

039
**CHEMISCHES
ZENTRALBLATT.**

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

P. 52/1910

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

81. JAHRGANG (5. FOLGE. 14. JAHRGANG) 1910. II.

VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER
SEITE 1018—1964.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

Wydzielono z inwentarza
~~ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ~~

~~WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNEGO~~

~~Uniwersytetu Jagiellońskiego~~

L. inw. 14 b/30

BERLIN,

KOMMISSIONSVERLAG VON R. ~~WILHELM~~ LÄNDER & SOHN.

1870. ~~Wydzielono z inwentarza~~
~~CHEM. NIEORG.~~

~~23400~~

~~WYKONANO
BIBLIOTEKA
KRAJOWA
KRAKOW
inventaryzacja~~
20482
11

Apparate.

Wolfgang Lenhard, *Neue Destillationsvorlage*. Der im Original abgebildete App. besteht aus 2 konzentrisch ineinander eingeschm. Glaskugeln mit einem von der innersten Kugel nach außen mündenden Hahnrohr und 2 Tubussen. Die Vorlage gestattet eine allseitig gleichmäßige, beliebig intensive Kühlung, sowie ungehinderte Beobachtung des Destillats, schließt ein Überfließen des Kühlwassers aus, verhindert das Austreten unangenehmer Abgase oder feuergefährlicher Dämpfe und beugt dem Eindringen von W. vor. Während der Dest. können jederzeit beliebige Mengen des Destillats entnommen werden, bei Kombination mit einer Vakuumvorlage auch im Vakuum. DRGM. Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1560. 19/8. [30/6.] Freiburg i/Br.) HÖHN.

Maurice Billy, *Ununterbrochen wirkende absorbierende Kolonne*. Der App. (Fig. 13) ermöglicht es, dem zu reinigenden Gase das sich stets erneuernde Reagens

in sehr großer Oberfläche darzubieten, ohne daß die geringste Spur Luft eindringen kann, wenn einmal das Vorratsgefäß *A* leerlaufen sollte. Wenn der Zufluß des Reagenses geregelt ist, bedarf der Apparat keiner weiteren Beaufsichtigung mehr. Letzterer besteht aus einem Vorratsgefäß *A*, welches durch die Röhre *B* verlängert ist, in welcher sich ein die Röhre *E* speisender Syphon befindet. Das Reagens tropft durch die Öffnungen *D* in die mit Kügelchen aus Glas, Porzellan, Bimsstein, Kohle etc. gefüllte Röhre *T*. Wenn der Durchmesser der letzteren 40 mm nicht übersteigt, bedarf es einer Verteilungsscheibe unterhalb *E* für die zutropfende Fl. nicht. Unterhalb *T* und der Gaszuführungsröhre *H* befindet sich eine Sicherheitskugel, durch welche ein Verstopfen des App. durch das mit den Verunreinigungen des Gases beladene Reagens verhütet wird, und die größer sein muß, als das durch den Hahn *F* mit ihr in Verbindung stehende Gefäß, aus welchem das verbrauchte Reagens durch *G* austritt, und welches zugleich als Wasserverschluß dient. Das zu reinigende Gas tritt durch *H* in den Apparat ein und verläßt ihn durch *D* und *K* wieder. Mit Hilfe der Hähne *C* und *F* wird der Zufluß des Reagenses geregelt, und bei Bedarf ein Vakuum hergestellt. Die Röhre *T* kann mit einem Mantel versehen und dadurch

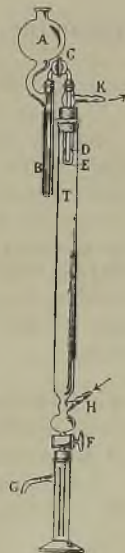


Fig. 13.



Fig. 14.

Hähne *C* und *F* wird der Zufluß des Reagenses geregelt, und bei Bedarf ein Vakuum hergestellt. Die Röhre *T* kann mit einem Mantel versehen und dadurch

geheizt, bezw. gekühlt werden. — Die Arbeitsweise ergibt sich aus der Abbildung von selbst. — Der Apparat dient zum Reinigen von H für die Hydrierung nach SABATIER und SENDERENS, zum Trocknen der Gase, zum Chlorieren, zur Gasanalyse etc. — Das zweite, s. Modell (Fig. 14) ist ganz aus Glas gefertigt. — Ausgeführt werden die App. durch BERLEMONT, Paris V., rue Cujas 11. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 579—83. 20/6. Paris. Lab. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

W. Pip, *Zwei neue Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen*. Es fehlt bisher noch an Laboratoriumsöfen, welche die leichte Erreichung von Temp. bis 2000° ermöglichen. Dies liegt hauptsächlich an dem Mangel an geeignetem, billigem Tiegelmateriale. Dem Vf. ist es gelungen, Ofenwandungen und Tiegel aus reiner Magnesia preiswert herzustellen, so daß man in geeigneten, vertikalen Öfen die Temp. des Knallgasgebläses recht weitgehend ausnutzen kann. Ein zweiter Ofen wird elektrisch geheizt; als Widerstandsmateriale dient kleinstückige Kohle, deren Anwendung für diesen Zweck durch eine eigenartige Anordnung begrenzender Magnesiaflächen ermöglicht wird. Ein solcher Ofen nimmt 8 Kilowatt während einer halben Stunde ohne Schaden auf. Die Öfen werden von MERCK in Darmstadt in den Handel gebracht. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 664. 15/8. [7/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Darmstadt.)

SACKUR.

L. S. Bagster, *Eine verbesserte Mundpfeife zum Glasblasen*. Das Instrument soll zum Anfertigen von Glasverbb. dienen; die Verbesserung besteht im wesentlichen aus einem an dem Blaserohr angebrachten Zweiweghahn, mittels dessen es möglich ist, die Luft entweder in die Flamme oder in das Glasstück hineinzublasen. (Chem. News 102. 89—90. 19/8. Melbourne.)

HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Mills, *Diskussion eines Aufsatzes von A. H. Patterson über: „Die wahrscheinlich elektrische Natur der chemischen Energie“*. (Vgl. Chem. News 101. 115; C. 1910. I. 2045.) Der Vf. entwickelt seine Anschauungen über die Identität chemischer u. elektrischer Kräfte, von denen hier nur folgendes angedeutet werden kann: Elektrische und chemische Erscheinungen werden verursacht durch einen bestimmten Betrag potentieller Energie, der dem Atom zukommt. Der Vf. verwirft den Teil der Elektronentheorie, der behauptet, daß dieser bestimmte Betrag potentieller Energie unabhängig vom Atom als Elektron existieren kann. Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen, Elektrolyten und Gasen wird einheitlich durch Störung von Atombewegungen erklärt. (Chem. News 102. 77—79. 12/8. [2/7.] South Carolina [U. S. A.]. Camden.)

BUGGE.

Andrew Norman Meldrum, *Über die Entwicklung der Atomtheorie*. Historische Studie, beginnend mit BERTHOLLETS Lehre von den variablen Proportionen, dann übergehend auf die verschiedenen Berichte über den Ursprung von DALTONS Theorie. Es sei auf das Original verwiesen. (Mem. and Proc. Manchester Literary and Philos. Soc. 54. 2; Chem. News 101. 244—48; 102. 1—3. 1/7. Univ. Manchester.)

BLOCH.

Ph. A. Guye, *Über eine Ursache der Unstimmigkeit zwischen den verschiedenen Berechnungsmethoden der Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz*. Die mittels der kritischen Konstanten berechneten Molekulargewichtswerte weichen von denen mit Hilfe der Kompressibilitäts-, Expansions- oder Dilatationskonstanten ermittelten

Werten ab. Vf. findet die Ursache darin, daß beim kritischen Punkte Polymerisationen und Dissoziationen auftreten können: Erstere liefern für das Mol.-Gew. zu kleine, letztere zu große Werte. Man darf also die kritischen Konstanten nur zur Fehlerberechnung benutzen, wenn die Substanz beim kritischen Punkt normal, weder polymerisiert noch dissociiert ist. Vf. schlägt vor, die Messung der kritischen Konstanten durch die Messung der Oberflächenspannung des verflüssigten Gases zu ergänzen. (*Journ. de Chim. physique* **8**. 222—27. 5/6. [Mai.] *Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.*) LÖB.

R. Boulouch, *Die Phasenregel*. In Fortsetzung früherer Studien (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1377; C. **1910**. I. 788) gibt Vf. im Anschluß an die Arbeiten von RAVEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 621; C. **1904**. I. 1051) und JOUGUET (*Procès-verbaux des séances d. l. Société des Sciences physiques et Nat. de Bordeaux* **1904**. 17/3.) unter Benutzung desselben Fundamentalpostulates, daß das chemische Gleichgewicht unabhängig ist von den Massen der Phasen, eine elementare und vollständige Ableitung der Phasenregel, deren Einzelheiten sich der ausgangsweisen Wiedergabe entziehen. (*Journ. de Chim. physique* **8**. 113—18. 5/6. [31/1.] *Bordeaux.*) LÖB.

M. Smoluchowski, *Van der Waals Theorie des Flüssigkeitszustandes vom Standpunkte der Erscheinungen der Zähigkeit*. Mit Rücksicht auf die Arbeiten von HAPPEL (*Ann. der Physik* [4] **13**. 340; **21**. 342; **30**. 175; C. **1904**. I. 705; **1905**. II. 1766; **1907**. I. 206; **1909**. II. 1300. 1611), in denen die Gültigkeit der verbesserten VAN DER WAALSSchen Gleichung für einatomige Stoffe behauptet wird, unterwirft Vf. einer Unters. die Frage, ob sich eine Theorie des Flüssigkeitszustandes für mehratomige Stoffe auf den „verallgemeinerten VAN DER WAALSSchen Voraussetzungen“ aufbauen läßt, und sucht aus den Erscheinungen der Zähigkeit hierüber Aufschluß zu gewinnen. Vor allem zeigt er, daß das Gesetz der übereinstimmenden Zustände auf die Zähigkeit nicht anwendbar ist, was allerdings auf den Einfluß der Gestalt der Flüssigkeitsmolekeln zurückzuführen wäre. Weiter weist Vf. darauf hin, daß sich ein direktes Kriterium für die Gültigkeit der verallgemeinerten VAN DER WAALSSchen Gleichung aus der mit steigender Temp. bei unveränderlichem Volumen eintretender Änderung der Zähigkeit gewinnen läßt. Aus den Messungen der von WARBURG u. SACHS (*Ann. der Physik* [3] **22**. 518) bestimmten Zähigkeitszunahme durch Drucksteigerung berechnete Vf. für Bzl. und Ä. einen negativen Wert jener Zähigkeitsänderung, während nach der VAN DER WAALSSchen Theorie ein positiver resultieren sollte. Demnach ist jene verallgemeinerte Theorie nicht haltbar, und um so weniger kann die kinetische Theorie der Zähigkeit der Fl. richtig sein, die BRILLOUIN (*Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*. Paris **1907**. **2**. 119—38) auf Grund der ursprünglichen Theorie von VAN DER WAALS entwickelt hat. (*Kosmos* **35**. RADZISZEWSKI-Festband. 543—49. 15/7. *Lemberg. Univ.*) v. ZAWIDZKI.

The Svedberg, *Die Methoden zur Messung der Brownschen Bewegung*. (Vgl. *Ztschr. f. physik. Ch.* **71**. 571; C. **1910**. I. 2047 und S. 850.) Vf. unterzieht die Methoden zur Messung der Brownschen Bewegung mikroskopisch (Methode von EXNER und Modifikationen derselben durch CHAUDESIAIGUES und PERRIN; photographische Methoden von SEDDIG u. HENRI) u. ultramikroskopisch (Methoden von THE SVEDBERG; photographische Methode von SIEDENTOPF) sichtbarer Teilchen in Fl. und in Gasen (Methode von EHRENFHART; photographische Methode von DE BROGLIE) einer vergleichenden kritischen Besprechung. (*Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide* **7**. 1—7. Juli. [11/4.] *Upsala. Chem. Univ.-Lab.*) GROSCHUFF.

H. E. Armstrong und J. Vargas Eyre, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XI. Die Ausfällung von Salzen aus Lösungen durch verschiedene Stoffe.* Die früheren Bestst. (vgl. ARMSTRONG, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 79. 564; C. 1907. II. 1471) sind nicht genau; die Vff. haben sie daher wiederholt und erweitert. Untersucht wurde die Ausfällung von *Ammoniumchlorid*, *Kaliumchlorid* und *Natriumchlorid* aus Lsgg. bei 0 u. 25° durch *Chlorwasserstoff*, *Propyl-*, *Äthyl-* und *Methylalkohol*. Ferner wurden einige Beobachtungen über den Einfluß von Salzen und von *Glucose* als Fällungsmittel gemacht. Die erhaltenen numerischen Resultate weichen etwas von den früher gefundenen ab; doch bestätigen sie im allgemeinen die meisten der früher gezogenen Schlüsse. Das größte Fällungsvermögen besitzt von den Alkoholen der Propylalkohol, das geringste der Methylalkohol. Die „Aktivität“ des Chlorwasserstoffs übertrifft die der Alkohole bedeutend. Von den 3 Chloriden ist KCl am leichtesten, NH₄Cl am schwersten auszufällen. Die Fällungsmittel sind bei 0° wirksamer als bei 25°. Offenbar wirkt das Fällungsmittel nicht nur wasseranziehend, sondern verändert den Zustand des W. selbst, indem es die Dissoziation des W. im Sinne von $(H_2O)_n \rightarrow nH_2O$ bestimmt. Die größere Wirksamkeit des Fällungsmittels bei 0° ist auf die Ggw. einer größeren Menge komplexerer Moleküle im W. bei dieser Temp. bedingt; auch die Zahl von komplexen Salzmolekülen ist bei dieser Temp. größer. Dies ergibt sich auch aus den Werten der molekularen Leitfähigkeiten.

Die Vff. resümieren: Die Fällung von Salzen aus Lsgg. ist hauptsächlich auf „Dehydratationsänderungen“ zurückzuführen; hierbei handelt es sich nicht nur um direkte Entziehung von W. aus der Lsg. durch das Fällungsmittel, sondern, besonders im Falle der neutralen Lösungsmittel, auch um die Wirksamkeit einer erhöhten Zahl von Hydromolekülen (H₂O), die durch die mechanische Zwischenlagerung der Moleküle des Fällungsmittels im W. gebildet werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 123—36. 28/7. [24/6.*])

BUGGE.

W. Herz, *Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten.* Die Löslichkeitsbeeinflussung ganz schwacher Elektrolyte durch Alkalichloride (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 358; C. 1910. I. 1953) ordnet sich nach der Elektroaffinität der Alkalkationen. Bei starken Elektrolyten ist durch Zusatz von Alkalihaloiden eine Vermehrung der Löslichkeit zu erwarten, da die in der Lsg. neben den Ionen enthaltenen nichtdissoziierten Anteile sich teilweise umsetzen müssen. — Die Löslichkeitserhöhung von *Bariumhydroxyd* (25°) erfolgt bei weitem am stärksten durch Lithiumchlorid; die anderen Alkalichloride wirken recht ähnlich, doch sinkt der Einfluß vom NaCl über KCl bis zum RbCl. — Auch bei *Kupfersulfat* ordnen sich die Salzwirkg. nach der Elektroaffinität der Alkalkationen. LiCl vermindert, NaCl, KCl und RbCl erhöhen die Löslichkeit; die Erhöhungen ordnen sich umgekehrt wie bei der Einw. auf Ba(OH)₂. Diese Erscheinungen lassen sich nicht durch einfache Umsetzung der Salze erklären; wahrscheinlich liegt der Grund in der B. von Doppelsalzen, bezw. Komplexionen, die zwischen dem durch Umsetzung entstandenen CuCl₂ und den Alkalichloriden einerseits, dem CuSO₄ und den neu entstandenen Alkalisulfaten andererseits existieren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 355 bis 368. 7/7. [4/6.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

W. Nernst, *Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten.* Falls die anisotropen Fl. aus Molekülkomplexen von der Größenordnung der Lichtwellen bestehen, was manche der optischen Eigenschaften erklären würde, müßte die Klärung, das Verschwinden der großen Molekeln, allmählich vor sich gehen. Selbst wenn die Klärung in einem kleinen Temperaturintervall, scheinbar plötzlich einträte, müßte sie für kurzwelliges Licht bei einer höheren Temp. erfolgen als für langwelliges.

Das ist aber nicht der Fall. Die betreffende Fl. befindet sich bei den Verss. des Vfs. in einem unten flachgedrückten Reagensglas mit einem Thermoelement als Rührer. Das Glas wird in einem Aluminiumblock erwärmt, der eine enge Bohrung für die optische Beobachtung besitzt. Bei *p-Azoxypfenetol* ist der *Klärungspunkt* für grünes und rotes Licht bis auf weniger als $0,1^\circ$ identisch. Die Aufhellung geht für das ganze sichtbare Spektralgebiet gleichzeitig vor sich. Während die *Lichtabsorption* oberhalb des Klärungspunktes von der Temp. unabhängig ist, geht die *Durchsichtigkeit* direkt unter dem Klärungspunkt durch ein deutliches Minimum.

Die Auffassungen von SCHENCK und VORLÄNDER (Aggregat kleiner Krystalle) ist mit unseren sonstigen, fest begründeten molekulartheoretischen Anschauungen unvereinbar. Die Molekulargröße wäre gleich der mittleren Größe der Krystalle, also außerordentlich groß, was mit ihrem ausgesprochenen Flüssigkeitscharakter u. dem nach EÖTVÖS bestimmten Mol.-Gew. nicht zusammen stimmt.

LEHMANN'S Negation der VAN DER WAALSschen Theorie etc. ist logisch konsequent, aber kein Fortschritt. Die einzige rationelle Erklärung der Tatsachen ist BOSE'S Schwarmtheorie (vgl. z. B. Physikal. Ztschr. 9. 708; C. 1908. II. 1970), aber, so viel sie erklärt, sie fordert eine kontinuierliche Klärung und eine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts. Eine einfache thermodynamische Überlegung lehrt, daß der Dampfdruck der anisotropen Fl. (geordnete Bewegung) wegen der Abnahme der Schwarmgröße in der Nähe des Klärungspunktes relativ stark ansteigen und den Dampfdruck der klaren Schmelze (ungeordnete Bewegung) oberhalb des Klärungspunktes übertreffen muß, während vorher das Umgekehrte der Fall ist. Es handelt sich dabei um kleine Unterschiede, der kleinen Umwandlungswärme entsprechend. Die theoretisch geforderte Abnahme der Schwarmgröße dicht unterhalb des Klärungspunktes zeigt sich in der Zunahme der Trübung in jenem Gebiet. In der Nachbarschaft des Klärungspunktes sollte man nicht mehr von „krystallinischer Fl.“ oder „flüssigem Krystall“ sprechen, falls die erweiterte BOSE'sche Anschauung, die keines Raumgitters u. dergl. bedarf, sich bewährt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 702—5. 1/9. [7/5.*] Berlin-Gießen.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. Doelter, *Über die Umwandlung amorpher Körper in krystallinische*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über den amorphen und den krystallinischen Zustand mit besonderer Berücksichtigung des Umwandlungsproblems amorph \rightarrow krystallinisch und bespricht namentlich die Unterscheidung amorpher und krystalliner Körper, die Arbeiten v. WEIMARNS, den Einfluß der Korngröße auf die physikalischen Eigenschaften, die Umwandlung amorpher Körper in krystalline, den Einfluß von Stoß und Druck auf die Stabilität amorpher Phasen, die eigenen Verss. in der Schüttelmaschine (vgl. S. 37), die Umwandlung durch langes Erhitzen kolloider Lsgg., die mkr. Unters. frisch gefällter Ndd. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 29—34. Juli. 86—92. August. [25/3.]) GROSCHUFF.

