnte. Die mit physiolog. NaCl-Lsg. gewonnene Leukoproteaselsg. wird zur Verdauungsprobe verwandt, indem erstere immer in konstanter Menge mit einer variablen Quantität einer Caseinslg. zusammengebracht wird. Die Verdauungskraft wird nach der Menge des in demselben Zeitraum und bei 55° verdauten Caseins (1% Caseinslg. in 1% ig. Na_2CO_3 -Lsg.) beurteilt. Da aber die Leukoproteaselsg. ebenfalls durch A. u. Essigsäure fällbares Eiweiß enthält, welches vom Enzym nicht verdaut wird, so mußte das nicht verdaute Casein mittels einer Differentialprobe, d. i. der Präcipitationsprobe, nachgewiesen werden. Es wurde daher das Serum eines mit Casein vorbehandelten Kaninchens statt der Essigsäure als Fällungsmittel zum Nachweis von unverdaut gebliebenem Casein benutzt. Zur Berechnung der „Verdauungskraft“ der Leukoprotease diente die Formel von GROSS (Arch. f. experim. Pathol. u.

Therap. 58): $k = \frac{c}{ft}$, worin k die Verdauungskraft der Lsg., c die verdaute Caseinslg., f die zur völligen Verdauung nötige Menge Leukoprotease und t die Verdauungszeit bedeutet. Hieraus kann der „Fermentindex“, d. i. die Zahl ermittelt werden, welche die Menge der Caseinslg. angibt, die durch eine aus 1 Million neutrophiler Leukocyten erhaltenen Leukoproteaselsg. verdaut wird. (Wien. klin. Wchschr. 23. 1200—6. 18/8. Lemberg. Hyg. Univ.-Inst.) PROSKAUER.

A. Straub, *Über den Nachweis von Tee in Kognak.* Tee wird vielfach als sogenannter Bonifikator zu Kognak benutzt. Vf. empfiehlt folgenden Teenachweis: Ca. 40 ccm Kognak werden mit 1—2 Tropfen verd. H_2SO_4 versetzt, dann sofort eingedampft, bis aller A. verdampft ist. Nun wird Bleiessig so lange zugegeben, als noch ein Nd. entsteht. Das Filtrat wird mit MgO längere Zeit erwärmt, wieder filtriert und eingedampft. Ein linsengroßes Stückchen von diesem Kognakrückstand wird nun in einem Porzellanschälchen unter Auflage einer dünnen Glasplatte, auf die man etwas angefeuchtetes Filtrierpapier legt, nach dem Verf. von NESTLER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 245; C. 1902. I. 1073) weiter behandelt. (Pharm. Zentralhalle 51. 701—2. 4/8. Nürnberg. Städt. Unters.-Anst.) HEIDUSCHKA.

C. J. Reichardt, *Harnfärbungen.* Um die bei der HNO_3 -Kochprobe entstehenden Harnfärbungen nicht durch eine zu heftige Oxydationswrkg. der HNO_3 zu zerstören, empfiehlt es sich, HNO_3 von der D. 1,12 zu verwenden. Ist der zu untersuchende Harn eiweißfrei, so erhitzt man unter vorsichtiger weiterer Zugabe von 5 zu 5 Tropfen dieser S. bis zur konstant bleibenden Färbung. Das Indigorot ist bei der Oxydation beständiger als das Indigoblau; ist letzteres vermehrt, so tritt beim Kochen mit HNO_3 burgunderrote Färbung ein. Ist Urobilin in größerer Menge vorhanden, so erhält man braunrote Färbungen. Ein Teil der Harnfärbungen rührt von der Einw. der S. auf die Kohlenhydrate, wahrscheinlich auch auf die Verbb. der Eiweißstoffe mit Substanzen der Kohlenhydratgruppe (Mucine), her unter B. von Huminsubstanzen. (Pharmaz. Ztg. 55. 638. 6/8. Rußdorf.) HEIDUSCHKA.

Oefele, *Eine Methylenblaureaktion des Harns.* Wenn frischer Harn mit Methylenblauslg. geschüttelt wird, färbt er sich gleichmäßig und behält diese gleichmäßige Färbung. Bei zersetztem Harn ist zuerst die Färbung eine ebenfalls gleichmäßige. Aber sehr rasch entfärbt sich der Harn von unten nach oben. Nur eine schmale Oberzone bleibt blau gefärbt. Unter Umständen sind auch Bodensätze vorhanden, welche die blaue Färbung beibehalten. Dann bildet sich eine breite entfärbte Mittelzone zwischen 2 schmalen blauen Zonen. (Pharm. Zentralhalle 51. 703. 4/8. New-York.) HEIDUSCHKA.

C. Gazzetti und C. Sarti, *Über eine rote Reaktion mit dem Esbachschen Reagens.* Pikrinsäure gibt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in ammoniakalischer Lsg. bei Ggw. von Alkali eine schöne rubinrote Färbung (B. von Pikraminsäure), unbeständig in verd. H_2SO_4 . Die Vf. verwenden die Rk. zum *Nachweis von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mit Esbachschem Reagens* (Pikrinsäure + Citronensäure) *im Harn.* (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 319—25. 1/4. Modena. Inst. f. exper. Pharmakol. u. Med. an d. Univ.) GUGGENHEIM.

Desvignes, *Bemerkung über die Bestimmung des Kaffeins in der Cola.* Vf. schlägt vor, das Verf. des Codex wie folgt abzuändern. Man mischt 15 g fein pulverisierte, getrocknete Cola mit 10 g gebrannter Magnesia, setzt so viel W. hinzu, bis eine halbflüssige M. entstanden ist, und läßt dieselbe bei 20—25° vollständig eintrocknen. Das völlig trockene Gemisch übergießt man in einem Tropftrichter mit 30 ccm Chlf., läßt letzteres nach 3—4 Stdn. langsam in einen tarierten 150 ccm-Kolben abtropfen und wiederholt das Auslaugen so oft mit je 20 ccm Chlf., bis etwa 100—120 ccm Lösungsmittel verbraucht sind, und ein Tropfen Chlf. beim Verdunsten keinen wahrnehmbaren Rückstand hinterläßt. Man entfernt schließlich das Lösungsmittel, trocknet den Rückstand und wägt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 20—22. 1/7.) DÜSTERBEHN.

G. Jörgensen, *Zum Nachweis des Morphins in tierischen Organen.* Vf. verwendet zur Extraktion der sauren Lsg. alkoholfreien Ä., zur Ausschüttlung der alkal. Lsg. (ca. 10-mal) Ä., der 1—1,5% A. enthält, da der weingeisthaltige Ä. nur wenig Extraktivstoffe aufnimmt und deshalb bei langsamer Verdampfung farblose Morphinkristalle hinterläßt, die die Rkk. dieses Alkaloids deutlich geben. Ist die zu untersuchende Lsg. stark verunreinigt, so entzieht man zunächst das Alkaloid der Lsg. durch Ausschütteln mittels h. Amylalkohol, aus dem man durch Schütteln mit säurehaltigem W. das Morphin entfernt.

Bei frischem Harn erhält man in den Verdampfungsrückständen des Extraktionsmittels Harnstoff, der die HUSEMANNsche Rk. hindert (Ammoniumsulfat, das sich beim Stehen oder Erwärmen von Harnstoff mit starker H_2SO_4 bildet, verhindert die Färbung mit Kaliumnitrat). Zur Entfernung des Harnstoffs ist eine Behandlung mit SS. oder Alkalien erforderlich. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 484—86. 6/6. Kopenhagen. Lab. v. STEIN.) ALEFELD.

Hans Sichling, *Die Analyse des lohgeren Leders.* Zusammenfassende Darst. der bei der chemischen Unters. von lohgerem Leder in Betracht kommenden Verff. Vf. folgt hierbei den Vorschlägen v. SCHROEDERS u. den Angaben PAESSLERS in dessen für den Unterricht in der deutschen Gerberschule bestimmten „Untersuchungsmethoden des lohgeren u. des chromgeren Leders u. die Zuckerbestimmung in Gerbmaterialein, Gerbeextrakten und Gerbebrühen.“ Freiberg 1904; als Manuskript gedruckt. (Collegium **1910**. 327—36. 27/8. [12/6.*] Worms a. Rh.) RÜHLE.

M. Vèzes, *Die Analyse des Terpentinsöles der Landes.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 896; C. **1903**. II. 916.) Die vorliegende Abhandlung ist eine kritische Besprechung der Publikationen von NICOLARDOT u. CLÉMENT (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 105. 173; C. **1910**. I. 1389. 1813) und BLAREZ (Bordeaux, Gounouilhou 1910). (Ann. des Falsifications **3**. 265—71. Juli. Bordeaux.) DÜSTERBEHN.