C. Doelter, *Die Elektrizitätsleitung in Krystallen bei hohen Temperaturen*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 1313; 29. 607; C. 1908. I. 981; II. 1225.) Vf. bespricht die Literatur über metallische und elektrolytische Leitfähigkeit der Krystalle und über die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und optischen Eigenschaften (besonders KÖNIGSBERGER, Physikal. Ztschr. 7. 570; C. 1906. II. 850; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 97; C. 1909. I. 811; vgl. ferner KÖNIGSBERGER, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 162; C. 1910. I. 1206) und diskutiert die Methode der Unters. (im wesentlichen wurde die früher benutzte Methode [Best. der Widerstands-Temperaturkurve und Messung der Polarisation] verwendet).

Man kann unterscheiden: 1. Krystalle, die keine Polarisation zeigen (Rutil, Zinnstein, Chrysoberyll, vielleicht Wolframit), 2. Krystalle, die bei sehr hoher

Temp. geringe Polarisation zeigen (Adular, Albit), 3. Krystalle, die bei höherer Temp. eine sehr merkliche Polarisationsspannung aufweisen (Baryt, Saphir, Topas); der Quarz nimmt eine Sonderstellung ein. Bei allen nimmt der Widerstand mit steigender Temp. ab. Die Polarisationsspannung beträgt bei den Silicaten im fl. Zustand nur $\frac{1}{10}$ Volt; im festen ist sie noch geringer. Daraus darf jedoch noch nicht der Schluß gezogen werden, daß die Silicate keine elektrolytische Leitfähigkeit zeigen. — Vf. teilt die Krystalle in folgende Gruppen ein: A. solche, bei denen (bei gewöhnlicher und wohl bei allen Temp.) Elektronenleitung ohne gleichzeitige Ionenleitung auftritt (Bleiglanz, Eisenglanz, Antimonglanz, Titaneisen, Magnetit, Pyrit); B. solche, die bei gewöhnlicher Temp. Isolatoren sind, die aber bei Temp. von 400—500° metallisch leiten (Zinkblende, Molybdänglanz, Wolframit, Fahlerz, Antimonglanz [letzterer nimmt eine mittlere Stellung ein: umgeschmolzener gehört zu A, natürlicher zu B]); C. solche, bei denen Polarisation nicht sicher ist, die aber bei hoher Temp. vielleicht beide Arten der Leitung, metallische und elektrolytische, zeigen (Zinnstein, Chrysoberyll, wahrscheinlich auch Quarz); D. solche, die bei gewöhnlicher Temp. Isolatoren sind, aber bei hohen Temp. gute elektrolytische Leiter sind und merkliche Polarisation zeigen (Sapphir, Silicate, Baryt).

Polymorphie und elektrische Leitfähigkeit hängen wahrscheinlich zusammen. Die bei höherer Temp. stabile Form hat die größere Leitfähigkeit. Das Raumgitter verändert sich mit der Temp. und damit auch die Beweglichkeit der Ionen, resp. Elektronen. Bei Isolatoren sind nach Vf. nicht die Atome (Hypothese von GROTH und BARLOW), sondern die Ionen (und zwar wenigstens die Anionen) im Raumgitter festgelegt. (Monatshefte f. Chemie **31**. 493—555. 30/7. [20/1.*]; Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 387—97. 28/7. [11/6.] Wien. Mineral. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

T. H. Laby, *Tabelle von Konstanten der Ionisation und der Radioaktivität*. In den vorliegenden Tabellen findet man folgende auf Ionen, Elektronen und Radioaktivität bezüglichen Konstanten: Wiedervereinigungskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten, Beweglichkeiten; Werte der Kondensationsbeträge in Dämpfen etc., Ionenladungen, Werte für $\frac{e}{m}$, Daten über Geschwindigkeit etc. der α -Strahlen, Wärmeentw. radioaktiver Substanzen und andere radioaktive Konstanten. (Le Radium **7**. 189—96. Juli. [15/3.] Wellington, Victoria Coll. Physik. Lab.) BUGGE.

W. Seitz, *Geschwindigkeit von Elektronen, welche durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden*. Die Geschwindigkeit der Elektronen, die beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf Metalle entstehen, nimmt mit der Härte der erzeugenden Strahlen zu; das ist für Strahlen mit hoher Entladungsspannung ($>35\,000$ Volt) gefunden. Der Vf. arbeitet mit Spannungen unter 10 000 Volt. — Die Röntgenröhre ist durch ein dünnes, außen mit Schellack überzogenes Aluminiumfenster abgeschlossen; die Strahlen treffen im spitzen Winkel auf eine isolierte, aufgeladene Platinplatte, der ein isoliertes, feines Messingnetz gegenüber steht; die von der Platte ausgesendeten Elektronen werden in einem hochevakuierten FARADAYschen Messingzylinder gefangen, der mit einem sehr empfindlichen Elektrometer verbunden ist. Ein, wenn auch sehr kleiner Teil der emittierten Elektronen hat fast dieselbe Geschwindigkeit wie die Kathodenstrahlen, von denen die Röntgenstrahlen stammen. Weit aus der größte Teil der Elektronen besitzt nur einen kleinen Bruchteil der Maximalgeschwindigkeit. (Physikal. Ztschr. **11**. 705—8. 15/8. [Juli.] Aachen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kotaro Honda, *Das Gesetz von der Änderung des spezifischen Magnetisierungs-koeffizienten der Elemente durch Erhitzen*. (Vgl. S. 6 und S. 622.) An Stelle des von CURIE ausgesprochenen Satzes, daß der spezifische Magnetisierungskoeffizient

der paramagnetischen Körper der absoluten Temp. umgekehrt proportional, u. derjenige der diamagnetischen Körper im allgemeinen unabhängig von der Temp. ist, stellt der Vf. folgendes Gesetz auf: Die Wrkg. einer Temperaturerhöhung auf den *Magnetisierungskoeffizienten* eines Elementes ist gleich der einer geringen Vermehrung des At.-Gew. dieses Elementes. Der Magnetisierungskoeffizient des *Phosphors* sollte demnach durch Erhitzen kleiner werden, während er in Wirklichkeit unverändert bleibt. Hierbei ist aber zu bedenken, daß das bisher untersuchte Temperaturintervall zu gering ist. Der Koeffizient des *Diamanten* wächst etwas (Ausnahme!); derjenige des *Kohlenstoffs* ändert sich dagegen nach obigem Gesetz. Die geringfügige Abweichung im Falle des Koeffizienten des *Kupfers* spricht nicht gegen die Gültigkeit des Satzes. Bezüglich der weiteren experimentellen Begründung sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 511 bis 513. [29/8.*])

BUGGE.

Ida Frances Homfray, *Über die Absorption der Gase durch Holzkohle*. Die Verfasserin bestimmte für *Argon*, *Stickstoff*, *Kohlenoxyd*, *Methan*, *Äthylen* u. *Kohlendioxyd* diejenigen Gasvolumina, welche in 3 g *Holzkohle* bei Drucken bis zu 70 cm Hg und innerhalb eines weiten Temperaturbereiches absorbiert werden. Ferner wurde die Absorption von Gemischen von Stickstoff und Kohlenoxyd gemessen; dabei zeigte es sich, daß die Konzentration des Gemisches aus den Konzentrationen der Bestandteile allein beim gleichen Druck und bei der gleichen Temp. berechnet werden kann. Die RAMSAY- und YOUNGSche Regel kann zur Ausgleichung der Versuchszahlen jeder Isosterenkurve verwendet werden. Die Ergebnisse lassen sich durch die Formel: $P = G \left(\frac{T - a}{T} \right)^{50}$ ausdrücken. Für jedes Gas gilt bei

allen Drucken: $-\left[\frac{-\delta T}{\delta \log C} \right]_P = K$. Die Resultate bei $P = 5$, $= 30$ u. $= 60$ werden in Kurven im Original mitgeteilt. Diese geraden Linien erreichen in allen Fällen bei niedrigem Druck und in manchen Fällen bei allen Drucken bei der Extrapolation auf $C = 0$ den Siedepunkt des verflüssigten Gases bei jenem Druck. Der durch die gerade Linie angegebene *Siedepunkt* von fl. *Kohlensäure* bei $P = 5$ cm beträgt 148° absol.; diese Voraussage wird durch die Berechnung aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände bestätigt, während eine direkte Messung unmöglich ist. Die sonst ungenügenden Daten für *Sauerstoff* wurden benutzt, um mit Hilfe obiger Verallgemeinerungen die vollständigen Beziehungen für dieses Gas zu bestimmen. Anzeichen für die Assoziation des absorbierten Gases wurden in keinem Falle gefunden. Das allgemeine Diagramm ist deshalb von Nutzen, weil man mit seiner Hilfe die günstigsten Temp. u. Drucke ermitteln kann, bei denen die Trennung irgend zweier Gase durch selektive Absorption in Holzkohle auszuführen ist.

Der Ausdruck für K für die verschiedenen Gase wächst, wenn die molekulare Zus. komplexer wird; die Werte ordnen sich in derselben Reihenfolge an wie die Molekularrefraktion und das Molekularvolumen der Gase. — Aus der BERTRANDSchen Dampfdruckformel läßt sich eine bequeme Methode zur Berechnung latenter Wärmen ableiten. Diese Methode wurde dazu benutzt, die Verdünnungswärmen aus den Isosterenkurven zu berechnen. Bei einer Konzentration von 1% sind die so erhaltenen Werte von λ für jedes Gas annähernd proportional K und infolgedessen proportional der Änderung der Temp. bei einer kleinen Konzentrationsänderung. Der tatsächliche thermische Effekt wurde gemessen; die Übereinstimmung mit den berechneten Werten von λ liegt innerhalb der experimentellen Genauigkeit. Die Änderung von λ mit der Temp. bei der gleichen Konzentration ist von derselben Ordnung wie bei „idealen konzentrierten Lsgg.“ — Sie ist sehr gering,

während die Änderung mit der Konzentration bei konstantem Druck oder konstanter Temp. viel größer ist. Wenn bei der Konzentrationsberechnung irgendeine andere Funktion (z. B. Größe der Holzkohlenoberfläche) an Stelle der Kohlenmenge verwendet würde, so würden, obgleich die Gestalt der Kurven praktisch die gleiche bliebe, und die isobarische Beziehung der geraden Linie in bezug auf Gültigkeit ebenfalls sich nicht änderte, die geraden Linien aus ihrer Lage verschoben sein, wodurch jeder Zusammenhang mit den festliegenden Siedepunkten der reinen Dämpfe verloren ginge. Alle die erwähnten experimentellen Resultate lassen sich am besten deuten durch die Hypothese der Lösung, wobei die Holzkohle als stark überkaltete Fl. betrachtet wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **84**. 99 bis 106. 8/7. [5/5.*]; Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 129—201. 9/8. [1/4.]) BUGGE.

Ida Frances Homfray, *Die Beziehung zwischen Löslichkeit und dem physikalischen Zustand des Lösungsmittels im Falle der Absorption des Kohlendioxyds in p-Azoxyphenetol*. Geht man von der Annahme aus, daß die Absorption von Gasen in festen Körpern auf der B. einer Lsg. in einer unterkühlten Fl. beruht (vgl. vorstehendes Referat), daß also der amorphe Zustand des Lösungsmittels notwendige Voraussetzung für die Entstehung einer solchen Lsg. ist, und berücksichtigt man, daß nach SCHENCK (Ztschr. f. physik. **25**. 337; C. **98**. I. 823) isotrope Fll. mit der krystallinisch-fl. Phase nicht mischbar sind, so ist zu erwarten, daß ein indifferentes Gas von der isotrop-fl. Phase einer Verb. stärker absorbiert wird als von der krystallinisch-festen und -fl. Diese Überlegung wird durch den Vers. bestätigt. Denn wenn man *p-Azoxyphenetol* in einem geeigneten App. (vgl. Original) unter CO_2 erhitzt, so tritt zwischen 0° und 131° keine Änderung der Absorption, die wohl gleich 0 gesetzt werden kann, ein; oberhalb des ersten F. ($138,5^\circ$) erfolgt Absorption; erhitzt man nach eingetretenem Gleichgewicht weiter, so ist nur normale thermische Ausdehnung zu beobachten, bis bei der B. der isotropen Phase (168°) wieder eine deutliche Zunahme der Absorption eintritt, deren Gleichgewicht ebenfalls bei konstanter Temp. erreicht wird. Entsprechende Beobachtungen können, wenn auch weniger schnell, bei sinkender Temp. gemacht werden. Aus dem Resultat ist zu ersehen, daß die *krystallinisch-flüssige Phase* nicht die vollkommene Undurchdringlichkeit der starren Form gegen Gas besitzt. Der F. wird durch das gel. Gas unscharf gemacht u. um einige Grade erhöht. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1669—76. August. London. Univ. College.) FRANZ.

Hans Happel, *Zur Theorie der Entropievermehrung*. BOLTZMANN hat bekanntlich das Entropiegesetz für ideale Gase kinetisch abgeleitet. Der Vf. löst die gleiche Aufgabe für *reale Gase*, deren Molekeln den VAN DER WAALSSchen Voraussetzungen genügen. Die Beweisführung entzieht sich der Wiedergabe im Ref. (Ann. der Physik [4] **33**. 275—90. 30/8. [7/5.] Tübingen.) SACKUR.

Lüppo-Gramer, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 168; C. **1910**. I. 1483.) III. *Über den Antagonismus zwischen der mechanischen und der chemischen Veränderung der Silberhaloide im Lichte*. Vf. diskutiert Verss. von SCHULTZ-SELLACK (Ann. der Physik [2] **143**. 439) über die mechanische und chemische Wrkg. des Lichtes auf *Jodsilber*. Die Beobachtung desselben, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung am schwächsten ist, und daß Überzüge von Kolloiden rein mechanisch die Teilchen an der Trennung und Volumenvergrößerung hindern, wird vom Vf. bestätigt. Die SCHOLLSche Hypothese (Arch. wiss. Phot. **1**. 241) der katalytischen Wrkg. des O_2 bei der mechanischen Veränderung ist mit den Tatsachen (mit alkoh. AgNO_3 -Lsg. eingetrocknetes AgJ zeigt

im Licht die chemische, nicht die mechanische Veränderung) nicht im Einklang. Wenn die mechanische Veränderung des AgJ verhindert wird, wird die zugeführte strahlende Energie für die chemische Zers. verbraucht und umgekehrt.

IV. *Über die Farben des Silbers.* Vf. teilt Verss. mit über den Einfluß von zugefügtem Keimmaterial (kolloides Ag, resp. Au; letzteres beschleunigt die Reduktion mehr als Ag), resp. der Belichtungszeit auf die Farbe des Ag bei der Reduktion von AgNO₃ bei Ggw. von Gelatine, und diskutiert die Literatur über das gefärbte reduzierte Ag. Es ergibt sich, daß die Farbe lediglich von der Teilchengröße abhängt; die letztere nimmt von Gelb über Rot nach Blau zu. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 42—45. Juli. [1/5.] 99—103. August. [3/6.] Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

Alexander Samsonow, *Über den lichtelektrischen Effekt der Uranyl-salz-zellen.* BAUR sieht die Ursache des von ihm beobachteten Lichteffectes auf das Potential von Urano-Uranyelektroden in einer Steigerung des Lichtinhaltes der Uranosalze (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 683; C. 1908. II. 1447). Diese Annahme wird durch einige neue Verss. des Vfs. in Frage gestellt. Reine Uranolsgg. geben nämlich keinen lichtelektrischen Effekt, dagegen wurde dieser an Uranylsgg. beobachtet. Im Dunkeln eingestellte Elektroden geben beim Einbringen in eine belichtete Lsg. keinen Potentialhub. Alle Verss. sprechen dafür, daß im Lichte eine Aufladung der Elektroden eintritt. Die vom Licht getroffenen Molekeln der Lsg. geben freie Elektronen ab. Ob diese direkt von den Elektroden absorbiert werden, oder ob sie zunächst mit anderen Molekeln zu größeren Komplexen zusammentreten, die dann adsorbiert werden, muß dahingestellt werden (vgl. GOLDMANN, Ann. der Physik [4] 27. 494; C. 1909. I. 250). Jedenfalls ist eine weitere Erforschung der Photoketten wünschenswert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 12—18. Aug. [April.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

William Duane, *Über eine photographische Methode der Registrierung von α -Teilchen.* Im wesentlichen S. 780 referiert. Nachzutragen ist folgendes: Das die Bewegungen des Elektroskopplättchens wiedergebende Photogramm zeigt, abgesehen von kleineren Abweichungen von der Nullage, bei gewissen Experimenten auch in Abwesenheit einer stark radioaktiven Substanz Unterbrechungen der Hauptlinie, die ähnlich denen sind, welche man unter der Einw. der α -Strahlen registriert. Sie folgen nur regelmäßiger aufeinander wie die auf α -Teilchen zurückzuführenden Abweichungen. Eine Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus, doch scheint sie nicht durch Anwesenheit fremder aktiver Substanz hervorgerufen zu werden. (Le Radium 7. 196—98. Juli. [12/7.] Paris. Fac. des sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung optisch-chemischer Konstanten.* Gegen das BRÜHLsche Verf. zur Berechnung optisch-chemischer Konstanten ist der Einwand zu erheben, daß es die Möglichkeit dynamischer Isomerie bei Aldehyden und Ketonen nicht berücksichtigt und ferner den Einfluß einfacher Kohlenstoffbindungen grundsätzlich vernachlässigt. Während jener Fehler natürlich zu Differenzen zwischen theoretischen und gefundenen Werten führt, hat dieser nur einen Einfluß auf die Grundkonstanten. Vf. zeigt nun, wie man unter Anwendung der in seiner Monographie: „On the Calculation of Thermo-chemical Constants, 1909“, entwickelten Prinzipien optisch-chemische Fundamentalkonstanten herleiten kann, die bei der Berechnung von Mol.-Refr. aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Werten führen, die mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Nur sei noch darauf hingewiesen, daß sich bei Benutzung der neuen Konstanten die Mol.-Dispersionen der

KW-stoffe als rein additive Größen allein aus den Dispersionswerten der in der Molekel vorkommenden Bindungen zwischen C-Atomen darstellen lassen. (Chem. News 102. 3—6. 1/7. 14—15. 8/7. London.)