C. Braubach, *Bemerkungen über die qualitative und quantitative Analyse von Salben und ähnlichen Präparaten.* Vf. empfiehlt im allgemeinen folgende Arbeitsweise: 1. Physikalische Prüfung: Farbe, Geruch, Konsistenz, Geschmack. 2. Prüfung unter dem Mikroskop. 3. Vorprüfungen: Erwärmen und Schm.,

Rk., Feuchtigkeit und flüchtige Stoffe, Asche. 4. Qualitative Analyse: Best. der Metalle in der Asche; As und Hg wird mittels der REINSchen Probe nachgewiesen. Auch durch Ausschütteln mit h. verd. HCl lassen sich die Metalle, außer Ag, der Salbe entziehen. — Alkaloide und narkotische Extrakte werden bestimmt, entweder durch Ausschütteln mit h. verd. H_2SO_4 , und Verwendung dieser Lsg. zum Nachweis oder aber besser nach dem STAS-OTTOSchen Verf. — Mineralöl, Paraffin, Vaseline, Ceresin bleiben beim Erhitzen (15 Min.) der Salbe mit konz. H_2SO_4 auf 160° unverändert zurück, ebenso beim Verseifen der Salbe. — Best. der in A. 1. Stoffe: Harz, Terpentin, Perubalsam, Teer, Ricinusöl, Crotonöl etc. In manchen Fällen kann der A. mit Vorteil durch Eg. ersetzt werden. — Seife: Die Salbe wird mit der 3-fachen Menge ihres Volumens Ä. gemischt und mit W. geschüttelt. In der wss. Lsg. wird die Seife durch HCl nachgewiesen. — Freie Fettsäuren, Stearinsäure: Man behandelt die geschmolzene Salbe mit wss. NH_3 und fällt dann die Stearinsäure mit HCl aus dieser ammoniakalischen Lsg. aus. — Harzsubstanzen: Kolophonium läßt sich erkennen, indem man etwas Salbe mit h. absol. A. schüttelt, nach dem Erkalten filtriert, die alkoh. Lsg. in W. gießt, den Nd. abfiltriert, trocknet, mit PAe. behandelt und diese Lsg. mit Kupferacetatlg. schüttelt. Die Petroleumätherlg. färbt sich gegebenenfalls grün (vgl. auch SANS, Ann. Chim. analyt. appl. 14. 140; C. 1909. I. 1730). — Erkennung gewisser Fette u. Harze durch den charakteristischen Geruch ihrer nach der Verseifung erhaltenen freien SS. — Bienenwachs: 0,3 g der von W., flüchtigen Substanzen, Mineralbestandteilen und in A. 1. Substanzen befreiten Salbe werden in 4 ccm PAe. bei 18° gel., es zeigen sich bei Ggw. von Wachs charakteristische Ausscheidungen kleiner Nadeln. — Lanolin (s. HAGERS Handb. d. Pharm. Praxis 2. 276). — Glycerin (s. DENIGÈS, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 570; C. 1909. I. 1269). — Casein ist unl. in W., A. und Ä., l. in verd. Alkali, Alkalicarbonaten und in verd. HCl. — Borax und Borsäure: Ca. 5 g Salbe werden mit 10–15 ccm h., mit HCl angesäuertem W. geschüttelt und letzteres mit Curcumapapier und NH_3 geprüft.

5. Quantitative Analyse. Von diesen Bestst. seien folgende angeführt: Metalle und ihre Salze. Neben den allgemein bekannten Bestimmungsmethoden empfiehlt Vf. das Verf. von ROTHE (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 105; C. 1907. II. 1363). — Mineralöl, Paraffin, Vaseline, Ceresin: Nach dem Verseifen wird mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. verdampft, der Rückstand gewogen. Cetylalkohol kann von den KW-stoffen durch Behandeln des Rückstandes mit absol. A. getrennt werden. — Seife: Durch Ausschütteln mit h. W., Verdampfen der Lsg. und Wägen des Rückstandes. — Stearinsäure: Bei Abwesenheit anderer freier Fettsäuren und alkohollöslicher Substanzen löst man die Salbe in Methylalkohol, titriert in der Wärme mit Lauge, trennt die alkoh. Lsg. von dem öligen Teil, verdampft die Lsg. u. nimmt den Rückstand mit W. auf, schüttelt mit wenig PAe. aus, fällt die Stearinsäure mit verd. H_2SO_4 und bringt sie zur Wägung. — Harzsubstanzen: Kolophonium bestimmt man annähernd durch Titration der mit A. und Ä. vermischten Salbe. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali = 0,034 Kolophonium. — Glycerin: Nach Entfernung der Fettsäuren wird die Lsg. mit Na_2CO_3 übersättigt, eingedampft, mit einem Gemisch von Ä. + A. (1 + 3) extrahiert und der Rückstand dieser Lsg. bei $90-95^\circ$ getrocknet. — Chemische Konstanten: Refraktometerzahl, Jodzahl, SZ. und VZ. — Gesamtstickstoffgehalt bei Caseinbestimmungen etc.

5. Eventuelle Herstellung der Salbe und Vergleich mit dem Original. (Amer. Journ. Pharm. 82. 314–27. Juli. New York. Lab. von FRASER & Co.)

HEIDUSCHKA.

Eugen Schmidt, *Über eine empfindliche Leimreaktion.* Versetzt man eine Leimlg. mit einer wss. Ammoniummolybdatlösung und einigen Tropfen verd. HNO_3 (auch verd. H_2SO_4 , HCl u. dgl.), so entsteht ein intensiver weißer Nd.; ll.

in konz. HNO_3 u. konz. HCl , schwerer l. in konz. H_2SO_4 , swl. in 80%ig. CH_3COOH . Der Nd. u. die darüber befindliche Fl. färben sich nach einiger Zeit schwach blaugrün. Der blaugrüne Nd. gibt beim Glühen einen Rückstand, der beim stärkeren Erhitzen in glänzenden gelben Nadeln sublimiert. — Diese äußerst empfindliche Rk. ist nur für Leim charakteristisch u. eignet sich besonders für die Unters. von appetrierten Stoffen und Appreturmitteln. Gummi arabicum, Leinsamen u. Eiweiß geben mit Ammoniummolybdat und HNO_3 nur schwache Trübungen.

Vf., der als fertiges Reagens auf Leim eine Lsg. von 3 g Ammoniummolybdat in 250 ccm H_2O + 25 ccm verd. HNO_3 (D. 1,2) empfiehlt, will durch weitere Verss. die Anwendbarkeit der neuen Leimrk. für quantitative Zwecke ermitteln. (Chem.-Ztg. 34. 839. 9/8. Lodz. Lab. der Fa. R. BIEDERMANN.)

VOLLAND.

Technische Chemie.

Gülich, *Transportabler Xyloverdampfer* zur bequemen und raschen Entfernung von Naphthalinverstopfungen u. Naphthalinteersätzen aus dem Gasrohrnetz wird beschrieben. Der App. ist leicht transportabel und so eingerichtet, daß die Xyloldämpfe unter höherem Druck in das Rohr eintreten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 704—5. 23/7. Stendal.)

LEIMBACH.

Ridsale Ellis, *Die Abscheidung des Öles aus Kondenswasser mittels Elektrolyse*. Nachdem sich die größeren Ölpartikelchen abgeschieden haben, verbleibt eine sehr verd. Emulsion, aus der sich das Öl mechanisch nicht mehr abscheidet. Diese kleinsten Ölpartikelchen sind negativ elektrisch geladen; die Emulsion verhält sich wie eine kolloidale Lsg. und kann durch eine entgegengesetzt geladene kolloidale Lsg., wie eine solche von kolloidalem Eisenhydroxyd, gefällt werden. Hierauf beruht die Wrkg. des DAVIS-PERRETTschen elektrischen Ölabscheiders, die nur in der Erzeugung eines Nd. von positiv geladenem, basischem Eisenoxydulsalz besteht; verwendet werden Eisenelektroden, und zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein Elektrolyt, gewöhnlich Na_2CO_3 ; welcher Art auch der Elektrolyt sei, es entsteht stets, infolge der Alkaliabscheidung an der Kathode, ein basisches Salz. Auch Filtration derartiger Ölemulsionen durch Filtermassen, bestehend aus Hydroxyden des Eisens, Aluminiums, Chroms oder Calciums, aus BaCO_3 , Knochenkohle, Eisenschwamm oder feingemahlenem Koks führen zum Ziele (vgl. HATSCHKE, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 254; C. 1910. I. 2136); die Wrkg. beruht wahrscheinlich auch hier auf den verschiedenen elektrischen Ladungen der Ölpartikelchen und der Filtermasse. Die Übertragung dieses elektrolytischen Verf. auf andere Lsgg., die suspendierte Stoffe enthalten (z. B. auf Abwässer von Wollwäschereien nach Entfernung des Wollfettes), hatte Erfolg. Mittels einer vereinfachten Form von RICHARDS Nephelometer konnte festgestellt werden, daß im DAVIS-PERRETTschen App. über 98,5% des vorhandenen Öles abgeschieden wurden; nach der Behandlung verblieb im W. Öl in einer Verdünnung von weniger als 1:1000000, eine Menge, die durch direkte Vergleichung mit destilliertem W. nicht zu erkennen, sondern nur mittels des Nephelometers zu entdecken ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 909—11. 15/8. [13/4.*].)

RÜHLE.

A. Pritzkow, *Der augenblickliche Stand der Abwasserfrage in Sulfitzellstoff-fabriken*. Der Vortragende schildert die Herst. des Zellstoffs nach MITSCHERLICH, RITTER-KELLNER, die Entw. der Zellstoffindustrie u. geht dann auf die Abwässer ein, unter denen man die Koch- und Waschlängen, Sieb- und Preßwässer aus den Zelluloseentwässerungsmaschinen u. die Kondenswässer der verschiedenen Maschinen

u. andere Betriebswässer zu unterscheiden habe. Die letzteren stellen im wesentlichen reine WW. vor; die gefährlichsten Abwässer sind ohne Zweifel die Kocherablaugen und die ersten Waschlaugen. Durchschnittlich sind zur Herst. von 100 kg Zellulose 1000 l Sulfitlauge erforderlich, die nach beendigtem Kochprozeß, mit organischen Stoffen angereichert, die Fabrik verlassen. Bei einer Jahresproduktion für 1908 von rund 543 000 Tonnen Zellstoff in Deutschland bedeutet dies täglich eine Abwassermenge von 15 000 cbm, u. da nach zahlreichen Unterss. 1 l Lauge etwa 90—120 g Trockensubstanz mit etwa 75—90 g organischen Stoffen enthält, so werden durchschnittlich täglich 1600 Tonnen fester Stoffe, von denen etwa 1200 Tonnen oder 1200 000 kg organischer Natur sind, mit den Ablaugen den Flüssen zugeführt. Die Laugen reagieren stark sauer. Den an Menge weitaus größten Teil der Abwässer einer Zellstofffabrik bilden die Waschwässer von den Sieb- und Entwässerungsmaschinen, die etwa die 30—50-fache Menge des Kocherlaugenquantums betragen; sie stellen im wesentlichen eine sehr stark verd. Kocherlauge dar, die durch mitgeführte Faserstoffe gewöhnlich getrübt und in der Regel von neutraler Rk. sind. Freie SO_2 ist darin nicht mehr nachweisbar, gebundene SO_2 noch in geringen Mengen vorhanden. Vf. schildert die Reinigungsverf. und den Einfluß der Abwässer auf die Vorflut, der sich insbesondere durch eine reichliche Entw. von Pilzwucherungen, Zers. der organischen Stoffe des Abwassers unter B. von H_2S , damit verbundene starke O-Zehrung im Flußwasser und Schädigung der Flora und Fauna darin bemerkbar machen kann. Die in den Ablaugen nach ihrer Neutralisation gebundene SO_2 unterliegt im Flußwasser einer raschen Oxidation. Es werden die Vorschläge zur Verhütung der Pilzwucherung, die Behandlung der Ablaugen durch natürliche und künstliche biologische Verff., durch Versickern und Eindampfen, Verwertung der in den Ablaugen enthaltenen Stoffe (wie Wiedergewinnung des Schwefels, Ausnutzung der Verbrennungswärme der organ. Substanzen, Herstellung von Briketts, von Futtermitteln, Klebstoffen, Verwendung zur Staubbindung, als Düngemittel, zu Gerbzwecken, Gewinnung von A. u. Farbstoffen) besprochen. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **40**. 145—66. Juli. [11/4.*] Berlin. Jahresversamml. d. Ver. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

Zscheye, Gibt die von *Hollrung* vorgeschlagene Methode der Behandlung der Schwemmwässer mit Ätzkalk eine Garantie für die völlige Vernichtung der in dem Rübenschlamm enthaltenen Nematoden? Nach Verss. in der Praxis scheint der volle Erfolg des *HOLLRUNG*schen Verf. weniger von einer hohen Alkalität als vielmehr von dem ununterbrochenen Zustusse der Kalkmilch abhängig zu sein. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 876—79. August. [11/6.*] Biendorf. Vortrag auf der Generalvers. des Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie.)

FRANZ.

H. Burchartz, Der Einfluß von Chlorcalcium auf Portlandzement. Mit 20% Chlorcalciumzusatz versehene Zemente trieben mehr oder weniger stark; sie bestanden weder die Normenprobe, noch die beschleunigten Proben (Luft-, Darr-, Koch-, Dampfprobe u. die *GREESLY*sche Probe) auf Raumbeständigkeit. Das Lagern des mit CaCl_2 gemischten Zementes ist auf das Verhalten der Zemente bei den Raumbeständigkeitsprüfungen ohne Einfluß (vgl. Vf. S. 602). (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West **28**. 338—43. Abt. 2. [Baumaterialprüfung-].)

RÜHLE.

F. Giolitti und **F. Carnevali**, Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. V. Zementation mit stark komprimierten Gasen. Vgl. Gaz. chim. ital. **40**. I. 1; C. **1910**. I. 1463. Frühere Unterss. haben gezeigt, daß es sehr auf den Druck des zementierenden Gases ankommt, und daß speziell das Kohlenoxyd direkte

zementierende Wrkg. hat. Die Vff. arbeiten mit einem gewöhnlichen weichen Stahl von 0,14% C, 0,80% Mn, 0,10% Si + S + P, der in feingesiebte Holzkohle gebettet ist. Die Zementation geschieht in einem Druckapp., in dem sich ein Widerstandsofen (Porzellanrohr mit Nickelumwicklung) mit Thermoelement befindet. Das Kohlenoxyd bildet sich bei der innegehaltenen Temp. von 1100° sofort aus dem eingeleiteten Kohlendioxyd und dem Holzkohlepulver. Ein Druckregulator hinter dem Widerstandsofen sorgt für Aufrechterhaltung des gewünschten Druckes. Nach dem Herausnehmen und Schleifen der Probezylinder werden die Dicken der hypereutektischen, der eutektischen und der hypoeutektischen Schicht gemessen.

Verss. werden ausgeführt bei Atmosphärendruck u. bei 6, 9,5, sowie 15 Atmosphären Überdruck, wobei die Zementationsdauer zwischen 1 u. 7 Stdn. schwankt. Bei 9,5 Atmosphären steigt die totale Dicke der zementierten Schicht gegenüber dem Vers. bei gewöhnlichem Druck auf das Doppelte, wenn die Versuchsdauer je 2 Stdn. ist. Ist sie 7 Stdn. und der Überdruck 6 Atmosphären, so verhalten sich die Schichten wie 3:2. Bei 15 Atmosphären wird in 1 Stde. 1½-mal soviel geleistet, was die Dicke der Schicht anbetrifft, als in 2 Stdn. bei gewöhnlichem Druck. Selbst in 7 Stdn. wird bei gewöhnlichem Druck keine hypereutektische Schicht gebildet, bei 15 Atmosphären schon in 1 Stde. (Atti d. R. Accad. d. Scienze di Torino 45. 13/2. [Febr.] 11 Seiten. Turin. Lab. f. metallurg. u. metallograph. Chem. K. Polytechn.)
W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giolitti und F. Carnevali, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. VI. Zementation von Stahlsorten von hohem Kohlenstoffgehalt mit Gasen von atmosphärischem und vermindertem Druck.* Vgl. Gaz. chim. ital. 38. II. 309; C. 1908. II. 1545. Die Vff. arbeiten mit 2 Stahlsorten (A: 0,18% C, 0,35% Mn, 0,17% Si + S + P; B: 0,94% C, 0,90% Mn, 0,23% Si + S + P). Der eutektische Stahl B wird bei 800° durch Äthylene, Kohlenoxyd, Methan und Leuchtgas nur langsam und weit weniger zementiert als ein extra weicher Stahl. Stahl A und B werden bei 900° mit allen 4 Gasen behandelt (je 7 l in 5 Stdn.). Der Stahl A verhält sich, wie zu erwarten, der früher untersuchten Sorte ähnlich. Bei B macht sich, wenn man bei 900° arbeitet, die Diffusion der carburierenden Gase in der metallischen M. deutlich geltend: Die hypereutektische Schicht steigt, wenn die KW-stoffe Atmosphärendruck haben, bis auf 0,8 mm. Arbeitet man mit Kohlenoxyd oder einem an solchem reichen Leuchtgas, so überwiegt die Wrkg. der Diffusion des Gases weitaus über die Wrkg. der Diffusion des Kohlenstoffs, denn die Unterschiede zwischen beiden Stahlsorten verschwinden. Dasselbe gilt für 1000°.

Bei 1100° u. 3-stdg. Versuchsdauer verhalten sich die beiden Stahlsorten sehr verschieden: Stets ist die Dicke der in B entstandenen hypereutektischen Schicht erheblich größer als die Summe der drei Schichtdicken (hypoeutektisch, eutektisch und hypereutektisch) bei A. Mit CO bildet A nur eine hypoeutektische Schicht. — Die Vorbedingungen zum Abblättern des zu stark zementierten Stahles (liquazione, vgl. Gaz. chim. ital. 39. II. 386; C. 1910. I. 775) treten bei dem Stahl B, wenn er bei 1100° mit KW-stoffen behandelt wird, deutlich auf, wie Mikrophotogramme zeigen. Die Wrkg. von „Krystallkeimen“ auf die Zementation ist deutlich; als solche können Schlackenkörnchen oder Sulfidknötchen wirken; auch plötzliche Änderungen der Temp. oder des Gasdruckes können in ähnlicher Weise wirken. So zeigt ein Photogramm einen zweimaligen Wechsel von hypereutektischer und eutektischer Schicht, während eine andere Stelle desselben Zylinders nur eine einzige außen gelegene hypereutektische Schicht aufweist. Der öfters, aber nicht immer beobachtete Mindergehalt der äußersten Schicht an Kohlenstoff kann nicht auf einer „Umkehrung der Zementation“ (Wüst) beruhen.

Vielmehr zeigt er, daß es sich nicht um die Diffusion des in fester Lsg. be-

findlichen C handelt, sondern um Wrkg. einer Gasdiffusion. Die lokale Anhäufung von groben Zementitkrystallen führt die Brüchigkeit herbei. Erwärmt man vor dem Abschrecken (tempra) genügend lange, so lösen sich die Krystalle vollständig im γ -Eisen auf. An einem vor dem Abschrecken nicht genügend lange erwärmten Stück wird die leichte Brüchigkeit und ihre Ursache gezeigt. Die Schäden lassen sich durch eine besondere Art des Zementierens oder des nachherigen Abschreckens vermeiden; ersteres ist das sicherere. (Atti d. R. Accad. d. Science di Torino 45. 14 Seiten. 27/2. [Febr.] Turin. Lab. f. metallurg. u. metallograph. Chem. d. K. Polytechn.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giolitti und G. Tavanti, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. VII. Untersuchungen über einen Zementierungsprozeß, der auf der spezifischen Wirkung von Kohlenoxyd beruht.* Wie der Zementit, so kann auch der primäre Ferrit plötzliche Konzentrationsänderungen zeigen, die zu starker Brüchigkeit Anlaß geben (liquazione). Ein typischer Fall, Bruch einer Achse aus weichem, zementiertem und gehärtetem Stahl, wird an der Hand zahlreicher Abbildungen ausführlich diskutiert: Der Bruch findet genau auf der Linie statt, die die scharfe Grenze zwischen höherem und tieferem C-Gehalt bildet (Ferrit-Perlitgrenze). Diese scharfe Grenze ist eine Folge der unzureichenden Abkühlung nach der Zementierung. Man muß rapide abkühlen, um die bei der Zementierung erreichte gleichförmige Verteilung des Kohlenstoffs zu bewahren, und, wenn nötig, nochmals zu einer passenden Temp. erwärmen und ein zweites Mal abschrecken. Wo das nicht möglich ist, muß der Zementierungsprozeß so geführt werden, daß jene plötzlichen Strukturänderungen nicht auftreten können. Das erreicht man am besten, wenn man mit direkt wirkenden Gasen, speziell mit Kohlenoxyd zementiert, und zwar bei 1000—1100°, und einem langsamen Gastrom. Unter Umständen kann man dem CO etwas KW-stoff begeben oder ihn in Ggw. von Holzkohle wirken lassen.