FRANZ.

O. D. Tauern, *Über das Auftreten des Kerrphänomens in Gläsern und über eine Bestimmung der Kerrkonstanten für Schwefelkohlenstoff*. Die Verss. liefern eine Bestätigung der von KERR (Philos. Magazine [5] 20. 363) beobachteten Tatsache, daß das Kerrphänomen auch bei Gläsern im homogenen elektrischen Felde auftritt und der Erscheinung in Fl. völlig entspricht. Die Konstante wächst mit steigendem Bleigehalt des Glases. Die Kerrkonstante für Schwefelkohlenstoff beträgt für Na-Licht $30,42 \cdot 10^{-8}$. Die durch das Kerrphänomen verursachte Doppelbrechung ist in hohem Maße von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängig. Im C. G. S.-System definiert sich die Kerrkonstante als Differenz des Brechungskoeffizienten für parallel und senkrecht zu der Richtung des Feldes polarisierte Strahlen beim Potentialgefälle Eins. Das Kerrphänomen läßt sich gut zur genauen Best. hoher Potentialdifferenzen verwenden. (Ann. der Physik [4] 32. 1064—84. 8/7. [13/4.] Lab. von HIMMELDT. Freiburg i. B.)

BLOCH.

Wojciech Świątosławski, *Thermochemische Analyse einiger Tautomere*. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 941; C. 1910. I. 1123.) Die Analyse thermochemischer Daten organischer Verb. hatte den Vf. zur Aufstellung sogenannter thermochemischer Charakteristiken einzelner Atombindungen geführt. Diese Charakteristiken ermöglichen, die Energieinhalte tautomerer Formen derselben Verb. zu berechnen. Vf. führte diese Berechnungen für einige Beispiele klassischer Tautomere aus, und zwar mit dem Ergebnis, daß die gegenseitige Umwandlung der tautomerer Formen von *Acetessigsäureester*, *Isatin* und *Chinonoxim* ohne Wärmetönung stattfindet oder von sehr geringen Wärmeeffekten begleitet wird. Für die beiden tautomerer Formen von *Methylisatin* ergaben sich ziemlich verschiedene Energieinhalte, der gegenseitige Übergang beider Formen muß also von einem bedeutenden Wärmeeffekt begleitet sein, und deshalb findet er auch nicht statt. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 469—77. 15/7. Kiew. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

M. Centnerszwer, *Einige Versuche über die Trägheit des Sauerstoffs dem Phosphor gegenüber*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 26. 1; C. 98. I. 170 und S. 39.) Vf. hatte die Partialdrucke des Sauerstoffs bestimmt, bei denen Lsgg. des Phosphors in Ricinusöl, Paraffinöl u. in Vaselinöl bei 0 u. 25° anfangen zu leuchten. Außerdem hatte er noch die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors in Ricinusöllsgg. durch gasförmigen Sauerstoff bei 25° gemessen. Diese Unterss. haben ergeben: 1. daß die Erscheinungen der Trägheit des Phosphors dem Sauerstoff gegenüber auch in Phosphorlsgg. auftreten; 2. daß mit abnehmendem Partialdruck des Phosphors auch der Leuchtdruck des Sauerstoffs abnimmt; 3. daß durch Auflösung des Phosphors in nichtflüchtigen Ölen dessen Oxydationsfähigkeit gesteigert wird; 4. daß sich während der Oxydation des Phosphors eine unbekanntes Verb. bildet, die den Oxydationsprozeß autokatalytisch hemmt; 5. daß diese Verb. wahrscheinlich mit derjenigen identisch ist, die die Oxydation des festen Phosphors durch Sauerstoff vom Atmosphärendruck hemmt. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 526—37. 15/7. Riga. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

Sven Odén, *Experimentaluntersuchung über die Einwirkung von Krystalloiden auf kolloidalen Schwefel*. (Vgl. SVEDBERG, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide

4. 49; C. 1909. II. 1612.) Der Vf. bestimmt die S-Konzentrationen, die mit verschiedenen konz. NaCl-Lsgg. bei 16° im Gleichgewicht sind; doch sind die Resultate von der Vorgeschichte der Lsgg. abhängig, so daß mit einer einzigen Schwefel-Lsg. gearbeitet werden muß, um vergleichbare Resultate zu haben. Ist s der Prozentgehalt der Lsg. an S, n die Salzkonzentration in Zentimol pro Liter, so gilt die Formel: $s n^{2.8} = 32810$. Die S-Konzentration liegt dabei zwischen 5,4 u. 0,07%, die NaCl-Konzentration zwischen 1,2 und 4,3%. — Zu zweit wird der dispersitätsvermindernde Einfluß von Kationen auf den kolloidalen Schwefel untersucht. Der Einfluß der verschiedenen Kationen auf die Koagulation ist stark, der der Anionen gering. Als kritische Salzkonzentration wird diejenige bezeichnet, bei der die Trübung durch ausgefallenen S nicht mehr verschwindet; sie läßt sich scharf bestimmen. Während die ursprüngliche hellgelbe Lsg. im Ultramikroskop kein Teilchen sehen läßt, nur einen Lichtkegel, zeigen die durch genügenden Kalziumsatz getrübbten Lsgg. deutliche Teilchen mit BROWNScher Molekularbewegung. Bei Zusatz von K- und Ba-Salzen in kleinen Mengen entsteht oft eine haltbare, milchige Trübung ohne Bodensatz. Die zur Best. der kritischen Konzentrationen benutzte Lsg. enthält 1,4% S und 0,04% NaCl; von ihr werden 5 cem mit 4 cem dest. W. versetzt, dann wird die Salzlsg. schnell bis zur bleibenden Trübung zugegeben. Der durch NH_4 - und Na-Salz gefällte S löst sich in k. W. leicht wieder auf; in h. W. lösen sich alle Ndd. leicht. Nimmt man den reziproken Wert der kritischen Konzentration (Mol. pro Liter), so gibt folgende Tabelle die Resultate wieder:

	Li	NH_4	Na	K	Rb	Cs
Cl.	1,1	2,3	6,1	47,5	63	108
NO_3	—	2,0	6,1	45,5	—	—
SO_4	—	1,7	5,7	39,7	—	—

Der Einfluß des Atomgewichts des Kations ist deutlich. Das gleiche gilt für die Erdalkalisalze und die Schwermetallsalze (Mg ca. 110, Ca ca. 245, Sr 385, Ba ca. 470): Je höher das Atomgewicht des Kations ist, desto stärker koagulierende Eigenschaften hat das Salz. Kationen fällen, Anionen dispergieren. Basen wirken wie Salze; verd. A. fällt nicht, wohl aber konz. Der Einfluß der S-Konzentration auf die zur Fällung mit KCl nötige Salzmenge wird untersucht; folgende Konzentrationen gehören zusammen: 1,36% S—0,018 n. KCl, 0,74% S—0,022 n. KCl, 0,29% S—0,025 n. KCl, 0,095% S—0,036 n. KCl, 0,022% S—0,077 n. KCl. Die Koagulationsgeschwindigkeit der verschiedenen konz. S-Lsgg. ist sehr verschieden.

Eine trüb gewordene Lsg. wird bei Zusatz von Säure sehr schnell wieder klar. Die kritische Salzkonzentration wächst mit dem Säuregehalt anfangs; von einem gewissen Säuregehalt an sinkt die kritische Salzkonzentration wieder. Folgende SS. werden untersucht: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, HBr und Ameisensäure: als Fällungsmittel wird wieder KCl benutzt. Die S-Lsgg. sind 1,5—1,6% und enthalten kleine Mengen NaCl. Ist die Säurekonzentration (Normalität) m , die kritische KCl-Normalität s , so gibt eine Formel $p = A m^\beta$ die Kurven recht gut wieder, wo A u. β Konstanten sind: A für HCl 1,0, für H_2SO_4 1,88, für HNO_3 1,0, für HBr 2,0, β für HCl 0,54, für H_2SO_4 0,534, für HNO_3 0,68, für HBr 0,39. Die Kurve für Ameisensäure verläuft ganz anders: Die kritische KCl-Konzentration steigt mit der Säurenormalität selbst bis $n = 8$ fast linear an. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 31. 19 SS. 26/3. [Jan.] Uppsala. Chem. Lab.) W. A. ROHR-Greifswald.

Frank Playfair Burt, *Ein neues Sulfid des Stickstoffs*. Der Vf. wollte den Dampf des gelben Schwefelstickstoffs, N_4S_4 , in einer evakuierten Glasröhre mittels

einer Silberspirale analysieren. Über 200° war die Zers. vollständig; bei einer Temp. des Ag von 100 — 120° trat nur sehr geringe Rk. ein (vorteilhaft für die Reinigung des Schwefelstickstoffs von Schwefel). Beim Erhitzen im Vakuum der Quecksilberpumpe bildete das sich langsam verflüchtigende Sulfid über dem erhitzten Silber eine krystallinische, gelbe Schicht. Nach einigen Stunden bildete sich ein blauer Überzug in der Röhre, welche zur Pumpe führte, und allmählich auch in der evakuierten Röhre. Nachdem das gesamte Sulfid sublimiert war, wurde abgekühlt und Luft in die Röhre gelassen. Der blaue Überzug erwies sich als unl. in organ. Lösungsmitteln, in welchen gelber Schwefelstickstoff l. ist, er zersetzte sich in warmem Wasser, mit Bromwasser trat Lösung ein. Mit Soda erwärmt, entwich NH_3 . An der Luft erhitzt, trat Zers. ein, wobei ein Geruch nach Jod auftrat. Im Vakuum auf 100° erhitzt, verflüchtigte sich die Substanz nicht. Im Schmelzröhrchen trat ungefähr beim F. des gelben Sulfids (188°) Zers. ohne Verflüssigung ein, die blaue Substanz wurde dabei gelb. Wurde diese Mischung in einer evakuierten Röhre bis auf wenige Grade unter den Schmelzpunkt des gelben Sulfids erhitzt, entstand ein blauer Dampfiring, u. wenn die Röhre ganz eintauchte, ein gelber Dampf, der sich an den kalten Stellen krystallinisch niederschlug. Ein auf andere Weise erhaltener Krystall, welcher identisch mit der blauen Substanz war, ergab nur eine Abweichung von 3% von der Zus. (NS)_L. Verschiedene Verss. lassen darauf schließen, daß das neue Sulfid aus einem flüchtigen und un-stabilen Zwischenprod. entsteht. Die Vorstufe dürfte ein Gas oder eine bei gewöhnlicher Temp. sehr flüchtige Fl. sein, welche verhältnismäßig weniger S enthält, da sie aus dem gelben Sulfid durch teilweise Reduktion entstanden ist, und da sie sich in das blaue Sulfid und N zersetzt.

Es ist möglich, daß die Sulfide des N sich als ebenso zahlreich erweisen, als die O-Analogen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1171—74. Juni. Univ. College. London.)
BLOCH.

Pierre Jolibois, *Über die Beziehungen zwischen dem weißen, roten und pyromorphen Phosphor*. Nach COHEN u. OLIE (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 1; C. 1910. I. 992) ist der gewöhnliche rote Phosphor keine bestimmte Form, sondern eine feste Lsg. des weißen P in dem P von der D. 2,34, deren Konzentration für jede Temp. einen bestimmten Wert annimmt. Diese Auffassung steht im Widerspruch mit den Beobachtungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 287; C. 1909. II. 1306). Um sich Gewißheit darüber zu verschaffen, ob der rote P als eine bestimmte Form zu betrachten ist oder nicht, hat Vf. die Dampfspannung des weißen, roten u. pyromorphen P gemessen u. dabei folgendes festgestellt: Der pyromorphe P ist unterhalb 450° , der rote P zwischen 450 u. 610° und der weiße P oberhalb 610° beständig. Der HITTORFSche P ist ein Gemisch des gewöhnlichen, krystallinischen u. des pyromorphen P. Die Theorie von COHEN u. OLIE hat durch diese Unters. keine Bestätigung erfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 382—84. [1/8.*].)
DÜSTERBEHN.

St. Tołhoczko und **M. Meyer**, *Die Schmelzwärmen von SbCl_3 , SbBr_3 , AsBr_3 und SnBr_4 in Beziehung zu deren Molekulargefrierpunktsdepressionen*. Vf. hatten die Schmelzwärmen von SbCl_3 , SbBr_3 , AsBr_3 und SnBr_4 aus den Messungen der Lösungswärmen dieser Verb. in festem und flüssigem (überkältem) Zustande in 20,5%ig. HCl-Lsg., bezw. 25%ig. HBr-Lsg. bestimmt und erhielten folgende Zahlenwerte:

Substanz:	SbCl ₃	SbBr ₃	AsBr ₃	SnBr ₄
Schmelztemperatur	73,2°	94,2°	31,0°	29,9°
Schmelzwärme in cal.	13,29	9,76	8,93	6,26
mol. Gefrierpunktserniedr., kryoskopische	184	267	206	305
mol. Gefrierpunktserniedr. calorimetrisch	179,5	276	205	292

Die aus diesen Schmelzwärmen berechneten mol. Gefrierpunktserniedrigungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit den früher auf kryoskopischem Wege bestimmten Konstanten. Zugleich zeigte sich, daß die von BERTHELOT (Thermochemie 1897 2. 156) für SnBr₄ angegebene Schmelzwärme, 7,07 cal., viel zu hoch ist. Außerdem wurde die *spezifische Wärme* der 25% ig. wss. HBr-Lsg. zu 0,715 cal. bestimmt. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 641—48. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

L. Bruner und J. Zawadzki, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle“*. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 267; Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 136; C. 1910. I. 5. 506.) Da die Formel von BODLÄNDER sich auf Grammäquivalente statt Mole des Ions bezieht, bedürfen die Rechnungen einer Korrektur. Bezogen auf Mole gilt für Sulfide:

$$\frac{Q}{2 \cdot 23 \cdot 100} = E_a + E_k - 0,029 \log L.$$

Danach berechnet sich aus dem Löslichkeitsprod. von Tl₂S die Zersetzungsspannung des Schwefelions zu $E_a = -0,545$. Die mit diesem Werte berechneten Löslichkeitsprodd. der Metallsulfide stimmen mit den experimentell ermittelten noch besser überein als die früher berechneten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 454—55. 28/7. [24/5.] Krakau II. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

J. von Zawadzki und A. Schagger, *Über Lösungswärme der Schmelzen des Kaliumnitrats mit Natriumnitrat*. Vf. hatten die Lösungswärmen mechanischer Gemische und Schmelzen des Kaliumnitrats mit Natriumnitrat in W. bestimmt. Diese Messungen haben ergeben, daß die Lösungswärmen der Schmelzen obiger Salzgemische, ebenso wie die Lösungswärmen entsprechender mechanischer Gemenge, sich additiv aus den Lösungswärmen der reinen Salze und deren Gewichtsverhältnissen in den Schmelzen vorausberechnen lassen. Da nun KNO₃ mit NaNO₃ eine unterbrochene Reihe von Mischkrystallen bildet, so folgt hieraus, daß die Bildungswärme dieser Mischkrystalle nur wenig verschieden von Null sein kann. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 498—505. 15/7. Riga-Dublanj.) v. ZAWIDZKI.

G. von Hevesy, *Über die Elektrolyse in Pyridin gelöster Erdalkalijodide*. Die Erdalkalijodide sind in Pyridin gut l., z. B. Bariumjodid 20,358 g pro Liter bei 25°. Die Lsgg. besitzen ein erhebliches Leitvermögen, das Äquivalentleitvermögen nimmt mit wachsender Verdünnung zu. Bei der Elektrolyse mit Diaphragma bildet sich nach kurzer Zeit eine an der Kathode fest haftende Deckschicht, die den Strom fast völlig unterbricht und aus Bariumhydroxyd und -carbonat besteht. Ihre B. muß auf die Anwesenheit von Wasserspuren zurückgeführt werden. Auch bei der Elektrolyse sorgfältig getrockneter Lsgg. tritt diese sehr fest haftende Schicht auf; sie besteht aber dann fast ausschließlich aus Hydroxyd und enthält kein Carbonat. Erst bei Verwendung eines Pyridins, das durch lang andauernde Elektrolyse von den letzten Spuren von W. befreit ist, erhält man an der Kathode eine Ausscheidung von metallischem Barium, das allerdings nach einiger Zeit auch bei tiefen Temp. mit dem Lösungsmittel unter B. eines rotbraunen Schlammes reagiert. Ähnlich verhalten sich die Lsgg. der anderen Erdalkalijodide. Mittels

Quecksilberkathode kann man Amalgame bis zu 30% Barium und 80% Stromausbeute erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 672—73. 15/8. [8/6.] Zürich. Lab. für Elektrochemie u. physik. Chemie. Eidgen. Polytechnikum.) SACKUR.

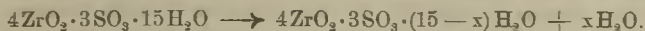
Daffy Wolk, *Über das Aluminiumnitrid, seine Darstellung und sein Schmelzen.* (Vgl. SERPEK, S. 367.) Im Anschluß an die Publikationen von KOHN-ABREST und SERPEK referiert Vf. kurz über die Ergebnisse seiner Studien auf diesem Gebiete (Diss. Nancy. 14/4. 1910). Erhitzt man sehr fein pulverisiertes Al in einem trocknen NH_3 -Strom, so ist die günstigste Bildungstemp. des Aluminiumnitrids, Al_3N_2 , 820 bis 850°. Unterhalb 700° findet keine merkliche Fixierung von N statt, bei 1000° geht die Absorption des N ziemlich rasch vor sich, während oberhalb 1100° das Prod. zusammensintert, sich zers. und keine konstante Zus. mehr zeigt. Das auf diese Weise dargestellte Aluminiumnitrid enthielt 33,6% N (Theorie für Al_3N_2 : 34,06%), ohne daß Kohlenstoff oder andere Metalle zugegen sind. Das Prod. bildet eine graue, amorphe M., die um so leichter durch W. zers. wird, je niedriger die Reaktionstemp. war. Das NH_3 -Gas, welches sich bei 700° in N und H zu zers. beginnt, bildet mit Al kein Amid, wie dies von GÜNTZ und MENTREL beim Ba beobachtet worden ist. — Die Abhandlung im Bull. Soc. Chim. de France enthält außerdem eine ausführliche historische Übersicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 318—19. [25/7.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 768—74. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Z. Weyberg, *Wachstums-, Auflösungs- und Regenerationspolyeder des Kaliumaluminium- und Ammoniumaluminiumalauns in wässrigen Lösungen von HCl und HNO_3 .* Zusätze kleiner Mengen von HCl zu den Lsgg. von Kalium- und Ammoniumalaun verursachen keine Änderung der Krystallform derselben. Bei höheren Salzsäurekonzentrationen, und zwar beginnend von der Konzentration 6 g HCl pro 100 g H_2O , erscheinen an den Krystallen die Flächen (211) und (201). Mit steigender Säurekonzentration verschwinden die Flächen (211) und (110), und die Flächen (201) werden breiter. In Lsgg., die mehr als 25 g HCl pro 100 g H_2O enthalten, wachsen nur Krystalle von der Kombination der Flächen (100), (111), (211). — Von der Konzentration 9,42 g HCl pro 100 g H_2O an stellt das Regenerationspolyeder eine Kombination der Flächen (111), (100), (110), (211), (221) dar. Bei einem Gehalt von 14 g HCl und darüber verschwinden allmählich die Flächen (211) und (221). — Analoge Erscheinungen wurden für die Abhängigkeit der Gestalt der Ätzfiguren von der Salzsäurekonzentration beobachtet. Hieraus folgt, daß dieselbe Konzentration von HCl gleichzeitig die Änderungen der Wachstums-, Auflösungs- und Regenerationspolyeder verursacht. — Ähnlich ist der Einfluß von HNO_3 auf die Krystallform der genannten Alaune, aber er beginnt bei höheren Konzentrationen. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 487—94. 15/7. Warschau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Otto Hauser und H. Herzfeld, *Über Zirkonsulfate. III. Über das 4:3-basische Zirkonsulfat und seine Hydrate.* (Vgl. HAUSER, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 185; Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 363; C. 1905. II. 101; 1908. I. 7.) Das 4:3-basische Zirkonsulfat sollte wegen seines hohen Reinheitsgrades als Ausgangsmaterial für die Neubest. des Atomgewichts von Zr dienen. Die Vf. untersuchten daher die Unveränderlichkeit seiner Zus. Das früher beschriebene Salz enthält nicht 14, sondern 15 Mol. H_2O entsprechend der Zus. $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; es bildet monokline, prismatische Nadeln von ziemlich schwacher Doppelbrechung; hat D. 2,50, ist gegen Reagenzien sehr beständig; es löst sich in verd. HCl und HNO_3 erst nach langem Kochen, konz. H_2SO_4 verwandelt es momentan in das neutrale Hydrat, hohe Hydroxyionenkonzentrationen wirken nur wenig zers. ein. Unters. von Präparaten, die über sehr verd. Schwefelsäure (spez. Gew. ca. 1,20) getrocknet waren, ließen

ersehen, daß nur die *Hydrate* $4ZrO_3 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$ und $4ZrO_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$ als gesonderte chemische Individuen bestehen. Zwischen diesen Hydraten führt die Dehydratation durch fortgesetzte Konzentration der H_2SO_4 nur zu Gemischen. Die Vorgänge sind irreversibel:



Werden diese Salze oder eine Mittelstufe auf höhere Temp. erhitzt, so erhält man allmählich wasserärmere Salze, bis bei etwa 300° das wasserfreie $4ZrO_3 \cdot 3SO_3$ resultiert. Auch hierbei erhält man als Zwischenprodd. nur Gemische, ausgenommen das zwischen 105—115° stabile Salz $4ZrO_3 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$, welches die Vf. als Stammsubstanz der obigen Hydrate betrachten, die sie in folgender Form schreiben: $Zr_4(SO_4)_3(OH)_{10} \cdot 10H_2O$ und $Zr_4(SO_4)_3(OH)_{10} \cdot 2H_2O$.

Beim Auflösen von $Zr_4(SO_4)_3(OH)_{10} \cdot 10H_2O$ in HCl und Fällen mit A. erhielten die Vf. chlorhaltige Prodd. Beim Eindampfen der HCl-Lsg. über konz. H_2SO_4 und Atzkali fand Aufspaltung statt unter B. von schön krystallisiertem Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Später krystallisiert dann auch das neutrale Zirkonsulfat-Tetrahydrat. Bei der Entwässerung des basischen Zirkonsulfats bei etwa 300° erhält man das Anhydrid $Zr_4O_3(SO_4)_3$ in Form weißer, anscheinend dem Hydrat mit $15H_2O$ pseudomorpher Krystalle von D. 4,1. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 369—75. 28/7. [35.] Anorgan. Lab. Technische Hochschule Berlin.)

BLOCH.

H. W. Fischer, Das negative Eisenhydroxyd. 1. Mitteilung. Die Darstellung und die Eigenschaften von negativem Eisenhydroxyd. Um „negatives Eisenhydroxyd“, d. i. ein solches, das sich in Alkali löst, darzustellen, verfährt Vf. so, daß er eine bestimmte Menge NaOH (z. B. 30 cem 5-n. NaOH) mit einer ausreichenden Menge (z. B. 20 cem) Glycerin versetzte und aus einer Bürette eine Eisenchloridlsg., die z. B. $\frac{1}{9}$ Fe⁺⁺⁺ n. ist, in das Gemisch hineinlaufen läßt, bis der Grad der Alkalität, den man erzielen will, erreicht ist. Das überflüssige NaCl, Glycerin und Alkali wird durch Diffusion entfernt. Die Schutzwirkg. des Glycerins, wie die von mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern, ist unzweifelhaft chemischer Natur. Die schwach alkal. Hydrosole des Eisenhydroxyds sind klare, mit tief rubinroter Farbe durchsichtige Fl.; man kann sie mit einem Eisengehalt von einigen Prozenten herstellen. Nach langer Dialyse gerinnt die Fl. zu einer rubinroten Gallerte, die sich durch Schutz oder Basenzusatz häufig wieder verflüssigen läßt; Gallerten mit 1% Eisenhydroxyd sind schon recht steif. Durch Erwärmen oder Gefrieren wird das Sol gefällt. — Die stark alkal. Lsgg. haben mit Lsgg. von Hämoglobin große Ähnlichkeit; sie werden durch H_2O_2 enorm intensiv blutrot gefärbt, besitzen die Fähigkeit, unter gewissen Umständen weit mehr als ihr Volumen beträgt Sauerstoff aufzunehmen; durch Schwefelammonium werden sie in Schwefelhämoglobin analoge, durch schöne Absorptionsstreifen ausgezeichnete Verbb. übergeführt. (Biochem. Ztschr. 27. 223—37. 8/8. [86.] Breslau. Physik. Inst. u. dermatol. Klinik d. Univ.)

RONA.

H. W. Fischer, Das negative Eisenhydroxyd. 2. Mitteilung. Das Eisenhydroxyd und das Serum. Kolloidales Eisenhydroxyd ist ein starkes Gift; 0,01 g tötet bei intravenöser Injektion ein Kaninchen infolge B. von Embolie. Eine Steigerung der Konzentration der Base reicht aber aus, um den Eintritt der Embolie zu verhindern. (Näheres über das Verhalten zum Serum vgl. Original.) Zum Schluß gibt Vf. einen App. zur Schnelldialyse an. (Biochem. Ztschr. 27. 238—45. 8/9. [12/6.] Breslau. Physikal. Inst. u. dermatol. Klinik.)

RONA.

Ed. Chauvenet, Über die Verbindungen des Thoriumchlorids mit Ammoniak. Das wasserfreie $ThCl_4$ bildet mit NH_3 drei Reihen von Verbb. Die erste Reihe

(1.—5.) entsteht durch Einw. von fl. NH_3 auf ThCl_4 bei -23° und allmähliches Erwärmen des Prod. auf höhere Temp., die zweite Reihe (6.—8.) durch Einw. von NH_3 -Gas auf ThCl_4 bei einer bestimmten Temp., die dritte Reihe (9.—12.) durch Einw. von fl. NH_3 auf irgend eine Verb. der zweiten Reihe. Die Verbb. 6. u. 11. sind identisch, ebenso 7. und 12. Ia der folgenden Tabelle bedeutet I. die annähernde Bildungs- und Zersetzungstemp. unter gewöhnlichem Druck, II. die Lösungswärme in HCl , III. die Fixierungswärme von n Mol. NH_3 durch ThCl_4 , IV. die Fixierungswärme von 1 Mol. NH_3 durch die unmittelbar folgende Verb.

	I.	II.	III.	IV.
1. $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$	-23°	+214,2	+225	+8,83 Cal.
2. $\text{ThCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$	-5°	+139,7	+172	+9,86 „
3. $\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{NH}_3$	$+15^\circ$	+82,75	+122,7	+11,76 „
4. $\text{ThCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$+45^\circ$	+73,14	+111,06	+15,23 „
5. $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	im Vakuum bei 15°	+61,7	+80	+20 „
6. $\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{NH}_3$	{ 20° , bei 25- tägiger Einw. }	+36,02	+169,43	+20,73 „
7. $\text{ThCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	{ $90-100^\circ$, bei ein- monatlicher Einw. }	+35,5	+148,7	+22,15 „
8. $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	{ 120° , bei 4-5- tägiger Einw. }	+37,3	+104,4	+26,1 „
9. $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$	-23°	+171,9	+267,3	+8,21 „
10. $\text{ThCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$	-5°	+93,7	+218	+9,34 „
11. $\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{NH}_3$	$+20^\circ$	+34,15	+171,3	+22,4 „
12. $\text{ThCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$+55^\circ$	+35,3	+148,9	— „

Die Verbb. der ersten Gruppe werden durch W. in NH_3 und unl. Thorerde zers., die Verbb. der zweiten Gruppe dagegen durch W. nicht angegriffen u. von der dritten Gruppe nur die Verb. mit 18 und 12 Mol. NH_3 zers. Die Verb. der ersten Gruppe verlieren im Vakuum ihr NH_3 bis zur Grenze von $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, diejenigen der zweiten Gruppe verändern sich dagegen im Vakuum nicht, während von den Verbb. der dritten Gruppe diejenigen mit 18 und 12 Mol. NH_3 in $\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{NH}_3$ übergehen. Beim Erhitzen über 100° gehen die Verbb. der ersten Gruppe zunächst in die Verb. $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ über, welche sich weiterhin in das Isomere der zweiten Gruppe verwandelt.

Die Verb. der ersten Gruppe sind demnach Additionsprodd. der allgemeinen Formel $\text{ThCl}_4 + n\text{NH}_3$, diejenigen der zweiten Gruppe mehr oder weniger ammoniakal. Chlorhydrate des Thoriumtetraamids, $\text{Th}(\text{NH}_3\text{Cl})_4$, $\text{Th}(\text{NH}_3\text{Cl})(\text{NH}_2(\text{NH}_4\text{Cl})_3)$, diejenigen der dritten Gruppe Additionsprodd. der Formel $\text{Th}(\text{NH}_3\text{Cl})_4 + n\text{NH}_3$. Oberhalb 120° existiert also nur ein einziges Ammoniakderivat, $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ oder besser $\text{Th}(\text{NH}_3\text{Cl})_4$; dasselbe geht bei $250-300^\circ$ in das *Thoriumtetraamid*, $\text{Th}(\text{NH}_2)_4$, bei Rotglut in das *Thoriumimid*, $\text{Th}(\text{NH})_2$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 387—89. [1/8.*])

DÜSTERBEHN.

Georges Karl, *Über einige neue Thoriumsalze*. Die S. 634 erwähnten Thoriumchloracetate, das *basische Thoriummonochloracetat*, $(\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{COO})_2\text{Th}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I.), das *basische Thoriumdichloracetat*, $(\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{COO})_2\text{Th}(\text{OH})_2$ (II.) und das *basische Thoriumtrichloracetat*, $(\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COO})_2\text{Th}(\text{OH})_2$ (III.) sind in verd. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH verschieden l. III. ist am wenigsten, II. am meisten l. Da das Thorium aus diesen sauren Lsgg. durch Basen gefällt wird, bildet es mit gechlorten Essigsäuren keine komplexen Verbb., wie mit Oxysäuren. I. u. III. sind wl. in h. A., II. l. 100 ccm W. von 25° lösen 0,0663 g I., 0,0887 g II. und 0,0091 g III. —

Thoriumborat, $(\text{BO}_3)_4\text{Th}_3$ (?). Heiße Boraxlsg. erzeugt in Thoriumnitrat einen weißen Nd., der nur bei einem Überschuß Borax ungelöst bleibt; er ist nicht krystallisiert zu erhalten; gibt auf ein Orthoborat stimmende Zahlen. Löslichkeitsbestst. mit W. sprechen jedoch gegen das Vorliegen einer beständigen Verb. Entweder verbindet sich die schwache Base ThO_2 nicht mit der schwachen Borsäure, oder die entstandene Verb. wird durch h. W. teilweise zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 57—62. 25/8. [9/7.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

R. W. Boyle, *Absorption und Adsorption der radioaktiven Emanationen*. Der Vf. hat die *Absorption der Thoriumemanation* durch Holzkohle untersucht. Die mit Luft gemischte Emanation streicht durch Röhren, die das Absorptionsmittel oder eine nicht absorbierende Substanz (feinkörnigen Quarz) enthalten, u. gelangt in die Ionisationskammer, wo der Strom, den sie erzeugt, mittels Elektrometer gemessen wird. Es wurde der Zusammenhang zwischen der Größe dieses Stromes, den Dimensionen der absorbierenden Körner, ihrer absorbierenden M. u. der Temp. der Kohle festgestellt. Die diesbezüglichen Kurven sind im Original einzusehen. Die Resultate stimmen mit den theoretisch ableitbaren Ergebnissen überein. Es ergibt sich, daß die Zahl der pro ccm Kohle absorbierten Atome Emanation bei gewöhnlicher Temp. ca. 50-mal so groß ist wie die Zahl der Atome, die pro ccm in der umgebenden Luft enthalten sind; d. h. daß die Konzentration der Emanation in der Kohle ca. 50-mal so groß ist wie die Konzentration außerhalb der Kohle. Aus allen Verss. geht hervor, daß die Absorption, um die es sich handelt, ein reines Oberflächenphänomen, also eigentlich Adsorption, ist.

Weitere Unterss. hatten die Änderung der durch verschiedene Fl. bewirkten Absorption mit der Temp. zum Gegenstand. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Wasser, Salzlösungen, Alkohol, Schwefelsäure und Petroläther. Die Resultate sind ähnlich denen mit Holzkohle. Die Löslichkeit der Thoremation nimmt für diese Fl. in folgender Reihenfolge zu: Lsgg. von CuSO_4 , CaCl_2 , H_2O , H_2SO_4 , A., Petroläther. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich für die Löslichkeit der *Radiumemanation*. (Le Radium 7. 200—4. Juli. [10/6.] Montreal. Mc GILL-UNIV. Lab. RUTHERFORD.) BUGGE.

William Duane, *Über die Wärmeentwicklung in einem Gemisch von Radium mit einem phosphoreszierenden Salz*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1448; C. 1909. II. 336.) Der Vf. untersuchte nach der früher beschriebenen Methode, ob ein Gemisch von einem phosphoreszierenden Salz (ZnS , Willemit, Bariumplatinocyanür) mit *Radiumchlorid* dieselbe Wärme entwickelt wie das Ra allein. Es zeigte sich, daß das phosphoreszierende Salz die Wärmeentw. des Ra nicht nennenswert beeinflußt. Durch die Strahlen wird also keine chemische oder Atomenergie in Freiheit gesetzt. Die von 1 g *Radium* pro Stde. entwickelte Wärmemenge betrug 108, bzw. 110 Cal.; in einem anderen Fall, bei einem älteren, mehr Polonium enthaltenden Prod. 117 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 379—81. 1/8. [25/7.*].) BUGGE.

H. Herzhfinkel, *Über das Radioblei*. Der Vf. versuchte, aus der Lsg. des aktiven Bleinitrats das *Radium D* mit Hilfe von Metallen (Cu, Pb, Sn, Fe, Zn) zu isolieren. Es zeigte sich, daß eine Konzentrierung des Ra D in der Lsg., z. B. in der Zn-Lsg., nicht stattfindet. Eine Anreicherung von Ra D durch Krystallisation von Bleichlorid oder Bleibromid konnte ebenfalls nicht konstatiert werden. Es wurde ferner versucht, Ra D durch Mitreißen bei Fällungen zu erhalten; so wurde unl. Cernitrat durch Kochen des Nitrats in saurer Lsg., sowie basisches Eisenacetat aus der neutralen Lsg. ausgefällt, ohne daß ein Mitreißen

von Ra D beobachtet werden konnte. — Beim Auflösen von aktivem Blei in HNO_3 enthält das nicht gel. Blei Ra E und Ra F. Gibt man zur Lsg. Bariumnitrat und darauf eine bestimmte Menge H_2SO_4 , die alles Ba und einen Teil des Pb fällt, so sendet das Gemisch der Sulfate keine β -Strahlen mehr aus.

Weiter wurde das Verhalten von *Tierkohle* gegenüber Ra D untersucht. Es wurde eine bestimmte Menge Blutkohle, die in einer Lsg. von aktivem Blei erhitzt worden war, verglichen mit einem Nd. von basischem Eisenacetat gleicher Aktivität, der aus einem Teil derselben aktiven Bleislsg. ausgefällt worden war. Die Kohle verlor ihre Aktivität langsamer als das Acetat u. behielt schließlich eine schwache Aktivität, was bei dem Acetat nicht der Fall war. Wegen anderer hierhin gehörender Verss. sei auf das Original verwiesen. — Die Wrkg. der Kohle kann man erklären durch die gegenseitige Einw. der elektrischen Ladung der Kohle einerseits und der entsprechenden Ladung des radioaktiven Körpers andererseits. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache des Fehlens einer elektrischen Ladung beim Radium D.