Die Vff. gehen nur auf die im Laboratorium gemachten Verss. ein, nicht auf die im großen Stil gemachten, deren Ergebnisse zurzeit patentiert werden. Zwei gleiche kleine Zylinder aus Stahl (0,14% C, 0,80% Mn, 0,10% S + P + Si) werden, von granulierter Holzkohle umgeben, in einem Porzellanrohr erhitzt, das sich in einem Heraeusofen befindet. Durch den Ofen streicht CO₂; ein besonderer Vers. zeigt, daß die durchstrichene Kohleschicht genügt, um CO zu erzeugen. Zwei instruktive Mikrophotogramme zeigen, wie abrupt die Übergänge zwischen den verschiedenen Schichten sind, wenn man mit Äthylen zementiert, und wie allmählich sie sind — fast stets unter Fortfall der hypereutektischen Schicht —, wenn man CO verwendet.

Eine hypereutektische Schicht bildet sich nur, wenn die Zementation sehr lange dauert (1000°, 36 Stdn., 1 l in 40 Minuten; 1100°, 12 Stdn.). Die Dicke der im ganzen zementierten Schichten und die Kürze der dazu nötigen Zeit zeigen, daß der von den Vff. vorgeschlagene Prozeß den in der Technik benutzten mindestens gleichwertig ist. Man kann bis 5 mm tiefe Zementation erreichen, ohne daß der C-Gehalt irgendwo 0,9% übersteigt. Für viele Zwecke günstig ist es, daß die hypoeutektische Schicht stets relativ dick ist, dicker als bei anderen Verf.; sie macht die Hälfte bis zwei Drittel der Gesamtschicht aus. Benutzt man feines Holzkohlepulver statt granulierter Kohle, so werden die Resultate nicht besser; dadurch wird bewiesen, daß das Gas carburiert, nicht die feste Kohle. Die Hauptsache ist, daß das Gas leicht an die Stahlstücke kann (nicht zu dichte Verpackung in Kohle, horizontale Lage des Ofens). Packt man die kleinen Stahlzylinder nur in ihrem unteren Teile in Kohlekörner ein, so wirkt das CO noch ca. 1 cm über der Kohlegrenze genau so ein wie da, wo der Zylinder ganz von Kohle umgeben

war. Auch in den noch weiter entfernt liegenden Partien ist die Wrkg. des CO nicht sehr stark vermindert.

Ein zementierter Zylinder mit 1,4 mm dicker hypereutektischer Schicht wird ohne Kohle im langsamen CO-Strom 7 Stdn. auf 1000° erwärmt, wobei die hypereutektische Schicht ganz verschwindet, die beiden anderen so stark wachsen, daß die Gesamttiefe der Zementation 6 mm beträgt statt 4. Bei einem zweiten Vers. verschwindet bei einem zweiten 8stündigen Erhitzen auf 1000° im CO-Strom auch die eutektische Schicht, so daß nur eine 8,5 mm dicke hypoeutektische bleibt. Das CO ist also ein vorzügliches „Vehikel“ für den Kohlenstoff, zum Ausgleich der verschiedenen Konzentration. Behandelt man C-armen Stahl mit CO, so übersteigt der Zuwachs an C in den äußersten Schichten selbst nach 15 Stdn. noch nicht 0,15%.

Durch die gesamte Arbeit zieht sich eine Polemik gegen PORTEVIN u. BERJOT (Rev. de Mét. 7. 1910). Die Behandlung, die die Vf. vorschlagen, hat, wie die Vf. kurz zusammenfassen, folgende Vorteile: Größere Durchdringungsgeschwindigkeit des C; größere Gleichförmigkeit des C-Gehaltes; die Möglichkeit, die Konzentration des C nach Wunsch zu regulieren; die Möglichkeit, die passenden Versuchsbedingungen vorher sicher zu regulieren; kontinuierlicher Gebrauch der Zementierungsmaterialien; die Sicherheit, kein unerwünschtes, fremdes Element dem Stahl zuzuführen; die Oberfläche der Stahlstücke bleibt blank, die Änderungen der Dimensionen minimal (kleiner als 0,03 mm auf 150 mm Länge); man vermeidet die unbequemen „Zementierungskassetten“. (Atti d. R. Accad. d. Science di Torino 45. 27 Seiten. 17/4. [März.] Turin. Lab. f. metallurg. u. metallograph. Chem. K. Polytechnikum.) W. A. ROTHE-Greifswald.

E. Heyn und O. Bauer, *Über den Einfluß der Wärmebehandlung von Bronze auf die Härte*. Zwei Bronzen von annähernd gleicher chemischer Zus. (Sn 6,52 u. 7,03%, Cu 93,07 und 92,77%) zeigten verschiedene Härte. Mittels Gefügeunters. konnte festgestellt werden, daß diese Verschiedenheit in der verschiedenen Wärmebehandlung der Proben zu suchen ist, derart, daß die härtere Probe innerhalb des zwischen Beginn und Ende der Erstarrung (1030—850°) liegenden Wärmegradbereiches eine raschere, die weichere Probe eine langsamere Abkühlung durchgemacht hatte. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 344—48. Abt. 4. [Metallographie.]) RÜHLE.

Th. Aunsberg, *Die Milchzuckerbereitung aus Molke*. Nähere Angaben über das Verf. der Darst. des Milchzuckers und der Raffinierung des danach erhaltenen Rohzuckers. (Chem.-Ztg. 34. 885. 20/8.) RÜHLE.

K. Andrlik, *Über den Saturationseffekt und seine Ermittlung*. (Vgl. CLAASSEN, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 385; C. 1909. I. 2033.) Die übliche Berechnung des Saturationseffektes aus den Reinheiten gibt deshalb keine richtigen Werte, weil bei der Scheidung und Saturation ein Rückgang der Polarisation eintritt, der für die Beurteilung des Effektes bekannt sein mußte. Durch die Analyse des Diffusions- und Dicksaftes erhält man nur Aufschluß über den Saturationseffekt gegenüber einzelnen Gruppen von Nichtzuckern, nicht über den Gesamteffekt. Was zunächst die Asche betrifft, so kann nur die kohlenstofffreie Asche in Rechnung gesetzt werden; denn die Entfernung von Asche bei der Saturation ist tatsächlich größer, als aus dem Vergleich der kohlenstoffreichen Aschen sich ergibt, da die Asche des Dicksaftes wesentlich mehr CO₂ enthält als die des Diffusionsaftes. Eine allgemeine Gültigkeit kommt dem Saturationseffekt bei den anorganischen Bestandteilen nicht zu, da die Menge der fällbaren Aschenanteile (Mg, P₂O₅, Al, Fe)

in der Rübe nicht konstant ist. Der Kalk wird unter normalen Verhältnissen und bei dauernder Alkalität durch die Saturation bis auf Spuren entfernt; er kann aber unter abnormalen Umständen eine Steigerung des Aschengehaltes veranlassen. Ähnliches gilt auch für die organischen Nichtzucker, so daß der Saturationseffekt allgemein von der Zus. der Rübe abhängt und mit dieser sich ändert. Als drittes, für die Praxis am besten geeignetes Verf. kommt die Best. des Gewichtes und der Zus. des Schlammes in Betracht; für dieses ist eine Wägung des CO_2 nach der Absorption in Lauge u. das Trocknen des Schlammes bei 125° in einer CO_2 -Atmosphäre zu empfehlen. — Ein mechanisches Ausfällen von Substanzen bei der Saturation dürfte nur in sehr geringem Maße stattfinden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 639—58. August. [4/5.*] Prag. Vortrag im Verein der Zuckerindustrie.)

FRANZ.

H. C. Prinsen Geerligs und **L. G. Langguth Steuerwald**, *Der unbekannte organische Nichtzucker in Rohrzuckermelasse*. Wurde eine Lsg. von Saccharose mit Oxalsäure invertiert und das resultierende Prod. unter Zusatz von K-Acetat oder von K-Citrat + K-Sulfat längere Zeit auf 90 — 100° erwärmt, so erfolgte eine nicht unbeträchtliche Zers. des Invertzuckers, die sich hauptsächlich im Entweichen von Gas und in einem Rückgang des Reduktionsvermögens der Lsg. äußerte. Eine genauere, durch Behandlung der Prodd. mit Bleiacetat und Best. des Reduktionsvermögens vor und nach dieser Behandlung ausgeführte Unters. ergab, daß sich unter den durch Erwärmen von Invertzucker mit Salzsgg. gebildeten Zersetzungsprodd. Stoffe befinden, die durch Bleiacetat niedergeschlagen werden und reduzierende Eigenschaften besitzen; doch ist das Reduktionsvermögen dieser Zersetzungsprodd. geringer als das des Invertzuckers selbst. Die Unterss. führen mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem Schluß, daß die bei der Analyse von Rohrzucker stets in Form eines Defizits an der Gesamtanalyse angetroffenen, bisher unbekannt organischen Nichtzuckerstoffe durch partielle Zers. der Glucose des Saftes während der Fabrikation entstanden sind. Bestst. des Reduktionsvermögens verschiedener Rohrzuckermelassen vor und nach Klärung mit Bleiacetat, durch welches Reagens Invertzucker bekanntlich auch in Ggw. von Salzen nicht gefällt wird, und andere Verss., besonders Gärverss., bestätigten diese Auffassung. Man muß annehmen, daß unter den in den Rohrzuckerfabriken obwaltenden Bedingungen ein Teil des Invertzuckers zers. wird, und daß die Zersetzungsprodd. zum Teil gasförmig entweichen, zum Teil in den Säften zurückbleiben. Die zurückbleibenden Prodd. sind optisch nur wenig aktiv, dunkelbraun bis schwarz gefärbt, besitzen ein unstabiles u. verhältnismäßig geringes Reduktionsvermögen und unterliegen einer stets weiter fortschreitenden Zers. Ein Teil dieser Prodd. wird nach vollständiger Vergärung im Gärungsrückstand wieder aufgefunden. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1910. 319—37. Sep. v. Vff.)

HENLE.

A. Anlard, *Über die bei Anwendung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid erhaltenen Resultate*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 26. 1175; C. 1910. I. 209.) Der Vf. schildert die Anwendung von fl. SO_2 einerseits, von Hydrosulfiten andererseits in der *Zuckerfabrikation* und hebt die Vorzüge der ersteren, besonders in Form der Sulficarbonatation, gegenüber der der letzteren hervor. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 27. 1066—69. Mai.)

BLOCH.

P. de Sornay, *Über die Wirkung von schwefliger Säure auf die Farbstoffe des Zuckerrohres*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 27. 676; C. 1910. I. 1078.) Auf mehrere Einwendungen hin wiederholt der Vf., daß für die Kontrolle der Acidität der Säfte die alkalimetrische Methode genügen, aber nicht die jodometrische ersetzen kann, wenn man die Menge des in die Säfte als SO_2 eingeführten

Schwefels bestimmen will. Die Oxydation der SO_2 während der Schwefelung bei 90° ist wahrscheinlich nur auf diese Temp. zurückzuführen. Die Farbstoffe fallen nicht ins Gewicht, und sie können die verhältnismäßig beträchtliche Oxydation der SO_2 nicht bewirken. Die SO_2 entfärbt als solche, ohne sich in H_2SO_4 zu verwandeln. (Bull. des l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 1078—81. Mai. Stat. agronom. Ile Maurice.) BLOCH.

B. Bysow, *Zur Theorie der Kaltvulkanisation*. Der Vf. suchte festzustellen, welchen Einfluß die Konzentration des Chlorschwefels im Bad und die Dauer der Vulkanisation auf den Gehalt des Endprod. an gebundenem Schwefel ausüben. Er gab in je 100 ccm von Lsgg. von 0,6—3,6 g S_2Cl_2 in 100 ccm Bzn. ca. 0,5 g schwere Platten Parakautschuk von gleicher Dicke und gleicher Oberfläche, spülte nach einer gewissen Zeit mit Benzin dann mit Aceton ab, extrahierte 12 Stdn. lang mit Aceton, bestimmte dann direkt den S-Gehalt der Proben und bezog ihn auf das ursprüngliche Gewicht. Bei diesen Konzentrationen ist das Gleichgewicht nach einer Stunde noch nicht eingetreten. Bei Lsgg. von 0,1 g S_2Cl_2 in 100 ccm Bzn. ist das Gleichgewicht nach einer Stunde, bei Lsgg. von 0,2 g S_2Cl_2 in 100 ccm Bzn. nach 2 Stdn. eingetreten etc. — Die dann mit Lsgg. von 0,0125 bis 0,1 g in 100 ccm Bzn. durchgeführten Verss. bezüglich der Abhängigkeit der Schwefelbindung von der Konzentration (nach 2-stünd. Einw.) zeigten, daß die S-Werte mit den von der Adsorptionsgleichung geforderten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, und daß das Gleichgewicht sich unabhängig von den absoluten Mengen einstellt. — Der Chlorschwefel wird als solcher adsorbiert, die Gehalte an Cl entsprechen den S-Gehalten. Daraus erklären sich die chemischen Verbh. von C. O. WEBER.

Eine Vulkanisation durch Lsgg. von Schwefel allein könnte nur dann zustande kommen, wenn durch den S die Oberflächenspannung erniedrigt würde. Bei Bzl. wird sie jedoch durch S erhöht, durch S_2Cl_2 erniedrigt. Daher muß S_2Cl_2 adsorbiert werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 281—83. Mai. [15—28/3.]; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 638—46. St. Petersburg.) BLOCH.

Wolfgang Ostwald, *Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks. II. Weitere Bemerkungen zur Theorie der Kaltvulkanisation*. (I. Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 136; C. 1910. I. 2091.) Die Befunde BYSOWS (vgl. vorsteh. Ref.) stützen die Anwendbarkeit der Adsorptionsformel auf die Kaltvulkanisation, während davon abweichend HINRICHSSEN und KINDSCHER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 202; C. 1910. I. 2091) ein konstant zusammengesetztes, reproduzierbares und auch stöchiometrisch deutbares Prod. erhielten und nicht die für die Adsorptionsgleichung wichtige Konzentrationsfunktion wieder fanden. Der Vf. sucht diesen Widerspruch in den Resultaten aufzuklären. Bysow tauchte Kautschukstückchen in Chlorschwefellsg., HINRICHSSEN u. KINDSCHER benutzten eine kompliziertere indirekte Methode u. eine Kautschuklösung. Letztere arbeiteten mit verhältnismäßig stark konz. Lsgg. (1,237—2,362% S_2Cl_2), Bysow mit sehr verd. (0,0125—0,1%). Die Verss. von HINRICHSSEN und KINDSCHER fallen in das Konzentrationsgebiet, in welchem sich die Adsorptionskurve bereits asymptotisch einer Geraden und Parallelen zur Abszisse nähert. Dagegen fallen die Verss. von Bysow in den Bereich der großen Verdünnungen, bei welchen die charakteristischen quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption am deutlichsten zutage treten. Dieses Gebiet eignet sich besonders gut für Adsorptionsmessungen, weil das Adsorptionsgleichgewicht sich viel schneller einstellt als in konz. Lsgg. — Die Widersprüche zwischen diesen beiden Resultaten sind nur scheinbar, beide sprechen durchaus im Sinne der Adsorptionstheorie der Schwefelaufnahme des vulkanisierenden Kautschuks. — Schließlich

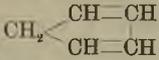
wendet sich der Vf. gegen REYCHLER (Journ. de Chim. physique 8. 3; C. 1910. I. 1562), bei dessen Verss. der Aufnahme von schwefliger S. durch *Kautschuk* die adsorbierte Menge durchaus nicht proportional der Konzentration ist, sondern bei steigender Konzentration regelmäßig kleiner wird. Das ist gerade das Charakteristikum der Adsorptionsercheinungen gegenüber den Auflösungsvorgängen gemäß dem HENRYschen Verteilungsgesetz. Auch die Aufnahme von SO_2 durch Wolle läßt in ausgesprochen deutlicher Weise die Konzentrationsfunktion der Adsorption wiedererkennen. — Der Ausdruck „Quellung“ statt „kolloide Lösung“ ist unnötig. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 45—49. Juli. [21/5.]) BLOCH.

Henry A. Gardner, *Der Einfluß krystallinischer Pigmente auf die Erhaltung von Holz*. Die Widerstandsfähigkeit von Holz ist wesentlich abhängig von seinem Feuchtigkeitsgehalt; sie ist am größten, wenn überschüssige Feuchtigkeit entfernt, das Holz vielmehr gerade damit gesättigt ist. Dann ist auch die Haltbarkeit eines Farbenüberzuges zum weiteren Schutze des Holzes gewährleistet. Die Wrkg. gewisser krystallinischer Pigmente, die wie Quarz und BaSO_4 die Poren des Holzes ausfüllen, in bezug auf die Steigerung des Schutzes, den ein Farbenüberzug Holz gewährt, ist praktisch und durch Verss. erprobt worden, und es werden von den Farbenfabrikanten zu diesem Zwecke solche Pigmente in geringem Prozentsatze verwendet. Zum Grundieren werden deshalb auch oft solche Farben, die, wie Ocker, bereits einen gewissen Gehalt an krystallinischen Pigmenten (hier Quarz u. Silicate) besitzen, benutzt; noch besser ist es allerdings, das Grundieren mit einer Farbe vorzunehmen, die einen Zusatz reiner krystallinischer Pigmente erhalten hat. Abbildungen von Mikrophographien von Verss. an Ahornholz zeigen die Richtigkeit dieses Verfs. Zu sehr harten Hölzern, die einen größeren Gehalt an harzigen, das Eindringen der Farbe in die Poren verhindernden Stoffen enthalten, werden gewöhnlich mit Terpentin oder anderen flüchtigen Lösungsmitteln versetzte Farben verwendet, wodurch ein Eindringen der Farbe in die Poren ermöglicht und deren Vermischung mit den Harzsubstanzen herbeigeführt wird. Neuerdings ist das Terpentin durch Bzl., Xylol und Toluol mit gutem Erfolge ersetzt worden. Ein kleiner mikrophographischer Handapp. zur Prüfung von Farbüberzügen auf Beschaffenheit und Haltbarkeit, der sich gut bewährt hat, wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Journ. Franklin Inst. 170. 117—23. August.) RÜHLE.

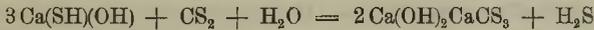
Andrew Short, *Die Herstellung von Koks*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Koksdarstellung und Übersicht über die zurzeit in dieser Industrie gebräuchlichen technischen Verf. und Einrichtungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 921—28. 15/8. [17/3.*]) RÜHLE.

Raymond Ross und Joseph Race, *Über die Extraktion von Schwefelverbindungen aus Leuchtgas*. Eine Methode der Kontrolle der Oxydreinigung durch jodometrische Titration des S-Gehalts des Gases gab weder konstante, noch unter sich übereinstimmende Werte. Carburiertes Wassergas enthielt mehr auf die Jodlsg. einwirkende Gase als Leuchtgas. Um diese Resultate aufzuklären, untersuchten die Vf. verschiedene im Gase vorkommenden Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Jodlösung. Reines Äthylen reagiert praktisch nicht mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg.; mit starker Jodlsg. (in KJ) wird es allmählich absorbiert unter B. von Äthylenjodid; die vollständige Absorption dauert indes Wochen lang. — Acetylen ist nach 15 Min. dauerndem Schütteln von $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. nicht beträchtlich absorbiert, nach 12 Stdn. sind nur 0,08 Vol.-% absorbiert, berechnet nach Acetylenjodid. — Benzol, Schwefelkohlenstoff u. Thiophen reagieren weder mit $\frac{1}{10}$ -n., noch mit $\frac{1}{100}$ -n.