Ein anderer Weg, der zur Isolierung des Ra D führen sollte, war die Dest. des radioaktiven Bleis. Mehrere Gramm des aktiven Pb wurden im Porzellangefäß auf $600\text{--}700^\circ$ erhitzt; das Destillationsprod. wurde in HNO_3 gel., die Lsg. eingedampft und bis zum Auftreten von Stickoxyden erhitzt. Die β -Aktivität war klein und verschwand nach einiger Zeit. Bei der Dest. eines Gemisches von Zn und Pb erhielt man ein Prod., das konstant blieb und ein wenig aktiver als das Ausgangsmaterial war. Wahrscheinlich destillieren bei der Dest. von metallischem Pb zuerst Ra F und Ra E, dann das Ra D. Erhitzt man dagegen einen Pt-Draht, der mit einer Schicht Ra D, E und Polonium bedeckt ist, so destilliert zunächst Ra D über. Die langsame Verdampfung bei relativ niedriger Temp. ist vielleicht imstande, im Destillationsgefäß das Pb konzentrierter zu hinterlassen. — Ein Gemisch von aktivem Pb und wenig Silber mit Zn wurde erhitzt; die sich bildende Legierung, die oben schwimmt und abgehoben werden kann, ist schwach aktiv; die Aktivität ist auf Polonium zurückzuführen. Erhitzt man eine derartige Legierung auf sehr hohe Temp. im Luftstrom, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Pb ein Ag-Tropfen; ein Blättchen dieses Ag zeigt eine schwache (Polonium-)Aktivität. Eine Isolierung des Ra D aus dem Blei gelang nicht. (Le Radium 7. 198—200. Juli. [20/7.] Paris, Faculté des sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

Werner von Bolton, *Über Wirkungen des Quecksilberdampfes*. Ein mit Bariumamalgam zum Teil gefülltes, durch Gummistopfen verschlossenes Reagenrohr zeigte nach längerer Aufbewahrung am unteren Rande des Stopfens einen schwarzen Ring, der als Kohlenstoff nachgewiesen wurde. Beim Erwärmen auf 100° tritt die schwarze Substanz schon nach wenigen Stunden auf, besonders auch in Ggw. von Schwefel. Die gleiche Wrkg. kommt allen Amalgamen zu, sie ist also dem Quecksilber, bezw. dessen Dampf zuzuschreiben. Ebenso wie *Kautschuk* werden die Dämpfe von *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Schwefelkohlenstoff*, *Kohlendioxyd* und *Schwefelwasserstoff* unter Abscheidung von Kohlenstoff, bezw. Schwefel zers., allerdings nur bei Ggw. von Spuren von Feuchtigkeit. In der ausgeschiedenen Kohlenstoffhaut zeigen sich u. Mk. auch wasserhelle Kryställchen, die aus Diamant zu bestehen scheinen. Nicht vulkanisierter Kautschuk nimmt etwas Quecksilber auf und wird spröde und pulverisierbar wie Schellack. Auf diese zersetzenden Eigenschaften des Quecksilberdampfes ist wahrscheinlich auch seine bactericide Wrkg. zurückzuführen. Die B. der nicht vegetabilischen Kohlenstofflager von Graphit und Diamant sind vielleicht durch die Einw. anderer Metalldämpfe auf Kohlendioxyd zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 667—68. 15/8. [7/5.*] Vortr. Haupt-

vers. Deutsche Bunsengesellsch. Gießen-Berlin-Nonnendamm. Lab. von SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

D. Gernez, *Über die Farbe, welche farblose Lösungen gefärbter Körper plötzlich im Augenblick des Erstarrens des farblosen Lösungsmittels annehmen.* Ähnlich wie die farblose Lsg. von Hg in geschmolzenem P sich beim Erstarren durch das ausgeschiedene Hg plötzlich schwarz färbt (S. 716), verhalten sich auch die farblosen Lsgg. von *Quecksilberjodid* in einer Reihe von Lösungsmitteln. So färben sich die farblosen Lsgg. des HgJ_2 in den Paraffinen, Naphthalin, Walrat und Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, beim Erstarren augenblicklich kanariengelb und dann langsam und allmählich rot. Die farblosen Lsgg. von HgJ_2 in Chloralhydrat, Phenol, Äthylurethan, Resorcin und Brenzcatechin färben sich beim Erstarren gleichfalls sofort gelb, doch geht hier die gelbe Farbe rascher in Rot über. Eine andere Reihe von farblosen Lsgg. des HgJ_2 , z. B. solche in Formanilid, Salol, Menthol, Thymol und Benzophenon, bleiben beim Abkühlen zunächst farblos überschmolzen, um erst beim Impfen mit einer Spur des festen Lösungsmittels plötzlich zu erstarren und gelb zu werden, worauf die gelbe Farbe mehr oder weniger rasch in Rot übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 272—76. [25/7*].) DÜSTERBEHN.

W. G. Duffield, *Die Wirkung des Druckes auf Bogenspektra. 3. Silber; 4. Gold.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 31. 378; C. 1909. I. 265.) Sowohl im Spektrum des *Silbers*, als auch in dem des *Goldes* werden die Linien mit zunehmendem Druck breiter. Sie erleiden in beiden Fällen eine Verschiebung nach Rot zu. Bei hohem Druck verschwindet das Linienspektrum und ein Bandenspektrum tritt auf, das sich allmählich in ein kontinuierliches Spektrum umwandelt. — Im Ag-Spektrum wurde das Gebiet zwischen λ 4000 und λ 4600 untersucht. Die Linien in dieser Gegend verbreitern sich unsymmetrisch. Die Linien werden dabei entweder verschwommen u. bandenartig, oder sie behalten definierten Liniencharakter, oder sie werden zum violetten Rand einer Bande, die sich mit zunehmendem Druck weiter nach Rot zu erstreckt. Zwischen ursprünglicher Intensität einer Linie und der Breite bei erhöhtem Druck konnten einfache Beziehungen nicht aufgefunden werden. Die Größe der Verbreiterung der ersten Unterserienlinie beträgt bei 20 Atmosphären Druck ca. 120 Å.-E. Die Struktur der Linien, die bei zunehmendem Druck verwaschen werden, ist für die beiden Seiten derselben Linie und auch für verschiedene Linien desselben Typus verschieden. In anderen Teilen des Spektrums wie zwischen λ 4000 und λ 4600 wurden auch einige Verschiebungen nach Violett zu beobachtet. Die Zunahme der Verschiebung mit dem Druck ist für verschiedene Linien verschieden. Diejenigen Linien, die ursprüngliche Umkehrung zeigen, weisen bei Drucken bis zu 20 Atmosphären Zeichen von Umkehrung auf. Mit zunehmendem Druck werden die Umkehrungen breiter. Es existieren 2 unsymmetrische Typen von Umkehrungen: der absorbierte Teil ist entweder auf der violetten oder auf der roten Seite des Zentrums der Linie bei 1 Atmosphäre. Die relative Intensität der Ag-Linien verändert sich mit dem Druck. Die Linien der ersten Unterserie sind relativ am schwächsten; sie werden zuerst breite, diffuse Banden und sind die letzten, die sich vollständig auflösen. Die Linie der zweiten Unterserie verschwindet ohne anormale Verbreiterung und gibt nicht zu B. eines diffusen Bandes Veranlassung.

Das Bandenspektrum, das zuerst bei 20 Atmosphären Druck bemerkbar ist, ist ein Emissionsspektrum. Alle Banden werden mit zunehmendem Druck breiter; die Verbreiterung erfolgt symmetrisch. Die Breite der größten gemessenen Bande betrug ca. 40 Å.-E. Bei 20 Atmosphären Druck scheinen die Banden aus sehr feinen Linien zu bestehen. Anscheinend findet eine kleine Verschiebung der

Banden mit zunehmendem Druck nach Rot zu statt. Keine der Banden ließ unter Druck eine Umkehrung erkennen. Einige Banden nehmen mit gesteigertem Druck an Intensität zu.

Das Spektrum des Goldbogens wurde zwischen λ 3500 und λ 5100 Å.-E. bei Drucken von 5—200 Atmosphären untersucht. Die Verbreiterung der Linien bei zunehmendem Druck ist für verschiedene Linien verschieden. Eine Struktur, wie sie an den Seiten der verbreiterten Ag-Linien beobachtet wurde, war nicht zu erkennen. Die Verbreiterung erfolgt symmetrisch und unsymmetrisch. Es verbreitern sich mehr Linien nach Rot als nach Violett. Die intensiveren Teile derjenigen Linien, die sich nach Rot verbreitern, werden nach der Richtung der größeren Wellenlänge hin verschoben. Die Verschiebung der anderen Linien ist weniger deutlich und erfolgt nach Violett. Bei niederen Atmosphärendrucken über 1 ist die Verschiebung etwas größer als bei hohen. Für verschiedene Linien ist der Betrag der Verschiebung verschieden. Bei einigen Linien ist die Verschiebung pro Atmosphäre annähernd proportional dem Kubus der Wellenlänge. Als größte mittlere Verschiebung pro Atmosphäre wurden 7·8 Tausendstel Å.-E. gemessen; die größte individuelle Verschiebung betrug bei 200 Atmosphären 1·26 Å.-E. Umkehrung wurde bei keiner Linie unter Druck beobachtet. Die Intensität der Au-Linien wird durch Erhöhung des Druckes in verschiedener Weise beeinflußt. Der Übergang vom Linien- zum Bandenspektrum ist beim Au nicht so charakteristisch wie beim Ag. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 118—23. 28/7. [4/2.* u. 9/6.*.])

BUGGE.

M. Le Blanc und F. Kerschbaum, *Elektrizitätsleitung durch festes Chlor-silber*. II. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 242; C. 1910. I. 1491.) Die früher beschriebenen Erscheinungen lassen sich zwanglos erklären durch die Annahme dünner Silberfäden, die eine metallische Leitung zwischen den Elektroden vermitteln. Eine Reihe neuer Verss. stützt diese Annahme. Auch bei Brom- und Jodsilber treten ähnliche Widerstandsabnahmen nach Anlegen einer Potentialdifferenz auf. Eine Elektronenleitung des Salzes braucht nicht angenommen zu werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 680—81. 15/8. [13/7.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

W. H. Sloan, *Über die Darstellung eines Cupronitrats*, $\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. In den Schenkel A des in Fig. 15 abgebildeten Glasrohres bringt man eine annähernd gewogene Menge des Cuprinitrats, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. [Dies Salz erhält man durch Sättigen einer krystallisierenden Lsg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit NH_3 . Es ist luftbeständig und sll. in NH_3 .] Dann leitet man NH_3 durch beide Schenkel u. schmelzt den Schenkel A zu. In B bringt man ein Stück blankes Kupferblech u. schmelzt ebenfalls ab. Nun wird durch den Hahn der Schenkel A unter Kühlung mit fl. NH_3 gefüllt. Die entstehende Lsg. des Kupfernitrats gießt man nach B über und wäscht den Schenkel A durch wiederholte Destillation von NH_3 aus B nach A aus. Läßt man nun durch den Hahn langsam das NH_3 abdestillieren, so krystallisiert das farblose Salz $\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ aus. Es ist an der Luft nicht beständig, sondern oxydiert sich rasch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 972—73. August.)

PINNER.

Witold Broniewski, *Über die elektrischen Eigenschaften der Aluminium-Silber-Legierungen*. (Vgl. S. 433.) Die Resultate der Arbeit zeigen die graphischen

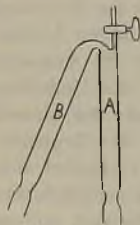
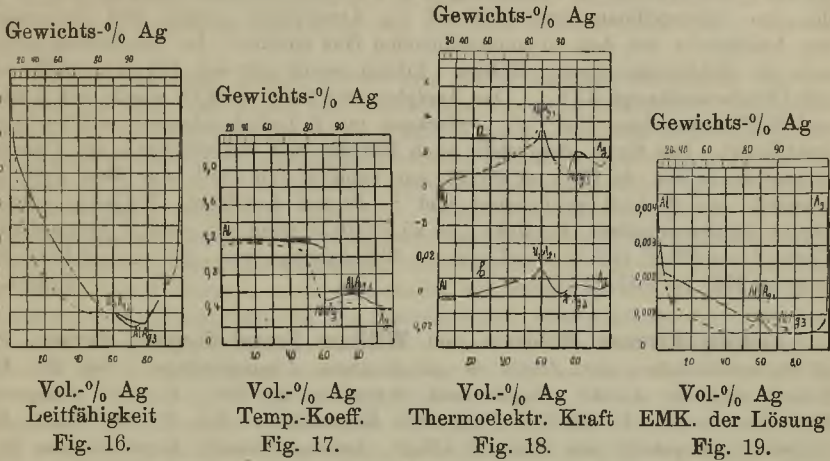


Fig. 15.

Darst. Fig. 16—19. Fig. 17 gibt den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100° wieder, Fig. 18a die thermoelektrische Kraft bei 0°, bezogen auf Blei, Fig. 18b die Änderung dieser thermoelektrischen Kraft mit der Temp. Die EMK. der Lsg. in Ammoniumchlorid (Fig. 19) ist bezogen auf eine mit MnO_2 depolarisierte Kohlenelektrode. In Fig. 16—18 gelten die punktierten



Linien für die feuchten Legierungen; in Fig. 19 bezeichnet die ausgezogene Linie das Maximum der EMK., die punktierte Linie die Grenz-EMK. der trockenen Legierung.

Die Diskussion der obigen Kurven gestattet, auf die Existenz zweier definierter Verb., Al_2Ag_3 und $AlAg_3$, zu schließen. Eine Verb. $AlAg$ scheint nicht zu existieren; die Legierung dieser Zus. zeigt u. Mk. heterogene Struktur. — Metallisches Silber, erhalten durch Reduktion des Chlorids mit Na_2CO_3 , gereinigt durch Elektrolyse und im Vakuum geschmolzen, besitzt einen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $\alpha = 0,00415$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1754 bis 1757. [27/6.*])

BUGGE.

G. G. Urasow und **Rudolf Vogel**, *Über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesium-Legierungen*. Die früheren Untersuchungen der beiden Vf. (VOGEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 169; C. **1909**. II. 969; URASOW, Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 375; C. **1910**. I. 245) weichen in einigen Einzelheiten ab. Eine Nachprüfung, verbunden mit brieflichem Meinungs-austausch, führte die Vf. zu folgenden Resultaten: Zwischen 69 und 75 At.-% Mg und 716—796° existiert (URASOW) eine Verb. Au_2Mg_5 . Beim Abkühlen zerfällt diese bei 716°, wie die mkr. Unters. (VOGEL) zeigt, in $[AuMg_2 + AuMg_3]$. Die Lücke zwischen den gesättigten Mischkrystallen von Au und AuMg zeigt mit sinkender Temp. eine Verbreiterung, indem der an Au gesättigte Mischkrystall von AuMg dicht unterhalb der eutektischen Horizontalen (VOGEL) in Au-Mischkrystalle und weniger Au-haltige AuMg-Mischkrystalle zerfällt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 442—47. 28/7. [11/6.] Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. für allgem. Chem. Göttingen. Inst. für physik. Chem. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Ettore Cardoso und Georges Baume, *Kritische Konstanten des Acetylen und des Cyans*. Als App. benutzten die Vff. einen modifizierten Kompressor von RAMSAY und YOUNG in Verbindung mit 2 CAILLETETschen Blöcken, von denen der eine Stickstoffmanometer (bis auf $\frac{1}{10}$ Atmosphäre genau) und der andere das Arbeitsrohr mit dem zu untersuchenden Gas enthält. Im Arbeitsrohr befand sich ein elektromagnetischer Rührer. Erhitzt wurde mit wss. Glycerin (C_2H_2) und mit Chlorbenzoldampf (C_2N_2). Das Acetylen (aus $CaC_2 + H_2O$) wurde mit $KMnO_4$ und KOH gewaschen, über P_2O_5 getrocknet, mit fl. Luft kondensiert und 8–10 mal fraktioniert. Das Cyan (dargestellt nach BRINER und WROCZYNSKI, vgl. Comptes rendus de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. Genève Juli 1910) war über P_2O_5 getrocknet, mit fl. Luft kondensiert und 8–10 mal destilliert. Folgende mittlere Werte wurden erhalten: *Acetylen*: $t_c = 35,5^\circ$ ($308,5^\circ$ absol.); $p_c = 61,5$ Atmosphären. *Cyan*: $t_c = 128,3^\circ$ ($401,3^\circ$ absol.); $p_c = 59,6$ Atmosphären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 141–43. [11/7.*])
BUGGE.

Andrew Norman Meldrum und William Ernest Stephen Turner, *Die Molekularassoziation der Amide in verschiedenen Lösungsmitteln*. Teil II. Die Unters. weiterer Amide: *Propionamid*, Krystalle aus Bzl., F. 80° , *Valeramid*, Krystalle aus Bzl., F. $126,5^\circ$, *n-Butyramid*, Krystalle aus Bzl., F. 114 – $114,4^\circ$, *Isobutyramid*, Krystalle aus Bzl., F. $127,5^\circ$, *Isobutylacetamid*, Krystalle aus Bzl., F. 118 – $118,8^\circ$, *Phenylcarbamid*, Krystalle aus A., F. $146,5$ – 147° , *Diphenylcarbamid*, Krystalle aus A., F. 239 – 240° , *Phenylacetamid*, Krystalle aus A., F. 157° , *Urethan*, Krystalle aus A., F. 49° , *Äthylacetanilid*, Krystalle aus Ä., F. 53° , *Methylacetanilid*, Krystalle aus Ä., F. 98 – 99° , *Lactanilid*, Krystalle aus W., F. $58,5$ – $59,1^\circ$, *Formanilid*, Nadeln beim Erstarren unter PAe., F. 47 – $47,5^\circ$, u. a. in den früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 876; C. 1908. II. 230) angewandten Lösungsmitteln bestätigte ebenfalls die NERNST-THOMSONSche Regel. Bezüglich der Amide ergibt sich, daß die aliphatischen Amide stark assoziiert sind; mit steigendem Mol.-Gew. sinkt die Assoziation; die Phenylgruppe vermindert die Assoziation; die am N völlig substituierten Amide haben normales Mol.-Gew. AUWERS' Annahme, daß der tertiäre N (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 541; C. 1900. I. 87) bei der Assoziation wirksam ist, bestätigt sich demnach nicht. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1605 bis 1616. August. Manchester. Univ. SHEFFIELD-Univ.)
FRANZ.

Thomas Campbell James, *Die Einwirkung von Basen auf α,β -Dibrombuttersäure und deren Ester*. (Vgl. JAMES, SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. London 95. 1543; C. 1909. II. 1997.) Die Konstante der Geschwindigkeit der Abspaltung von HBr durch wss. KOH bei 15° wurde für α,β -Dibrompropionsäure, Krystalle aus PAe., F. 63 – 64° , zu $134,3$, für α,β -Dibrombuttersäure, Krystalle aus CS_2 , F. 87° , zu $3,6$, für α,β -Dibrom- β -phenylpropionsäure zu $1,38$ in n. Lsg. gefunden. — Bei der Abspaltung von HBr aus α,β -Dibrombuttersäure durch verschiedene Basen (Alkalien, NH_3 , tertiäre Basen, Alkaloide) wird die bei Anwendung starker Basen nur kleine Ausbeute an α -Bromcrotonsäure im allgemeinen um so größer, je schwächer die Base ist. Zur Trennung von α -Bromcroton- und α -Bromallocrotonsäure diente das Verf. von MICHAEL und SCHULTHESS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 46. 257). Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren ineinander dürfte unter den Versuchsbedingungen nicht eintreten, doch scheint sich α -bromallocrotonsaures Kalium in alkoh. Lsg. in das wl. α -bromcrotonsaure Salz umzulagern. Die Zers.

der Ester der α,β -Dibrombuttersäure durch KOH ergab beim Äthyl- u. Allylester eine im Vergleich zur freien S. gesteigerte Ausbeute an α -Bromcrotonsäure, die aber nicht annähernd so groß ist, wie MICHAEL annimmt; der Methylester gibt nur Allosäure. — α,β -Dibrombuttersäureäthylester, farbloses Öl, Kp.₃₀ 123—124°. — Methylester, C₆H₉O₂Br₂, farbloses Öl, Kp.₁₅ 103°, Kp.₄₈ 125°. — Allylester, C₇H₁₀O₂Br₂, entsteht bei dreiwöchentlichem Stehen einer bei 0° mit HCl gesättigten Lsg. von 20 g S. in 50 g Allylalkohol, schweres Öl, Kp.₃₀ 141,5°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1565—73. August. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

Albert Cherbury David Rivett und Nevil Vincent Sidgwick, *Die Geschwindigkeit der Hydratation von Säureanhydriden: Bernsteinsäure-, Methylbernsteinsäure-, Itaconsäure-, Maleinsäure-, Citraconsäure- und Phthalsäureanhydrid*. Die in gleicher Weise wie beim Essigsäureanhydrid (Journ. Chem. Soc. London 97. 732; C. 1910. I. 2072) bei 25° bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Hydratation des Bernsteinsäureanhydrids: 0,001155; Methylbernsteinsäureanhydrids: 0,001609; Itaconsäureanhydrids: 0,001294; Maleinsäureanhydrids: 0,0115; Citraconsäureanhydrids: 0,00765; Phthalsäureanhydrids: 0,00461, werden wie die des Essigsäureanhydrids durch H-Ionen nicht beeinflusst, unterscheiden sich aber von dieser durch ihre Unabhängigkeit von der Konzentration. Entsprechend der Spannungstheorie haben Essigsäure- und Bernsteinsäureanhydrid dicht beieinanderliegende Werte; die Doppelbindung der Maleinsäure erhöht dagegen den Wert auf das 10-fache, während die Wrkg. des Benzolkerns zwischen der einfachen und der doppelten Bindung liegt. Eintretende Methylgruppen üben einen anormalen Einfluß aus, indem die Konstante des Maleinsäureanhydrids vermindert, die des Bernsteinsäureanhydrids erhöht wird; in diesem Fall tritt auch eine Ausnahme von der Regel ein, daß im allgemeinen die Hydratationskonstanten mit den *KK*. der SS. wachsen.