Jodlsg. — Mercaptane reagieren quantitativ, aber sie sind wegen des geringen Gesamt-S-Gehalts als nicht anwesend zu betrachten. — Aus Verss., teilweise gereinigtes Gas durch Bromwasser bis zur Entfärbung zu leiten, ergab sich bei der Fraktionierung das wahrscheinliche *Vorhandensein von Cyclopentadien* (Formel nebstehend) *im Leuchtgas* (F. des Transdibromids gefunden zu 45—46°).



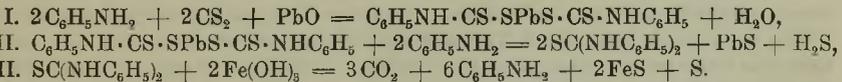
Die Kalkreinigung ist unregelmäßig in ihrer Wrkg., abhängig von der Zus. des Gases und seinem Feuchtigkeitsgehalt. Wird trockener H_2S bei 40° durch gefälltes Kalkhydrat, welches in 4 Tln. Wasser suspendiert ist, bis zur Gewichtskonstanz geleitet, so findet sich $\text{Ca}(\text{SH})(\text{OH})$ in der Lsg. Wird dann CS_2 in das Gemisch geleitet, so werden 24,4% des ursprünglichen Kalkhydrats aufgenommen. Die Rk. verläuft wohl nach:



unter B. eines basischen *Thiocarbonats*. — Wird CO_2 drei Tage lang durch Kalkhydrat geleitet, welches 12% Wasser enthält, das mit H_2S behandelt war (bis zu 14% S), oder wird CO_2 durch eine Lsg. von $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$ geleitet, so wird der S-Gehalt konstant auf 6,9% reduziert. Wahrscheinlich bildet sich eine beständige Schwefelverb., vielleicht ein substituiertes *Bicarbonat* $\text{Ca}(\text{SH})(\text{HCO}_3)$. — Leitet man H_2S über trockenes, gefälltes Calciumcarbonat, so enthält dieses nach 6 Stdn. 1% Schwefel. Diese reversible Wrkg. ist für die praktische Rk. von CO_2 auf Sulfide nicht ohne Belang. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 604—8. 31/5. [1/4.*] Manchester.)

BLOCH.

Max Mayer und A. Fehlmann, *Beiträge zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas*. Die Vff. zeigen, daß sich die Reinigung unter gleichzeitiger Anwendung von Metalloxyden und Aminen durchführen läßt, wobei zuerst alkyldithiocarbaminsaure Salze u. sekundär daraus Thioharnstoffe gebildet werden. Die Umsetzung von Aminen und CS_2 zu *Thioharnstoffen* kann durch Metalloxyde, bezw. Superoxyde außerordentlich beschleunigt werden. Als Oxyde kamen zur Verwendung: Gelbes HgO , PbO_2 , Mennige, Braunstein, PbO , Raseneisenerz u. CuO ; sie sind nach ihrem Wirkungsgrad geordnet. Von wesentlichem Einfluß sind die äußere Beschaffenheit der Oxyde und die Temp. Die Oxyde gehen bei der Rk. in Sulfide über. — Bei einer Versuchsreihe mit Raseneisenerz, welches mit Xylidin getränkt war, betrug die in 100 l Gas verbleibende Schwefelmenge etwa 15—20 mg, und der vom Gesamtschwefel absorbierte Teil beträgt je nach dessen ursprünglicher Größe etwa 80%. — Als Zwischenverb. bilden sich bei der Rk. Metallsalze der Phenylthiocarbaminsäuren, welche schwierig isolierbar sind, da sie in überschüssigem Anilin mehr oder weniger l. sind, und mit demselben unter B. von Thioharnstoffen, Abspaltung von H_2S und Metallsulfid weiter reagieren. Die Rk. verläuft also nicht über die Stufe der Thiuramdisulfide, wie mit H_2O_2 , sondern nach I. und II.



Der Schwefel des technisch wertlosen Thiocarbamilids ist relativ leicht durch O ersetzbar. Erhitzt man das Thiocarbamilid mit Eisenoxydhydrat, so bilden sich nach III. Metallsulfid und CO_2 und 70—80% des verwendeten Anilins werden regeneriert. Infolge von Nebenrkk. bilden sich auch H_2S und etwas NH_3 .

Über den experimentellen Teil vgl. das Original. — *Phenylthiocarbaminsaures Blei*; zu 10 g PbO_2 u. 100 g Anilin wurde CS_2 zugetropft, so daß die Temp.

25° nicht überstieg; gelb; zers. sich beim Erhitzen in Phenylsenföl, H_2S u. $PbCl_2$; versetzt man diese Lsg. mit H_2SO_4 und A., so entsteht ein flockiger Nd., der nicht Bleisulfat ist, sondern eine organische Bleiverb., welche beim Erwärmen schm. u. sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt (*Bleisulfat* ist ll. in kochend h. konz. *Kochsalz*sg.). — *Cu-Salz*; hellgelb. — *Ag-Salz*; weißgrüner Nd. — *Hg-Salz*; aus $Hg(CN)_2$. gel. in A., mit CS_2 und Anilin bei -10° ; kanariengelb. — *Fe-Salz*; ll. in über-schüssigem Anilin. Die quantitative *Best. des Schwefels im Leuchtgas* nach DREH-SCHMIDT gibt nur dann richtige Werte, wenn man die erste Vorlage des Ver-brennungsapp. gut kühlt.

Die technische Durchführbarkeit dieser Reinigungsmethode ist im wesentlichen eine Kostenfrage. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 523—28. 4/6. 553—60. 11/6. 577 bis 582. 18/6. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

W. von Oechelhaeuser, *Weitere Mitteilungen über das Dessauer Ballongas*. Die Zers. des als Rohmaterial benutzten, gereinigten gewöhnlichen Steinkohlengases gelingt in den alten Öfen der Gasanstalten mit horizontalen Retorten mindestens ebenso gut oder noch besser, wie in den neueren Vertikalöfen. Es erklärt sich dies damit, daß bei den ersteren die Hitze in den Retorten ihrer ganzen Länge nach gleichmäßig hochgehalten werden kann. Die Höhe der Temp., mindestens 1200° , u. möglichst ausgedehnte Erhitzungsflächen sind in erster Linie maßgebend für die Erzeugung eines leichten Gases. Das Dessauer Ballongas, in dem Bzl., u. alle die Ballonhülle angreifenden schweren KW-stoffe u. Verunreinigungen fehlen, besteht aus 5,1 Volumenprozent N_2 , 7,3% CO , 5—7% Methan, 80,7—84,1% H_2 . Seine D. ist 0,225—0,3, sein Auftrieb für 1000 cbm beträgt 1000—900 kg. Es folgen noch einige praktische Winke für die Herst. des Ballongases in der Vertikal- und in der Horizontalretorte und für die Reinigung des Gases. (Journ. f. Gasbeleuch-tung **53**. 693—97. 23/7. Dessau.) LEIMBACH.

F. H. Gunsolus, *Explosivstoffe*. Kurze zusammenfassende Besprechung der Entw. der Darst. von Sprengstoffen, der Anforderungen, die zurzeit an solche gestellt werden, sowie der Art ihrer Wirksamkeit, Prüfung u. Verwendung. (Journ. Franklin Inst. **170**. 124—31. August.) RÜHLE.

Anton Dolleczek, *Salzscheibepulver*. Ausführliche Angaben über Zusammen-setzung, Zusätze, technische Herst. etc. möglichst langsam abbrennender Zünder-mischungen für Shrapnels. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 245 bis 248. 1/7. 273—78. 15/7. Stein. Pulverfabrik.) HÖHN.

J. Gordon Parker, *Die Grundlagen des Gerbens*. Die beim Gerben gehand-habten Verff. und Vorgänge, angefangen bei der Behandlung der frischen Haut bis zur Fertigstellung des fertigen Leders, werden eingehend besprochen unter beson-derer Berücksichtigung der geschichtlichen Entw. der Gerberei. Durch Einführung neuer, ausländischer Gerbmateriale, durch den Übergang zum maschinellen Bet-riebe, am meisten aber durch Verwendung von Gervextrakten ist das alte unvoll-kommene Gerbverf. schrittweise zu dem heutigen, vervollkommenen, im Großbetriebe ausgeübten Verf. umgestaltet worden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 912—17. 15/8. [2/5.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8a. Nr. 225282 vom 20/12. 1907. [31/8. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203745 vom 2/3. 1907.)

Paul Kraus, Tübingen, und **Max Petzold**, Zittau i/S., *Verfahren zum Entlaugen der zum Zwecke des Mercerisierens mit Natronlauge getränkten Gewebe mittels Dampf*. Um eine unmittelbare Einw. von Dampf u. Luft auf die feinen Härchen der Gewebeoberfläche zu verhindern, werden die Gewebe, bevor sie der Einw. des Dampfes und der Preßwalzen ausgesetzt werden, mit laugehaltigem W. benetzt.

Kl. 8m. Nr. 225314 vom 7/8. 1908. [7/9. 1910].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Fixieren von Schwefelfarbstoffen beim Färben und Drucken*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelfarbstoffe aus ihren Lsgg. mit tierischen Kolloiden auf der Faser ausgefällt und fixiert werden. Solche Fällungskolloide sind z. B. Leim, Albumin, Casein usw. Die Fällungskolloide können in der Weise verwendet werden, daß sie der Farbe zugesetzt werden und in geeigneter Art auf der Faser die Ausfällung und Fixierung des Farbstoffs bewirkt wird, oder daß die Faser mit dem Kolloid imprägniert u. dann nach Fixierung des Kolloids mit Schwefelfarben ausgefärbt oder bedruckt wird.

Kl. 12i. Nr. 225196 vom 25/5. 1907. [7/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 219829 vom 16/12. 1906; C. 1910. I. 1074.)

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Nitrosen verschiedener Grädigkeit liefernden, bezw. verarbeitenden Abteilungen der GLOVER- u. GAY-LUSSAC-Apparate derart angeordnet sind, daß die zur Berieselung der beiden Systeme von GLOVER- und GAY-LUSSAC-Räumen dienenden SS., bezw. Nitrosen verschiedener Grädigkeit im System selbst gebildet werden. Zweckmäßig wird die Speisung der miteinander verbundenen Turmsysteme durch Aufgabe 60-grädiger S., bezw. Gloversäure eingeleitet.