Nun hat WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 498) gezeigt, daß freie Dimethylmaleinsäure nicht isoliert werden kann. Da WALDEN'S Beobachtungen doch wohl durch ein Gleichgewicht zwischen S. und Anhydrid zu erklären sind, so könnte event. auch bei den vorliegenden Fällen eine Störung durch ein Gleichgewicht auftreten. Dem steht aber entgegen, daß sich diese SS. alle glatt titrieren lassen; ferner würde eine merkliche Umkehrung der Rk. eine zu kleine scheinbare *K*. und eine zu große Hydratationskonstante bedingen. Ein solches Gleichgewicht könnte also den Einfluß des Methyls nicht erklären, da dieses beide Konstanten im gleichen Sinne ändert. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1677—86. August. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.) FRANZ.

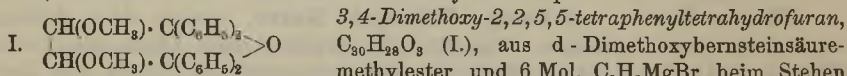
Thomas Purdie und George Ballingall Neave, *Optisch-aktive Methoxybernsteinsäure aus Äpfelsäure*. (Vgl. PURDIE, IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 79. 963; C. 1901. II. 401) *l*-Methoxybernsteinsäuremethylester, C₇H₁₂O₆, aus Äpfelsäuremethylester, 4 Mol. Methyljodid u. 2 Mol. Ag₂O bei 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, Öl, Kp.₁₅ 113—114°, D.₄²⁰ 1,1415, D.₄⁶⁰ 1,0983, [M]_D²⁰ = —96,8°, [M]_D⁶⁰ = —93,9°. — *l*-Methoxybernsteinsäureäthylester, C₉H₁₆O₆, Kp.₁₇ 126°, D.₄²⁰ 1,0676, D.₄⁶⁰ 1,0273, [M]_D²⁰ = —102,9°, [M]_D⁶⁰ = —100,1°. — *l*-Methoxybernsteinsäurepropylester, aus *l*-methoxybernsteinsäurem Ag, Ag₂C₆H₆O₆, und Propyljodid, Kp.₁₂ 145 bis 146°, D.₄²⁰ 1,0312, D.₄⁶⁰ 0,9908, [M]_D²⁰ = —109,0°, [M]_D⁶⁰ = —105,6. In Bzl. wird Molrotation und Mol.-Lsg.-Vol. der Ester erhöht, in A. vermindert; der Vergleich mit den Äpfelsäureestern ergibt, daß die Einführung des Methyls eine ziemlich konstante Erhöhung von [M]_D um ca. 80° bewirkt. — *l*-Methoxysucciniamid, C₆H₁₀O₃N₂, aus dem Methylester u. methylalkoh. NH₃, Prismen aus Methylalkohol, F. 178—179°, [M]_D²⁰ = —59,4° (c = 7,486 in W.), [M]_D²⁰ = —83,0° (c = 1,0460 in Methylalkohol); gegenüber dem Malamid ist nur eine geringe Erhöhung von

$[M]_D$ eingetreten. — *l*-Methoxysuccinianilid, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, aus dem Methylester und Anilin bei 130–140°, Nadeln aus Bzl., F. 158–159°, $[M]_D^{20} = -231,7^\circ$ ($c = 2,1096$ in Methylalkohol), $[M]_D^{20} = -158,9^\circ$ ($c = 2,1193$ in Eg.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 1517–24. August. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvador und St. Leonard. Chem. Lab. Glasgow and West of Scotland Technical College.)

FRANZ.

Thomas Purdie und Charles Robert Young, *Optisch-aktive Derivate der l-Methoxy- und d-Dimethoxybernsteinsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *l*-Methoxysuccinylchlorid, $C_5H_8O_3Cl_2$, aus *l*-Methoxybernsteinsäure und PCl_5 in Bzl., Kp.₅₅ 114–117°, $[\alpha]_D^{20} = -54,18^\circ$ ($c = 6,4317$ in Bzl.); existiert nach seinem optischen Verhalten nur in einer Form; gibt mit Methylalkohol den *l*-Methoxybernsteinsäuremethylester. *l*-Methoxybernsteinsäureanhydrid, $C_6H_8O_4$, aus *l*-Methoxybernsteinsäure beim Erhitzen mit 4 Thn. Acetylchlorid, Fl., Kp.₁₇ 130–132°, $[\alpha]_D^{20} = -83,91^\circ$ ($c = 5,6783$ in Aceton). — *Saurer l-Methoxybernsteinsäuremethylester*, $C_6H_{10}O_5$, aus dem Anhydrid beim Kochen mit Methylalkohol, Nadeln aus Lg. + etwas Ä., F. 46–48°, Kp.₁₀ ca. 145°, ll. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = -41,85^\circ$ ($c = 6,3086$ in W.); K-Salz, $[\alpha]_D^{16} = -19,05^\circ$ ($c = 3,936$ in W.). — *l*-Methoxysuccinamidsäure, $C_5H_8O_4N$, aus *l*-Methoxybernsteinsäureanhydrid und trockenem NH_3 bei 100°, Krystalle aus A. + Ä., F. 144°, ll. in A., Methylalkohol, wl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl., $[\alpha]_D^{20} = -29,41^\circ$ ($c = 4,7777$ in W.), $[\alpha]_D^{20} = -46,75^\circ$ ($c = 3,251$ in Methylalkohol). — *Verb.* $C_6H_8O_4(OCH_3)_2$, aus *l*-Methoxybernsteinsäuremethylester und 2 Mol. Natriummethylat bei 4-stdg. Erhitzen auf 60°, amorpher Nd. aus Bzl. durch Lg. gefällt.

d-Dimethoxysuccinylchlorid, $C_6H_8O_4Cl_2$, aus Dimethoxybernsteinsäure u. PCl_5 in Bzl., Prismen aus Ä., F. 90–93°, $[\alpha]_D^{20} = +79,85^\circ$ ($c = 5,3913$ in Aceton), $[\alpha]_D^{20} = 104,14^\circ$ ($c = 2,0357$ in Bzl.); gibt mit Methylalkohol *d*-Dimethoxybernsteinsäuremethylester, F. 52–53°. — *d*-Dimethoxybernsteinsäureanhydrid, $C_6H_8O_5$, aus *d*-Dimethoxybernsteinsäure oder ihrem Ba-Salz beim Erhitzen mit Acetylchlorid, cubische Krystalle aus Ä., F. 80–82°, $[\alpha]_D^{20} = +148,7^\circ$ ($c = 5,2573$ in Aceton). — *Saurer d-Dimethoxybernsteinsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_6$, aus dem Anhydrid beim Kochen mit Methylalkohol, Sirup, Kp.₁₆ 137–142°, $[\alpha]_D^{20} = +91,22^\circ$ ($c = 4,615$ in Aceton). — γ, δ -Dimethoxy- β, ϵ -dimethylhexan- β, ϵ -diol, $C_{10}H_{22}O_4 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, aus *d*-Dimethoxybernsteinsäuremethylester und CH_3MgJ , Nadeln aus PAe., F. 71°, swl. in W., l. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = -30,9^\circ$ ($c = 3,5244$ in Methylalkohol), läßt sich weder alkylieren noch acylieren; liefert bei wiederholter Dest. die *Verb.* $C_{10}H_{20}O_3$, campherähnlich riechendes Öl, Kp. 181 bis 186°, $[\alpha]_D^{20} = +13,35^\circ$ ($c = 4,495$ in Aceton), die nicht völlig rein erhalten wurde; sie ist wahrscheinlich das dem Glykol entsprechende Furanderivat. —



3,4-Dimethoxy-2,2,5,5-tetraphenyltetrahydrofuran, $C_{30}H_{28}O_3$ (I), aus *d*-Dimethoxybernsteinsäuremethylester und 6 Mol. C_6H_5MgBr beim Stehen über Nacht und Zers. des Prod. mit verd. H_2SO_4 , Krystalle aus Lg., F. 184–186°, unl. in W., Alkali, wl. in h. A., l. in w. PAe., sl. in Bzl., Chlf., $[\alpha]_D^{20} = -115,7^\circ$ ($c = 8,272$ in Bzl.); enthält wahrscheinlich noch eine Beimischung. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1524–36. Aug. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvador und St. Leonard. Chem. Lab.)

FRANZ.

Thomas Purdie und Paul Seidelin Arup, *Einwirkung von Grignardschen Reagenzien auf l-Methoxybernsteinsäuremethylester, Maleinsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid*. Während *l*-Methoxybernsteinsäureester durch CH_3MgJ in normaler Weise (vgl. das vorst. Ref.) in γ -Methoxy- β, ϵ -dimethylhexan- β, ϵ -diol, bezw. dessen Anhydrid übergeführt wird, erhält man bei Einw. von C_6H_5MgBr auf den Ester ein Gemisch zweier Verb., $C_{28}H_{22}O$ u. $C_{22}H_{18}O_2$. Erstere ist nach ihren Eigenschaften

2,2,5,5-Tetraphenyl-2,5-dihydrofuran (I.) und dürfte durch Abspaltung von Methylalkohol aus Methoxybernsteinsäureester und Umsetzung des Zwischenprod. mit C_6H_5MgBr entstanden sein. Hierfür spricht ihre B. aus *Maleinsäuremethylester*; aus Fumarsäureester konnte sie nicht erhalten werden. Verb. $C_{22}H_{18}O_2$ ist wahrscheinlich β, γ, γ -Triphenylbutyrolacton (II.), dessen B. durch die Annahme der



beiden Zwischenprod. $BrMgO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2CH_3$ und $BrMgO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : C(OMgBr) \cdot OCH_3$ leicht erklärt werden kann. Durch eine ähnliche Addition (KOHLEK, Amer. Chem. Journ. 31. 642; C. 1904. II. 444) wird *Maleinsäureanhydrid* in Desylacetophenon (SMITH, Journ. Chem. Soc. London 57. 643) verwandelt.

Experimentelles. Aus l-Methoxybernsteinsäuremethylester u. CH_3MgJ entsteht ein Öl, Kp.₃₃ 63—64°, das nach der Analyse ein Gemisch des γ -Methoxy- β, ϵ -dimethylhexan- β, ϵ -diols, $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, und seines Anhydrids ist; letzteres, $C_8H_{16}O(OCH_3)$, erhält man bei der Dest. des Gemisches bei gewöhnlichem Druck als Fl., Kp. 150—151°, $[\alpha]_D^{20} = 44,9^\circ$ ($c = 3,9185$ in Aceton). — 2,2,5,5-Tetraphenyl-2,5-dihydrofuran, $C_{28}H_{22}O$, aus l-Methoxybernsteinsäuremethylester und 8 Mol. C_6H_5MgBr bei 12-stdg. Stehen oder aus Maleinsäureester, Nadeln aus Bzl. + Ä., F. 190—191°, zl. in k. Bzl., wl. in A., Aceton, fast unl. in Ä.; ist opt.-inakt.; addiert Br; $KMnO_4$ oxydiert zu Benzophenon; liefert bei der Zinkstaubdest. *KW-stoff* $C_{28}H_{20} = (C_6H_5)_2C : C : C : C(C_6H_5)_2$ (vgl. BUTTENBERG, LIEBIGS Ann. 279. 329), farblose, rechtwinklige Tafeln aus A. + Ä., F. 157 bis 158°, wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., entfärbt $KMnO_4$ momentan und liefert bei der Reduktion mit Na und Amylalkohol $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Tetraphenylbutan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 121° (VALEUR, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 683; C. 1903. II. 566). — Triphenylbutyrolacton, $C_{22}H_{18}O_2$ (II.), mkr. Nadeln aus Bzl. + Ä., F. 160—161°, sublimiert bei 200° und 20 mm in Prismen, ll. in Aceton, Chlf., zl. in A., wl. in A., Bzl.; opt.-inaktiv; indifferent gegen Br in CS_2 ; entfärbt k. alkal. $KMnO_4$ nur langsam, das beim Kochen zu Benzophenon oxydiert; liefert beim Kochen mit alkoh. KOH ein in W. l. K-Salz, aus dem SS. Oxytriphenylbuttersäure, F. 140—145°, freimachen, die bei längerem Erhitzen auf 130° in das Lacton übergeht. Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren verwandelt sich das Lacton in ein isomeres Triphenylbutyrolacton, $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Maleinsäureanhydrid und 4,5 Mol. C_6H_5MgBr , Krystalle aus A., F. 126—127°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1537—46. Aug. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Lab.) FRANZ.

G. Maderna, Über das Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure und Äpfelsäure in Gegenwart von Ammoniummolybdat und Natriumphosphat. (Forts. von S. 761.) Aus seinen Unters. folgert Vf.: a) Das Studium des Verlaufes des Drehungsvermögens von Äpfel- und Weinsäure in Ggw. von saurem Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, erlaubt mit Sicherheit nur die Annahme der Existenz von 2 ziemlich beständigen Verb. zwischen Äpfel- und Weinsäure u. Ammoniummolybdat. Die Verb. zwischen Äpfelsäure u. Molybdat entspricht dem von GROSSMANN und PÖTTER beschriebenen *Dimalat*; die Verb. zwischen Weinsäure und Molybdat entspricht aber nicht der von ROSENHEIM und IRTZIG (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 33. 707) oder der von GERNEZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 105. 803; 109. 151) angegebenen Formel $C_6H_6O_6, \frac{2}{3}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Etwaige andere Verbb. zwischen Äpfel-, bezw. Weinsäure u. Ammoniummolybdat, die sich bilden könnten, müßten ziemlich unbeständig sein. Das Radikal PO_4 tritt kaum in komplexartige Verbb. der beiden organischen SS. mit Ammoniummolybdat ein, oder wenigstens läßt sich aus dem Studium des Drehungsvermögens kein derartiger Schluß ziehen. Jedenfalls sind über diese Verbb. noch weitere Verss. abzuwarten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 130—38. 7/8.* Mailand. Chem.-technolog. Lab. R. Ist. Tecnico Superiore.)

ROTH-Cöthen.

Henri Bierry, Victor Henri und Albert Ranc, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf gewisse Kohlenhydrate*. Vf. haben 4—10%ige wss. Lsgg. von *d-Fructose* in Quarzgefäßen von 30 ccm Rauminhalt im Vakuum der Einw. ultravioletter Strahlen in 5—10 cm Entfernung ausgesetzt. Hierbei wurde die B. von CO , CO_2 und *Formaldehyd* festgestellt. Bei 60—70° entstanden die gleichen Prodd. wie bei 10—20°, nur verlief die Rk. im ersteren Falle rascher, als im letzteren. In Ggw. von Luft war die Gasentw. eine wesentlich geringere als im Vakuum, nichtsdestoweniger ließ sich auch hier die Ggw. von *Formaldehyd* nachweisen. — *Glucose*, *Arabinose* u. *Galaktose* lieferten unter den gleichen Versuchsbedingungen nur sehr wenig Gas, welches nur Spuren von CO enthielt. — *Glycerin* u. *Mannit* reduzierten nach der Einw. der ultravioletten Strahlen FEHLINGSche Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 316—18. [25/7.*])

DÜSTERBEHN.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über den Mechanismus der photochemischen Reaktionen und die Bildung der Pflanzenstoffe; Zersetzung der Zuckerslösungen*. (Vgl. S. 558.) Vf. legen dar, daß die photochemischen Rkk. dem von der Natur bei der B. der Pflanzenstoffe eingeschlagenen Verf. viel ähnlicher sind, als die alten Methoden des Laboratoriums. In beiden Fällen werden von den linearen Verbb. nur die Methyl-derivate (*Formaldehyd*, *Formamid*, *Ameisensäure*) direkt aus Wasserdampf, CO_2 und NH_3 gebildet, während die Äthyl- und Propylverbb. etc. erst durch Spaltung der Kondensationsprodd. der Methylverbb. entstehen. Ebenso bilden sich bei der Zers. der organischen Substanzen unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen die Endprodd. H , CO und *Methan*, bisweilen auch CO_2 und $W.$, Gase mit 2 C-Atomen aber nur in besonderen Fällen und auch dann nur in geringer Menge. — Die Zers. der 10%ig., wss. Zuckerlsgg. bei 10-stdg. Einw. einer 110-Voltlampe in 2 cm Entfernung bei 80—90° ergab, bezogen auf 100 Vol. brennbarer Gase, bei *Lävulose*: 83 Vol. CO , 8 Vol. CH_4 , 9 Vol. H_2 , 15 Vol. CO_2 , bei *Glucose*: 12 Vol. CO , 12 Vol. CH_4 , 76 Vol. H_2 , 22 Vol. CO_2 , bei *Maltose*: 12 Vol. CO , 11 Vol. CH_4 , 77 Vol. H_2 , 21 Vol. CO_2 , bei *Saccharose*: 45 Vol. CO , 8 Vol. CH_4 , 47 Vol. H_2 , 16 Vol. CO_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 395—97. [1/8.*])

DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und G. Weisweiler, *Untersuchungen über die Konstitution der Vicianose: diastatische Hydrolyse*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 180; C. 1910. I. 1006.) Die *Vicianose*, welche durch Spaltung des *Vicianins* mittels eines in den Samen von *Vicia angustifolia* enthaltenen Enzyms, der *Vicianinase*, erhalten wird, zerfällt unter dem Einfluß eines in den süßen Mandeln enthaltenen Enzyms, der *Vicianase* oder *Vicianobiase*, in je 1 Mol. *d-Glucose* und *l-Arabinose* gemäß der Gleichung: $C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$. Die *Vicianose* ist also ein durch Vereinigung von je einem Mol. *d-Glucose* und *l-Arabinose* gebildetes Disaccharid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 325—27. [25/7.*])

DÜSTERBEHN.

E. Berl und A. Fodor, *Über stickstofffreie Abbauprodukte bei der alkalischen Verseifung von Cellulosenitrat*. Wird zur Verseifung der Cellulosenitrate starkes Alkali verwendet, dann ist gegenüber den partiell denitrierten Prodd. (vgl. S. 874) die B. von kohlenstoffarmen, aliphatischen Oxyssäuren bevorzugt. Neben *Oxybrenztraubensäure* (WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 400; C. **91**. I. 530), Oxal- und Kohlensäure wurden *Trioxylglutarsäure*, *Dioxybuttersäure*, *Äpfelsäure*, *Malonsäure*, *Tartronsäure* und *Glykolsäure* nachgewiesen. Die B. der SS. mit 5 u. 4 C-Atomen wird durch Anwendung von schwächerem Alkali in geringem Überschuß begünstigt, während ein rasch verlaufender Abbau mit starkem Alkali in großem Überschuß die B. der SS. mit 3—1 C-Atomen befördert. — Wahrscheinlich entsteht aus den Hexose- und Hexonsäurekomplexen der Cellonsäure primär Glucuronsäure. Die Trioxylglutarsäure bildet sich durch Oxydation der durch Alkalispaltung aus Hexose gebildeten Pentose, oder ihres durch Spaltung der Glucuronsäure entstandenen Halbaldehyds, die Dioxybuttersäure teilweise direkt aus den Hexonsäurekomplexen der intermediär entstandenen Cellonsäureester, teilweise durch Umlagerung der durch Spaltung entstandenen Tetrose. Oxydation der Dioxybuttersäure oder des durch Umlagerung aus Glucuronsäure entstehenden Bernsteinsäurehalbaldehyds führt zur Äpfelsäure, welche teilweise zu Malonsäure oxydiert wird. Die Oxybrenztraubensäure verdankt ihre B. der Spaltung von Glucuronsäure in Aldehydoxybrenztraubensäure und Glycerinaldehyd, der sich weiter zu Oxybrenztraubensäure und Tartronsäure oxydiert. Glykolaldehyd und Formaldehyd, die bei der Spaltung des Hexosekomplexes, bezw. der Glucuronsäure entstehen, werden zu Glykolsäure, Oxal- und Kohlensäure oxydiert, welche auch die Hauptprodd. der *Spaltung von Traubenzuckernitrat* in alkal. Lsg. bilden.

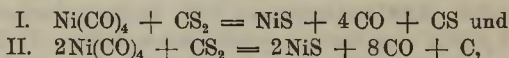
In den Lsgg. der *Oxybrenztraubensäure* sind wahrscheinlich die Aldehydoform $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. die Ketoform $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ nebeneinander vorhanden. Die Lsgg. vergären leicht und zers. sich bei längerem Stehen unter B. von Oxalsäure; bei längerem Erhitzen entsteht ein von Blutkohle fast vollständig adsorbierbares Kondensationsprod., das, unmittelbar nach dem Lösen in W. untersucht, keine Carbonylrkk. (mit Phenylhydrazin und FEHLING'Scher Lsg.) gibt, aber nach einigen Stdn. diese Rkk. wieder aufweist. Scheidet man die Oxybrenztraubensäure aus dieser Lsg. nach vorheriger Reinigung über ihr Pb-Salz mit A. und Ä. ab, so erhält man nach dem Lösen in W. eine optisch-aktive Lsg.; hierdurch ist die Anschauung von ABERSON (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 17; C. **1900**. I. 328), daß die optische Aktivität von Oxybrenztraubensäure durch Erhitzen dauernd zum Verschwinden gebracht werden könne, widerlegt. — Durch Spaltung von Cellulosenitrat mit 30%ig. alkoh. KOH entstehen ca. 10% Oxybrenztraubensäure. *p-Nitrophenylsazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$, ziegelrotes, krystallinisches Pulver, F. 260°; fast unl. in organischen Lösungsmitteln. — *Osazon*, F. 213—215°, l. in verd. Sodalsg., durch SS. wieder fällbar. — Die übrigen SS. wurden durch Denitrirung hochnitrierter Schießbaumwolle mit 10%ig. KOH erhalten und durch Fraktionierung der Ba-Salze (s. Original) isoliert. — Der Abbau von *Traubenzuckernitrat* (aus 60 g Traubenzucker mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ bei -10°) erfolgte mit 1030 g 3%ig. Na-Amalgam in absol. A. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 296—97. 1/8. 313—16. 15/8. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

A. Gantier und P. Clausmann, *Einwirkung der Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Kohlensäure und Wasserstoff auf die Eisenoxyde*. (Forts. von S. 729.) Bei der Einw. von reinem CO auf Fe und dessen Oxyde bildet sich CO_2 unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohlenstoff, der sich zum Teil mit dem Fe zu Carbiden verbindet, welche durch SS. oder Wasserdampf unter Entw. von Methan und H zers. werden. Es fragte sich nun, ob bei einer Mitwirkung von H

direkt KW-stoffe gebildet oder die Eisencarbid in einem für die B. der KW-stoffe günstigen Sinne modifiziert würden. — Einwirkung von CO und H auf Eisenoxyd: Leitet man ein Gemisch von CO und H bei etwa 500° über Fe_3O_4 , so bildet sich neben etwas freiem Kohlenstoff ein Gemisch aus nahezu gleichen Teilen Eisenoxydul und Eisencarbid, Fe_{12}C ; letzteres liefert bei der Einw. von SS. bekanntlich ein Gemisch von Methan und H im Verhältnis von 1:10. Läßt man auf dieses Reaktionsprod. bei 400° Wasserdampf einwirken, so erhält man ein Gemisch aus 5 Vol. Methan und 95 Vol. H, während bei 650° das Methan durch das Fe_3O_4 , welches unter der Einw. des Wasserdampfes entstanden ist, zu CO_2 oxydiert wird. Formaldehyd und ungesättigte KW-stoffe bilden sich weder bei 400, noch bei 650°.

Einwirkung von CO_2 und H auf Fe bei Rotglut: Der Prozeß verläuft fast wie der vorhergehende, indem die CO_2 durch das Fe, welches sich hierbei oxydiert, zum Teil zu CO reduziert wird. — Einwirkung von mit Wasserdampf gesättigtem CO und H auf Fe_2O_3 : Es wurde ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch aus gleichen Vol. CO und H über Fe_2O_3 geleitet, welches selbst auf 250—300° erhitzt wurde, während der übrige Teil der Röhre eine Temp. von 500—600° zeigte. Hierbei konnten die entstehenden KW-stoffe nicht wieder oxydiert werden. Das in einer Vorlage kondensierte W. enthielt eine Spur von Formaldehyd und geringe Mengen einer vaselineähnlichen M. vom F. 35—36°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 355—59. [1/8.*]) DÜSTERBEHN.

Sir James Dewar und Humphrey Owen Jones, *Die gegenseitige Einwirkung von Nickelcarbonyl und Schwefelkohlenstoff*. Die beiden Körper reagieren, in evakuierte Glasröhren eingeschmolzen, bei gewöhnlicher Temp. unter B. eines schwarzen, pulverigen Absatzes und eines Bronzespiegels über der Fl. Wird die Röhre auf 100° erhitzt, so ist der Bronzespiegel viel ausgedehnter, und es bildet sich Druck, von Kohlenoxyd herrührend. Im fl. Zustand reagieren beide Körper nur in geringem Grade aufeinander, im Dampfzustand viel erheblicher; die Einw. wird begünstigt durch Herabsetzen des Druckes. Die Rk. ist unvollständig. Die Ggw. von CO steigert die Beständigkeit des Nickelcarbonyls gegenüber CS_2 , so daß bei genügenden Mengen CO die Rk. verhindert wird. Der bronzefarbige Absatz enthält *Nickelsulfid*; werden die Dämpfe erhitzt, selbst nur auf 40°, so ist dem Nd. metallisches Nickel beigemischt. Polymeres Kohlensulfid (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 408. 526; C. 1910. I. 1596. 1923) konnte darin nicht nachgewiesen werden. — Die Vff. diskutieren die Reaktionsgleichungen:



und kommen zum Schluß, daß für die Rk. der Dämpfe die Gleichung II als die richtige anzusehen ist. Die Rk. geht in Abwesenheit von Licht und Feuchtigkeit vor sich. Ein Gemisch beider Fl. von gleichem Volumen erzeugt am Licht jedoch allmählich eine dunkle, flockige Fällung, wahrscheinlich infolge der B. von Schwefel aus CS_2 unter dem Einfluß des Lichtes und der Rk. desselben mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$. — Die molekulare latente *Verdampfungswärme des Nickelcarbonyls* beträgt 6,4 Cal., die *Bildungswärme* der gasförmigen Verb. daher 53,1 Cal. nach REICHER u. 45,6 Cal. nach MITTASCH (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 1; C. 1902. I. 909).

Die Vff. geben eine Erklärung für die Rk. Die geringe Einw. im fl. und die rasche im gasförmigen Zustand ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Energiegehalt des Dampfes beträchtlich geringer ist, als der des Flüssigkeitsgemisches. Die Rk. zwischen den Fl. dürfte noch endothermisch, die zwischen den Gasen wohl schon exothermisch sein. Die Unvollständigkeit der Rk. dürfte

nicht auf eine Irreversibilität, sondern auf das im Laufe der Einw. sich bildende, reaktionshemmende CO zurückzuführen sein.

Reaktionen von Nickelcarbonyl mit Schwefel u. anderen Schwefelverbindungen (vgl. Proceedings Chem. Soc. 20. 5; Journ. Chem. Soc. London 95. 211; C. 1904. I. 632. 919). Der schwarze Nd. entsteht auch aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und S in Xylollsg., wenn beide 10 Tage lang über P_2O_5 getrocknet wurden. Auch S-Dämpfe reagieren mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dämpfen, es entsteht schwarzes *Nickelsesquisulfid* (nicht NiS wie mit CS_2 ; die Rk. verläuft verschieden von der mit CS_2 , 90% CO hindern sie nicht). — Carbonylsulfid. Dämpfe der beiden Substanzen entwickeln Gas (Druckerhöhung), die Rk. ist aber unvollständig. Allylsulfid, Thiophen, Tri-thiokohlensäureester, Dithiokohlensäureester und Thioharnstoff reagieren mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter B. brauner oder schwarzer Absätze, die verchieden sind von dem mit CS_2 erhaltenen. Mit Thiocarbonylchlorid reagiert $\text{Ni}(\text{CO})_4$ rasch (vgl. C. 1910. I. 1596). — Das beständigere Eisencarbonyl reagiert mit CS_2 nicht bei gewöhnlicher Temp., langsam bei 100°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1226—38. Juni. Univ. Chem. Lab. Cambridge.)

BLOCH.

Albrecht Kossel, *Synthese des Agmatins*. Das früher (S. 232) aus Testikeln dargestellte *Agmatin* bildet sich synthetisch aus äquimolekularen Mengen Tetramethyldiaminchlorhydrat u. Cyanamidsilber bei mehrtägigem Stehen im CO_2 -Strom. Das mit H_2SO_4 angesäuerte, filtrierte Reaktionsprod. wurde mit Barytwasser bis zur beginnenden dunkelbraunen Fällung versetzt und dann mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gesättigt. Der Nd. wurde in schwefelsaurer Lsg. entsilbert u. über das Carbonat in ein gereinigtes Sulfat (F. 229°) übergeführt, das mit dem natürlichen in Eigenschaften und Rkk. übereinstimmt. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910. 4/6.* Sep. v. Vf. 2 SS.; Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 170—72. 12/9.)

GUGGENHEIM.

J. W. Haferkamp, *Das Intensitätsminimum der Cyanbandengruppe λ 3883,558*. Nicht nur die Linienspektren, sondern auch die Bandenspektren veränderten ihr Aussehen bei Variation der äußeren Bedingungen. So hat schon DESLANDRES gefunden, daß die Intensität der dritten *Cyanbandengruppe* bei Veränderung des Druckes ein Minimum durchläuft. Zur Unters. dieser Erscheinung wurde das *Bandenspektrum* des Cyans bei Atmosphärendruck und bei Drucken von 3—50 mm photographiert. Bei gewöhnlichem Druck diente zur Erzeugung des Spektrums ein Kohlebogen, bei vermindertem Druck ein Geißlerrohr. Da sich aber reines Cyan in diesem Rohr zersetzt, so mußte dasselbe mit einem Gase gefüllt werden, welches Cyan nur als Verunreinigung enthält. Zu diesem Zwecke wurde aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure hergestelltes Kohlenoxyd benutzt. Die Intensitäten der Bande wurden aus der Schwärzung der Platte möglichst sorgfältig geschätzt. Es ergab sich, daß die Intensität der Bande bei 10 mm ein Minimum durchläuft.

Die Änderung des Druckes ruft gleichzeitig eine Veränderung der Entladungsbedingungen hervor. Es wurde nun versucht, ob es möglich wäre, den Druckeinfluß durch Variation der elektrischen Bedingungen zu kompensieren. Vermehrung des Potentials u. der Selbstinduktion blieben ohne Einfluß, wuchs dagegen gleichzeitig die Schwingungsdauer u. die in jeder Schwingung übergehende Elektrizitätsmenge, was durch Vermehrung der Kapazität des Induktors erzielt werden konnte, so wurde die Intensität der untersuchten Doppellinienserie größer. Druckverminderung und Kapazitätssteigerung kompensieren sich also; die Energie, die erstere den vibrierenden Molekeln entzieht, wird also durch letztere wieder ersetzt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 19—36. August. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

E. Briner und A. Wroczyński, *Einwirkung des Druckes und der Temperatur auf Cyan*. (Vgl. S. 187.) Durch längeres Erhitzen auf 220° unter einem Druck von $\frac{3}{4}$ Atm. wird das Cyan nicht verändert. Bei der gleichen Temp., aber unter 300 Atm. Druck, trat in 6 Stdn. eine Kontraktion von 10% unter B. von Paracyan und unter teilweiser Zers. des Cyans in seine Komponenten ein. Unter gewöhnlichem Druck findet eine merkliche B. von Paracyan erst bei 310° statt, worauf wiederum Gleichgewicht eintritt. Das Gleiche ist der Fall bei 400° unter Atmosphärendruck. Vf. haben ferner das Cyan bei Temp. unter 220° einem wachsenden Druck ausgesetzt und gefunden, daß selbst in der Nähe der kritischen Punkte, freilich sehr langsam, Paracyan gebildet wird. — Der Druck vermag also auch beim Cyan ein falsches Gleichgewicht unter B. beständigerer Systeme zu zerstören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 314—16. [25/7.*]) DÜSTERBEHN.

L. Bruner, *Dynamische Untersuchungen der Bromierungsreaktion*. Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht der allgemeinen Ergebnisse der von ihm und seinen Mitarbeitern (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1901. 22; 1902. 181; 1907. 691; 1909. 221. 265. 322; C. 1901. II. 160; 1902. I. 1311; 1908. I. 1169; 1909. I. 1807; 1910. I. 23) ausgeführten Unterss. über die Kinetik der *Bromierung aromatischer KW-stoffe*. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 550—56. 15/7. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Julius Berend Cohen, Harry Medforth Dawson, John Reginald Blockey und Arnold Woodmansey, *Die Chlorierung des Toluols*. (Vgl. SCHLUEDERBERG, Journ. of Physical Chem. 12. 574; C. 1909. I. 65.) Die Rk. zwischen gewöhnlichem oder elektrolytischem Chlor u. Toluol verläuft ähnlich wie die Bromierung des Toluols (HOLLEMAN, POLAK, VAN DER LAAN, EUWES, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 435; C. 1909. I. 354); so begünstigen Licht, erhöhte Temp. u. Abwesenheit von W. die Seitenkettensubstitution. Diese Erscheinungen dürften am besten durch die Polyhalogenidtheorie erklärt werden, nach welcher Polyhalogenide die Kernsubstitution bewirken. Dies gilt auch für den Einfluß von Lösungsmitteln (vgl. hierzu auch BRUNER, VORBRODT, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 221; C. 1909. I. 1807), denn durch Verteilungsverss. kann gezeigt werden, daß die Fll., die, wie Nitrobenzol, die Polyhalogenidbildung fördern, die Kernsubstitution begünstigen, während CCl_4 , dem diese Eigenschaft fehlt, nur als Verdünnungsmittel wirkt. Möglicherweise hängt aber die Beständigkeit der Polyhalogenide im Nitrobenzol mit der ionisierenden Kraft (DAWSON, JACKSON, Journ. Chem. Soc. London 93. 2063; C. 1909. I. 627) desselben zusammen, so daß das Polyhalogenion als besonders wirksam in der Kernsubstitution angesehen werden kann. Hierin könnte eine Annäherung an den BRUNERschen Standpunkt liegen, der die Kernsubstitution auf ionisiertes Halogen zurückführt, wenn nicht BRUNER und GALECKI (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 204; C. 1910. I. 1329) nachgewiesen hätten, daß Lsgg. von Cl in Nitrobenzol in Gegensatz zu solchen des Br u. J nicht leiten. Die Perhalogenidtheorie dürfte auch die einfachste Erklärung für die Wrkg. der Halogenüberträger geben. Andererseits ist es aber noch nicht möglich, den Einfluß des W. auf die Chlorierung zu erklären, von dem man nur sagen kann, daß er dem des Lichts entgegenwirkt.

Bei der Analyse der Chlorierungsprodd. wurde das Benzylchlorid durch Erhitzen mit alkoh. AgNO_3 u. Wägung des AgCl bestimmt; das p-Chlortoluol ergibt sich aus der Menge der bei der Oxydation mit HNO_3 entstehenden, in W. swl. p-Chlorbenzoesäure; schließlich findet man das o-Chlortoluol aus der Differenz mit dem Gesamtchlor. Eine bequemere und schnellere Methode zur Best. des o-Chlortoluols besteht in einer Berechnung der Menge aus der D. des Prod. u. den DD.

der Komponenten, wobei noch eine Vereinfachung dadurch ermöglicht wird, daß das Verhältnis von p- zu o-Chlortoluol ziemlich konstant 1 : 2 ist. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1623—36. Aug. Leeds. Univ.)
FRANZ.

C. Nicolescu Otin, *Zur Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin*. Der Vf. bespricht zunächst alle bisherigen Verss., Nitrobenzol elektrochemisch zu Anilin zu reduzieren. Dieselben haben bisher keinen technischen Erfolg gehabt. Die Wiederholung einiger älterer Verss. führte zu dem Schlusse, daß ein technisch brauchbares Verf. nur bei Vergrößerung der Kathodenoberfläche u. bei Innehaltung ganz bestimmter HCl-Konzentrationen erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde die Kathodenslg. vollständig mit lockerem Kathodenmaterial (Bleiwolle oder Nickeldrähten) getränkt und eine Salzsäurelsg. vom spez. Gewicht 1,19 verwendet. Bei einer Badspannung von 3—4 Volt wurde auf diese Weise eine Stromausbeute von 90—95% Anilin erhalten. Bei anderen HCl-Konzentrationen entstehen beträchtliche Mengen von chlorierten Anilinen. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 674—80. 15. S. [21. 6.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.)
SACKUR.