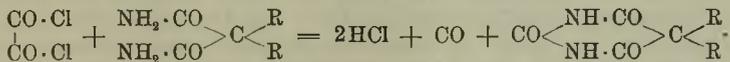
Kl. 12i. Nr. 225197 vom 18/6. 1908. [6/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 219829 vom 16/12. 1906; C. 1910. I. 1074.)

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die in den beiden GAY-LUSSAC-Systemen erhaltenen Nitrosen gemeinsam in ein u. demselben GLOVER-System denitriert werden, und das mit schwacher S. zu berieselnde GAY-LUSSAC-System mit Kammersäure gespeist wird.

Kl. 12p. Nr. 225457 vom 10/6. 1909. [6/9. 1910].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Dialkylmalonamide erhält man etwa 78–80% der theoretischen Ausbeute an Dialkylbarbitursäuren. Die Rk. vollzieht sich unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlenoxyd im Sinne der Gleichung:



Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Diäthylbarbitursäure aus Diäthylmalonamid durch Erhitzen mit Oxalylchlorid auf dem Wasserbade.

Kl. 12 q. Nr. 225245 vom 24/4. 1908. [31/8. 1910].

Chemikalienwerk Griesheim, G. m. b. H., Griesheim a/M., Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Nitro-, bezw. Azoxybenzol, gegebenenfalls in Ggw. eines organischen Lösungsmittels, mit Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen, wie Sägemehl, u. Alkalien mit oder ohne Druck erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Azoxybenzol und von Azobenzol aus Nitrobenzol. Die Ausbeute beträgt über 90% der Theorie.

Kl. 18 b. Nr. 225333 vom 15/7. 1909. [6/9. 1910].

Gaston Barbanson und Max Lepersonne, Brüssel, Verfahren zum Raffinieren von Eisen und Stahl mittels Kohlenstaubfeuerung im Herdofen. Es wird dafür Sorge getragen, daß eine möglichst kurze Flamme entsteht, die möglichst unmittelbar auf das zu erheizende Bad oder dergleichen gerichtet wird. Dies wird dadurch erreicht, daß die Heizdüsen in möglichster Nähe des Bades angebracht werden; vorteilhaft beträgt diese Entfernung etwa 1 m. Ferner ist es vorteilhaft, die Luft nur schwach erwärmt zur Anwendung zu bringen, da hierdurch eine frühzeitige Verbrennung der Kohle und damit eine unerwünschte Vergrößerung des Volumens der Flamme vermieden wird.

Kl. 21 f. Nr. 225346 vom 3/8. 1909. [6/9. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallfadenglühlampen mit dünnen, federnden Haltern. Die dünnen Traghalter werden beim Aufwickeln des Metalldrahtes entlastet.

Kl. 22 a. Nr. 225319 vom 22/8. 1908. [31/8. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222405 vom 10/5. 1908; C. 1910. II. 49.)

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen. Verwendet man im Verf. des Hauptpatents zur Kombination mit 1-*o,m*-Dichlor-*p*-sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an Stelle der Diazobenzolsulfosäuren β -Diazonaphthalinsulfosäuren, so gelangt man zu gelben Farbstoffen, die, unter sich wenig abweichend, ungebeizte Wolle in der Nuance von Azogelb färben. Die Farbstoffe eignen sich zufolge ihres sehr guten Egalisierungsvermögens und ihrer außergewöhnlich hohen Lichtechtheit ebensowohl zur Wollfärberei als zur Darst. von Lackfarben.

Kl. 22 b. Nr. 225232 vom 10/6. 1908. [31/8. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung der als Küpenfarbstoffe verwendbaren Benzoylaminoanthrachinonderivate. Es hat sich herausgestellt, daß die Eigenschaft, sich nach der Küpenfärbemethode auffärben zu lassen, nicht nur dem 1,5- und dem 1,8-Dibenzoyldiaminoanthrachinon (vgl. Pat. 213473; C. 1909. II. 1391), sondern der ganzen Gruppe der Benzoylaminoanthrachinonderivate sowie den im Benzoylrest substituierten Benzoylaminoanthrachinonderivaten ganz generell zukommt und daß man bei Benutzung dieser Körper sozusagen die ganze Farbenskala des Spektrums erzeugen kann. Die Prodd. eignen sich ferner auch sehr gut als Körperfarben für die Lackfabrikation, zum Färben von Kunstseide und dergleichen. Die Darst. der Prodd. erfolgt in der Weise, daß man die betreffenden *Aminoanthrachinone*, bezw. ihre Derivate mit Benzoylierungsmitteln behandelt. An Stelle von Benzoylchlorid, bezw. seinen Ersatzmitteln kann man auch dessen Derivate verwenden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Benzoyl-1-aminoanthrachinon, von *p*-Nitrobenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon und der Benzoylverb. von 1,4-Aminoxyanthrachinon u. von *p*-Diaminoanthrachinon;

ferner sind in einer Tabelle für eine große Zahl von Benzoylverb. die Farbe der Lsgg. in Pyridin u. in konz. Schwefelsäure, die Farbe der Küpe u. die Färbungen auf Baumwolle angegeben. Ausgenommen vom Patentschutz ist die Darst. des Di-benzoyl-1,5- und -1,8-diaminoanthrachinons und der benzoilylierten Aminoalzarine.

Kl. 22e. Nr. 225132 vom 26/2. 1907. [7/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191097 vom 18/10. 1906; C. 1907. II. 2095.)

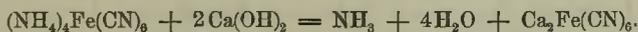
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß sich auch der unter dem Namen „Thioindigorot“ bekannte Farbstoff (dargestellt z. B. gemäß dem Verf. der französischen Patentschrift 362 876) durch Behandlung mit Brom unter gewissen Bedingungen in neue wertvolle Farbstoffe überführen läßt, welche verglichen mit Thioindigorot, erheblich gesteigerte Affinität zur Baumwollfaser u. bessere Waschechtheit aufweisen. Der durch Einw. von Brom erhaltene Farbstoff bildet ein grauviolettes Krystallpulver, welches beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln eine hellgelbe Küpe liefert, aus welcher Baumwolle in lebhaften bordeauxroten Tönen angefärbt wird. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit bläulichgrüner Farbe; auf Zusatz von W. erfolgt Ausscheidung von rotvioletten Flocken.

Kl. 22e. Nr. 225227 vom 2/8. 1908. [31/8. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Bromieren von Indigo. Das Verf. besteht darin, daß man das Halogen auf den Indigo in einer Lsg. oder Suspension von *Chlorsulfonsäure* einwirken läßt. Die Rk. geht unter Verwendung des genannten Lösungsmittels rascher vor sich als bei Anwendung anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel, was wohl in erster Linie auf die gute Löslichkeit sowohl des Broms, als auch des Indigos und der bromierten Prodd. in Chlorsulfonsäure zurückzuführen ist. Vermeidet man bei dem Verf. zu starke Erwärmung, so tritt kaum oder gar keine Sulfurierung des Indigos ein.

Kl. 26a. Nr. 225461 vom 9/2. 1909. [5/9. 1910].

Karl Burkheiser, Hamburg, Verfahren zur Gewinnung des Cyans und des Ammoniak als festes Salz aus Kohlendestillationsgasen mit unmittelbarer Auswaschung des letzteren mittels Säuren oder saurer Laugen. Es wird das aus der üblichen Cyanwaschung mit Eisensalzen abfließende Ferrocyanammonium mit einem Überschuß von Eisenoxydulsulfat in die Destillierkolonne für das ausgefallene Ammoniakwasser eingeleitet, das wiederum einen Überschuß von Kalkmilch oder einer diese ersetzenden Base erhält. Der Überschuß von Eisenoxydulsulfat wird so gewählt, daß er zur Bindung des im Ammoniakwasser enthaltenen Cyans ausreicht, während der Überschuß an Kalkmilch so bemessen wird, daß neben der Zerstörung der im Ammoniakwasser enthaltenen fixen Ammoniumverb. auch das vom Cyanwascher kommende Ferrocyanammonium zersetzt und in Ferrocyanocalcium übergeführt wird gemäß der Gleichung:



Wird die Behandlung des ausgefallenen Ammoniak so vorgenommen, daß das Gas selbst oder Luft durch die Destillierkolonne geleitet wird, so verwendet man zweckmäßig einen Kolonnenwascher, dessen oberer Teil zur Abscheidung des Cyans, und dessen unterer Teil zur Wiedergewinnung des im Kondenswasser enthaltenen Ammoniak und zur Überführung des Ferrocyanammoniums in Ferrocyanocalcium dient. Verwendet man an Stelle einer Eisenoxydulverb. eine Eisenoxydverb., so

tritt derselbe Vorgang ein, indem der im Gase enthaltene Schwefelwasserstoff das Oxyd zu Oxydul reduziert.

Kl. 34i. Nr. 225462 vom 17/5. 1908. [8/9. 1910].

Friedrich Böck und **Ludwig Russbacher**, Wien, *Doppelwandiges Gefäß nach Dewar, bei dem Außen- und Innengefäß an ihren Mündungen durch ein ringförmiges Zwischenstück aus wärmeisolierendem Material verbunden sind.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Zwischenstück an den Verbindungsstellen der Mäntel mit Metallüberzügen versehen ist, mit denen Innen- und Außengefäß verlötet sind.

Kl. 39b. Nr. 225134 vom 9/2. 1904. [8/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186388 vom 10/6. 1903.)

Louis Collardon, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung einer für Buchdruckklischees und andere Zwecke dienenden Masse.* Bei dem Verf. des Hauptpatentes wird trockenes Casein nach Befeuchten mit einem Lösungsmittel im ungelösten Zustand (in seiner ganzen M. mit Härtungsmitteln versetzt) unter Druck und Wärme gebracht. Statt W. werden als Quellungsmittel des Caseins nun organische Substanzen benutzt, die geeignet sind, das Casein entweder zu lösen oder zu quellen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die notwendige Quellung des Caseins auch durch solche organische Verbb. erzielt werden kann, die, wie Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, eine alkoh. oder, wie Phenole, Naphthole, Benzoesäure, Phenolsulfosäure, Weinsäure, eine sauer wirkende Hydroxylgruppe enthalten, oder alkal., wie Pyridin, Anilin, reagieren.

Kl. 39b. Nr. 225229 vom 29/3. 1907. [5/9. 1910].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 29/1. 1907 ist anerkannt.)

Francis William Passmore, London, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen und zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus Rohkautschuk.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsmaterial in Cineol (oder größere Mengen von Cineol enthaltenden Ölen) auflöst u. die Trennung des Kautschuks vom Lösungsmittel durch Fällung oder durch Dest. mit Wasserdampf bewirkt. Durch die Benutzung des Cineols oder Eucalyptols als Lösungsmittel für Kautschuk wird ermöglicht, konz. Lsgg. von Kautschuk bei verhältnismäßig niedrigen Temp. herzustellen, wobei die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Kautschuks unbeeinflusst bleiben, während Unreinigkeiten, wie Mineralstoffe, Rückstände u. dgl., in Cineol oder Eucalyptol unl. Stoffe durch Filtrieren oder Dekantieren entfernt werden können. Die Ausscheidung derartiger Unreinigkeiten kann ferner dadurch erleichtert werden, daß man die konz. Eucalyptollsg. des Kautschuks mit Bzl. o. dgl. mit Eucalyptol mischbaren Fl. verdünnt, die den Kautschuk aus der Lsg. nicht fällen. Der Kautschuk kann aus der Lsg. durch Abdestillieren des Eucalyptols mittels Dampf oder durch Fällen des Kautschuks aus der Eucalyptollsg. mittels A. oder Aceton o. dgl. wiedergewonnen werden.

Kl. 42i. Nr. 225424 vom 2/6. 1908. [9/9. 1910].

Georg Lohmann, Friedenau b. Berlin, und **Max Mehler**, Aachen, *Vorrichtung zur Bestimmung des Heizwertes fester Brennstoffe, bei welcher ein Sauerstoffstrom zur Unterhaltung der Verbrennung und ein fließendes Kühlmittel zur Aufnahme der Verbrennungswärme benutzt wird.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff in einem Behälter von solcher Form verbrannt wird, daß immer nur ein kleiner Teil der Oberfläche des Brennstoffs der Verbrennung unterworfen ist. Zweckmäßig wird ein enger, hoher Zylinder mit einem sich nach oben verjüngenden Halse benutzt.

Kl. 45a. Nr. 225198 vom 2/5. 1908. [24/8. 1910].

Christian Ortmann, Schependorf b. Baumgarten (Mecklenburg), *Verfahren und Einrichtung zur Erhaltung des Stickstoffs in Harn oder Jauche*. Das Verf. wird dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Luftabschlusses die Jauche in den Leitungen aufgestaut wird und ihre freien horizontalen Oberflächen durch Öl oder andere schwimmende Fl. oder durch Bretter, Platten oder sonstige dichte Decken unmittelbar bedeckt werden, deren Zwischenräume untereinander und an den Wandungen durch Öl oder andere schwimmende Fl. ausgefüllt sind.

Kl. 45i. Nr. 225243 vom 10/8. 1907. [6/9. 1910].

Franz Jakob Canning, Deidesheim-Forst, *Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Vernichtung tierischer und pflanzlicher Schädlinge*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbolöl mit Kalkmilch behandelt, die Fl. nach der Trennung von dem gebildeten Nd. mit Ätznatron versetzt, hierauf eine Seifenlsg. beimischt, eventuell (nur im Sommer) Kupfervitriol kurz vor dem Gebrauch zufügt und das so erhaltene Präparat vor seiner Verwendung mit Kalkmilch mischt.

Kl. 80b. Nr. 225289 vom 25/3. 1906. [30/8. 1910].

German Collos Cement Company, Limited, London, *Verfahren zur Herstellung eines gegen Meerwasser widerstandsfähigen Zements aus Hochofenschlacke*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man in die fl. Schlacke kleine Mengen von Lsgg. von Salzen der Eisengruppe einführt. Das Prod. ergibt, nachdem es erkaltet und zu feinem Mehl gemahlen ist, einen dem Portlandzement gleichwertigen und der Einw. des Seewassers widerstehenden Zement.

Kl. 80b. Nr. 225472 vom 8/7. 1909. [5/9. 1910].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung feuerfester Körper aus Magnesia*. Es wurde gefunden, daß man eine für keramische Zwecke vorzüglich geeignete feuerbeständige und nicht schwindende M. erhält, wenn man geschmolzene und pulverisierte Magnesia mit nur geglühter Magnesia mischt. Dabei ist der Zusatz von geglühter Magnesia um so geringer zu bemessen, je niedriger deren Glühtemp. war. Bei Verwendung der gewöhnlichen Magnesia usta des Handels liefert beispielsweise eine Mischung von 1 Teil dieser mit je 20 Teilen geschmolzener Magnesia eine sehr brauchbare M., und die daraus hergestellten Geräte schwinden selbst bei höchster Temp. nur in ganz geringem und in keiner Weise störendem Maße.

Bibliographie.

- Arlt, F. v.**, Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie. Halle 1910. gr. 8. 105 SS. mit 38 Figuren. Mark 4,50.
- Arthus, M.**, Elemente der Physiologischen Chemie. Deutsch bearbeitet von **J. Starke**, 3., vermehrte Auflage. Leipzig 1910. 8. VI u. 353 SS. mit 15 Figuren. Leinenband. Mark 6,75.
- Bollenbach, H.**, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie. Halle 1910. gr. 8. 90 SS. mit 27 Figuren. Mark 3,60.
- Buchner, G.**, Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 4., vermehrte Auflage. Berlin 1910. gr. 8. XVI u. 397 SS. Mark 7,50.
- Clarke, F. W.**, Recalculation of the Atomic Weights. (Constants of Nature. Part 5.) 3. edition, enlarged. Washington (Smiths. Misc. Coll.) 1910. roy. 8. 548 pg. Mark 15.

- Dietrich, H.**, Untersuchungen über die bei der Elektrolyse von Nickelsalzen auftretenden periodischen Erscheinungen. Münster 1910. 8. 94 SS. mit 9 Tafeln. Mark 3.
- Gadolin, J.**, 1760—1852, in memoriam. Wissenschaftliche Abhandlungen J. GADOLINS in Auswahl. Herausgegeben von E. Hjelt u. R. Tigerstedt. Helsingfors 1910. 4. 102 u. 287 SS. und 1 Bildnis. Mark 12.
- Handlexikon**, Biochemisches. Bearbeitet von H. ALTENBURG, J. BANY, W. CRAMER, R. KOBERT u. a., herausgegeben von E. Abderhalden. (7 Bände.) Bd. IV. 1. Hälfte u. Bd. VII. 1. Hälfte. Berlin 1910. gr. 8. Mark 36.
Bd. IV. 1. Hälfte (Proteine der Pflanzen- u. Tierwelt; Peptone u. Kyrine, oxydative Abbauprodukte der Proteine; Polypeptide). 352 SS. Mark 14. — Bd. VII. 1. Hälfte (Gerbstoffe; Flechtenstoffe; Saponine; Bitterstoffe; Terpene). 578 SS. Mark 22. — Bd. I—III noch nicht erschienen.
- Holleman, A. F.**, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen. Leipzig 1910. gr. 8. VI u. 516 SS. mit 25 Figuren. Mark 20.
- Jahrbuch**, Illustriertes, der Wirtschaft u. Technik im Deutschen Kalisalzbergbau. Jahrgang I. Berlin 1910. gr. 8. Etwa 700 SS. mit Abbildungen. Mark 18.
- Jahrbuch** der Technischen Sondergebiete. Übersicht über die Unterrichtseinrichtungen für die einzelnen technischen Fächer, über Sonderlaboratorien, Versuchs- und Untersuchungsanstalten usw., bearbeitet von R. Escales. Jahrgang I. München 1910. 8. VIII u. 291 SS. Leinenband. Mark 6.
- Jahresbericht** über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Tröger u. E. Bauer. Für 1905—1908. Heft 8 u. 9. Braunschweig 1910. gr. 8. SS. 1681—2160. Mark 24.
- Kraus, A.**, und **Schwenzler, P.**, Hilfstabelle für Nahrungsmittelchemiker. Berlin 1910. 12. 100 SS. Leinenband. Mark 2.
- Löwenstein, E.**, Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Hamburg 1909. 8. 73 SS.
- Lord, J. P.**, Radium. London 1910. 8. 103 pg. with figures. cloth. Mark 2,70.
- Masing, G.**, Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande. Hamburg 1909. 8. 47 SS. mit 2 Tafeln u. 31 Figuren.
- Moore, F. J.**, Outlines of Organic Chemistry. London 1910. 8. cloth. Mark 6,70.
- Oppenheimer, C.**, Grundriß der Anorganischen Chemie. 6. Auflage. Leipzig 1910. 8. 178 SS. Leinenband. Mark 3,50.
- Renker, M.**, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. 2. Auflage. Berlin 1910. gr. 8. 107 SS. Mark 2,80.
- Riesefeld, E. H.**, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Leipzig 1910. 8. mit 13 Figuren. Gebunden. Mark 6.
- Wallace, R. C.**, Über die binären Systeme des Natriummetasilicats mit Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariummetasilicat. Hamburg 1909. 8. 52 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2,50.
- Winterstein, E.**, u. **Trier, G.**, Die Alkaloide. Monographie der natürlichen Basen. Berlin 1910. gr. 8. VII u. 340 SS. Mark 11.
- Wohl, A.**, Organische Chemie und die Lehre vom Leben. Danzig 1910. 8. 49 SS. Mark 0,60.
- Wolff, J.**, Contribution à la connaissance de divers Phénomènes Oxydasiques naturels et artificiels. Paris 1910. gr. in-8. 99 pg.