Luigi Alessandri, *Über das Verhalten einiger Phenylhydroxylamin Derivate*. Die gelbe Färbung der Verb. $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (vgl. ANGRILLI, ALESSANDRI und PEGNA (S. 302) ist auf die Kohlenstoffdoppelbindung zurückzuführen; denn analoge Derivate, von z. B. Benzaldehyd und Phenylacetaldehyd, sind weiß. Auch β -Cyclohexaldehyd, der zwar eine Doppelbindung, diese aber im hydroaromatischen Kern enthält, bildet eine farblose Verb. Benzaldehyd, der als ein Oxmethylenderivat aufzufassen ist, kondensiert sich mit Phenylhydroxylamin zu einer gefärbten Verb. Diese *N-Phenyläther* erleiden durch *Hydroxylamin* eine hydrolytische Spaltung in Phenylhydroxylamin und das dem Aldehyd, von dem man ausgegangen, entsprechende Oxim:



Bei kurzer Insolation werden bereits die Phenyläther der Oxime verändert unter B. von Nitrosobenzol und dem entsprechenden Aldehyd. Die aus Zimt-aldehyd erhaltene Verb. bildet bei Abwesenheit von Luftsauerstoff zum Teil den Aldehyd zurück, zum großen Teil aber neben Harz die SCHIFF'sche Base:



An der Luft dagegen liefert die aus Benzaldehyd erhaltene Verb. Aldehyd u. Nitrosobenzol neben dem isomeren Benzanilid:



unter gleichzeitiger B. geringer Mengen von Azoxybenzol, o-Oxyazobenzol und Dibenzanilin. Eine alkal. Lsg. von *Nitrosophenylhydroxylamin* ergibt am Licht in Ggw. von α -Naphthol *Benzolazonaphthol*, und zwar so rasch, daß die Bk. in der Photographie Anwendung finden könnte. Langsamer verläuft die Bk. bei den isomeren Salzen des Phenylnitramins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}(\text{O})\text{OH}$. Auch das Na-Salz des Nitrosophenylhydroxylamins liefert in wss. Lsg. bei Einw. des Lichtes rasch Nitrosobenzol. Nitroderivate mit Doppelbindungen verändern im Licht ihre Farbe, z. B. 7-Nitrosilben, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{O})(\text{O})$, und *Piperonalnitroäthan*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}:\text{O}(\text{CH}_2\text{N}(\text{O})(\text{O}))$, unter B. von Benzaldehyd, bezw. Piperonal u. Benzoesäure, sowie unter HNO_2 -Entw.

Experimenteller Teil. *N-Phenyläther des Oxims des β -Cyclohexals*. B. aus 1 g Phenylhydroxylamin und 1,4 g β -Cyclohexal im Dunkeln. Lange, farblose Nadeln (aus niedrigsd. P.Ae.), $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$, F. 109—110°, ll. in den gewöhnlichen

Solvenzien, mit w. KMnO_4 Nitrosobenzol entwickelnd; dieses bildet sich auch im Sonnenlicht; zum Nachweis von Nitrosobenzol dienen Filterpapierstreifen, getränkt mit einem frisch bereiteten Gemisch der zwei sehr verd. wss. Lsgg. von Hydroxylaminchlorhydrat mit der entsprechenden Menge Na_2CO_3 u. von α -Naphthol in NaOH . Auch bei Ggw. ganz geringer Mengen von Nitrosobenzol in der Luft färbt sich das Papier sofort rötlich durch B. von Benzolazonaphthol, das aus dem Diazobenzolhydrat entsteht, das aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin hervorgeht. — Oxim des β -Cyclocitrals. B. a) aus 2,43 g der beschriebenen Verb. in alkoh. Lsg. durch 1,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,06 g Natriumcarbonat in wenig W.; b) aus 2 g Cyclocitral bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen in alkoh. Lsg. mit 2 g Hydroxylaminchlorid und 1,4 g Natriumcarbonat in sehr wenig W. Farblose Krystalle (aus PAe.), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$, F. 84° , leicht flüchtig mit H_2O -Dampf, wl. in w. W., sl. in den gewöhnlichen Solvenzien, auch durch SS. leicht hydrolysierbar. — Semicarbazon des β -Cyclocitrals, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. B. Bei Zusatz von 2 g β -Cyclocitral zur Lsg. von 2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g krystallinisches Natriumacetat in wenig W. Farblose, lange Nadeln (aus Bzl.), F. 209° unter Gasentw. (F. TIEMANN [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3719], F. 166—167°). — Benzoylacetaldehyd und Phenylhydroxylamin. 3 g des Na-Salzes des Benzoylacetaldehyds (S. 27) lieferten, in wenig A. suspendiert, mit 1,5 g Phenylhydroxylamin eine noch näher zu untersuchende Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$, stark gefärbte Nadelchen (aus A.), F. 158° unter Zers., am Licht beständig; gibt mit w. KMnO_4 Nitrosobenzol und, mit verd. H_2SO_4 gekocht, ein gelbes Öl. — Der *N*-Phenyläther des Oxims des Dioxymethylenzimmtaldehyds (4 g) liefert in alkoh. Hydroxylaminlsg., die aus 1,15 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,49 g Na in A. bereitet worden, ein Gemisch der Oxime des Dioxymethylenzimmtaldehyds neben Phenylhydroxylamin, das zu seiner Identifizierung in den *N*-Phenyläther des Oxims des Zimmtaldehyds, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}$, Krystalle (aus Ä.), F. 149° , übergeführt wurde. — Der *N*-Phenyläther des Zimmtaldoxims ergab bei längerer Belichtung Cinnamalanilin, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, hellgelbe Nadelchen (aus Lg.), F. 106° , das mit verd. H_2SO_4 Zimmtaldehyd u. Anilin ergab, bei Ggw. von Luft trat gleichzeitig noch Nitrosobenzol auf. Der *N*-Phenyläther des Benzaldoxims lieferte bei zweimonatlicher Isolation Nitrosobenzol, Benzaldehyd, Benzanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$, farblose Krystalle (aus PAe.), F. 160° , Oxyazo- und Azoxybenzol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 122—29. 7/8.* Florenz. R. Ist. di Studii superiori.)

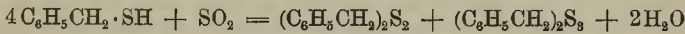
ROTH-Cöthen.

Edward Charles Cyril Baly, William Bradshaw Tuck und Effie Gwendoline Marsden, Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. Teil XV. Die nitrierten Azoverbindungen. Mit den in Teil XIV (Journ. Chem. Soc. London 97. 571; C. 1910. I. 1701) entwickelten Anschauungen steht die Auffassung HEWITT und MITCHELLS (Journ. Chem. Soc. London 91. 1251; C. 1907. II. 1076) von der Konstitution der *p*-Nitroazophenole im Widerspruch. Es läßt sich aber zeigen, daß der Unterschied zwischen den Absorptionen der Nitroazophenole und ihrer Na-Salze kein typischer ist, sondern nur in einer Verschiebung des Spektrums zum Rot hin besteht, die auch beim Phenol selbst durch Zusatz von Alkali bewirkt wird. Hierzu kommt noch die Ähnlichkeit der Absorption der Nitroazophenolate mit der der entsprechenden Nitrobenzolzodimethylaniline u. der große Unterschied gegenüber der des *p*-Benzochinonazins, das nach HEWITT und MITCHELL mit den Nitroazophenolaten eng verwandt sein müßte; letzteres zeigt aber sehr große Ähnlichkeit mit den *o*-Oxyazokörpern, die hiernach als Chinonhydrazone (TUCK, Journ. Chem. Soc. London 91. 450; C. 1907. I. 1404) anzusehen sind. Die aus der Farbe der Salze der beiden *p*-Nitrobenzolzodimethylanilincarbonsäuren abgeleiteten Schlüsse sind schon aus dem Grunde hinfällig, weil die Na-Salze dieser SS. u. zweier weiteren Isomeren kolloidale Lsgg. bilden,

aus denen sie durch beliebige Salze je nach der Konzentration der Lsgg. als rote oder blaue Ndd. abgeschieden werden.

Experimentelles. *o*-Nitrobenzolazophenetol, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, aus *o*-Nitrobenzolazophenol in A. bei 1-stdg. Kochen mit C_2H_5Br und Natriumäthylat, bronzene Nadeln aus verd. A., F. 88°. — *m*-Nitrobenzolazophenetol, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 96°. — *p*-Nitrobenzolazophenetol, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 155°; die drei Phenetole haben dasselbe Absorptionsspektrum wie die entsprechenden Phenole. — *o*-Nitro-*p*-carboxybenzol-4-azo- α -naphthol, $C_{17}H_{11}O_5N_3$, aus diazotierter 3-Nitro-4-aminobenzoesäure und alkal. α -Naphthol, rote, mkr. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 313° (Zers.). — *p*-Nitro-*o*-carboxybenzol-4-azo- α -naphthol, $C_{17}H_{11}O_5N_3$, aus diazotierter 5-Nitro-2-aminobenzoesäure und alkal. α -Naphthol, braune, mkr. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 303° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 1494—1502. Aug. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) FRANZ.

John Armstrong Smythe und Aquila Forster, *Einige Reaktionen des Benzylmercaptans. Benzyltri- und tetrasulfid.* Die Vff. haben die Verss. zur Synthese von organischen Polysulfiden durch Kondensation von Mercaptanen und Sulfoxyden fortgesetzt (vgl. SMYTHE, Journ. Chem. Soc. London 95. 349; C. 1909. I. 1650) und Benzyltri- und -tetrasulfid isoliert, da Benzyl-disulfoxyd leicht durch Benzylmercaptan und durch H_2S reduzierbar ist. Weiter zeigten die Vff. die reduzierende Wrkg. des Mercaptans an seinem Verhalten gegen schweflige Säure und Benzyl-disulfoxyd. Die Rk. mit SO_2 verläuft nach:

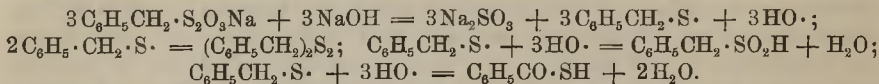


und ist ein Beispiel für die oxydierenden Eigenschaften der schwefligen Säure. (Analog verläuft die Rk. mit Thionylchlorid, HOLMBERG, LIEBIGS Ann. 359. 81; C. 1908. I. 1612; für die B. eines Schwefelsuboxyds und von Phenyltetrasulfid aus Phenylmercaptan und $SOCl_2$ nach TASKER und JONES, Journ. Chem. Soc. London 95. 1910; C. 1910. I. 609, ist kein genügender Beweis erbracht; die B. von SO_2 hierbei rührt von $SOCl_2$ und dem bei der Rk. gebildeten W. her.) — Die Schmelzpunkte von Benzylmono- zum -tetrasulfid sind 49°, 71°, 49°, 49—50°.

Benzyltrisulfid, $C_{14}H_{14}S_3$ (Mol.-Gew. 278); entsteht neben Benzyl-disulfid bei mehrtäglichem Einleiten von SO_2 - und HCl -Gas in die Lsg. von Benzylmercaptan in Eg. bis zum Verschwinden des Mercaptangeruches; lange, dünne, anscheinend monokline Platten von großer Spaltfähigkeit (aus A. + Essigester); F. 49°; sll. in Bzl.; gibt in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ wie das Disulfid eine Doppelverbindung $C_{14}H_{14}S_3 \cdot AgNO_3$; weiße Nadeln (aus h. A.); F. 96° unter Zers. und Braunrotfärbung. — Benzyltetrasulfid, $C_{14}H_{14}S_4$ (M.G. 310); entsteht quantitativ aus Chlorschwefel in CCl_4 und viel überschüssigem Benzylmercaptan in CCl_4 unter Kühlung; weißes, krystallinisches Pulver; F. 49—50°; gibt, in Essigsäure gel., mit Zinkstaub Benzylmercaptan und H_2S ; gibt mit Cl in CCl_4 Chlorschwefel und Benzylchlorid; reagiert zum Unterschied vom Monosulfid nicht mit CH_3J ; gibt nicht, wie das Di- und Trisulfid, eine Additionsverb. mit $AgNO_3$. Tri- und Tetrasulfid werden durch H_2O_2 oxydiert. — Aus Benzylmercaptan in Eg. mit Benzyl-disulfoxyd und HCl -Gas entsteht Benzyl-disulfid, desgleichen aus dem Disulfoxyd mit H_2S und HCl -Gas. — Ähnliche Verss. mit Benzylsulfon und Benzylsulfoxyd führten bisher zu keinen Resultaten. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1195—1200. Juni. ARMSTRONG Coll. Newcastle on Tyne.) BLOCH.

Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, *Über die Einwirkung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd auf Natriumalkylthiosulfate und auf Disulfide.* Die Ansicht von FROMM und ERFURT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3816; C. 1909. II.

1860) beruht auf einer zum Teil mißverständlichen Auffassung der Vf. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1396; C. **1908**. II. 1171). Bis die Verss. zur Isolierung der hypothetischen Thioalkylhydroperoxyde (vgl. GUTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1650; C. **1908**. II. 33) u. des K_2SO (FROMM, PALMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3324; C. **1906**. II. 1603) von Erfolg begleitet sind, ist kein Vorteil einzusehen, ihre Existenz als Zwischenprodd. bei obigen Rkk. anzunehmen. Der Reaktionsverlauf kann ebenso gut auf folgende Weise erklärt werden:



Die Vf. untersuchten nun wie GUTMANN die Einw. von alkoholischem KOH auf *Benzyldisulfid* u. benutzten wie FROMM u. Mitarbeiter die sofortige Einw. von Benzylchlorid zur Feststellung der gebildeten Verbb. Sie fanden, daß die Reaktionsprodd. verschieden sind, je nachdem Benzylchlorid von Anfang an zugegen ist oder nicht. Wurde Benzylsulfid zuerst mit alkoh. KOH erhitzt und das Gemisch dann mit Benzylchlorid behandelt, so waren nur Benzylsulfid und Benzoesäure nachzuweisen. Wurden andererseits die drei Körper zusammen erhitzt, so waren die Reaktionsprodd. Benzylsulfid, das Benzylmercaptal des Benzaldehyds u. Benzoesäure. In keinem Falle konnte die B. von Benzylsulfinsäure strikte nachgewiesen werden, wie sie nach FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3403; C. **1908**. II. 1808) erwartet werden sollte. Die B. des *Benzylmercaptals des Benzaldehyds* ($C_{21}H_{20}S_2$; farblose Nadeln; F. 62°; gibt in Eg. mit 30% ig. H_2O_2 oder mit $KMnO_4$ das *Disulfon* vom F. 215°) erklärt sich vielleicht so: Benzylchlorid wird durch alkoh. KOH zu Benzaldehyd oxydiert (Benzaldehyd wurde unter den Reaktionsprodd. in geringer Menge nachgewiesen), welcher sich mit Benzylmercaptan (aus dem Disulfid und KOH) zum Mercaptal verbindet. Allerdings gelang es bisher nicht, die beiden Körper für sich in alkal. Lsg. zum Mercaptal zu kombinieren; vermutlich bildet es sich hier aus den naszierenden Resten $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S$ und $C_6H_5 \cdot CH$.

Wird *Äthylthiosulfat* oder *Äthylsulfid* dagegen mit alkoh. KOH unter Rückfluß gekocht, so enthält die Lsg. immer noch Äthylsulfid, welches auf Cyanid wirkt. Hierbei müßte das unbeständige *Thioäthylhydroperoxyd* von GUTMANN und FROMM wohl zerstört sein. Werden die Körper jedoch mehrere Stunden im Rohr auf 150—180° erhitzt, so gibt das Prod. die Rk. von Cyanid u. Sulfid nicht mehr.

Zum Nachweis der Reinheit des Benzylchlorids von Benzalchlorid behandelt man gewogene Mengen mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ in wss.-alkoh. Lsg. 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. und titriert mit Jodlsg. zurück. Benzalchlorid gibt keine Rk. mit $Na_2S_2O_3$. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1175—83. Juni. Chem. Dep. Munic. Techn. School Birmingham.)

BLOCH.

Thomas Percy Hilditch, *Über die Wirkung von benachbarten Doppelbindungen auf die optische Aktivität*. V. Teil. *Physicochemische Beweisführung der Struktur von α -Disulfoxyden*. (IV. vgl. EDMINSON, HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London **97**. 223; C. **1910**. I. 1253.) Der Vf. zog die optische Aktivität als physikochemisches Hilfsmittel zur Aufklärung der Struktur der α -Disulfoxyde heran. Für diese läßt das chemische Verhalten die symmetrische Formel $R \cdot SO \cdot SO \cdot R$ oder die unsymmetrische von Alkylthiosulfosäureestern, $R \cdot SO_2 \cdot SR$, zu. Während die erstere ein konjugiertes System von zwei ungesättigten Gruppen enthält, um dessen Zentrum das ganze Molekül symmetrisch gelagert ist, ist die zweite unsymmetrisch und enthält die relativ gesättigte Sulfongruppe verbunden mit dem weniger gesättigten Rest des zweiwertigen Schwefels. Der Vf. studierte daher das optische Verhalten von Disulfoxyden, worin R optisch-aktiv ist, und zwar an den Derivaten der

einigen bekannten optisch-aktiven Sulfinsäure, den Campher- β -thioderivaten. Aus bekannten Werten von $[M]_D$ für Campher und für S-Derivate desselben mit verschiedenster Bindung des S ergibt sich ein Unterschied für Formeln mit symmetrischer Bindung einerseits und mit unsymmetrischer, einfacher Nichtsättigung andererseits. Es ergab sich für:

	Lsgs.-Mittel	Konz. %	Temp.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Dicamphoryl- β, α -disulfoxyd	in Chlf. (sofort)	5	16,5°	-64,68	-273,8	+204,1
	„ A. (sofort)	1	16,5°	-65,20	-259,5	—
	„ alkoh. HCl	1	17,5°	-55,10	-219,4	+176,9
	„ Eg. (sofort)	1	20°	-58,60	-233,2	—
	„ Na-Äthylat	1	22°	-51,40	-204,6	+169,5
Campher- β -thiosulfosaures Na	„ H ₂ O	5,0	16,5°	+11,52	+ 31,1	+ 36,1
Camphorylmethyl- β -disulfoxyd	„ Chlf. (sofort)	2,5	16,5°	+44,48	+116,5	- 49,3
	„ alkoh. HCl	1	22°	+29,50	+ 77,3	- 10,1
	„ Na-Äthylat	1	22°	- 6,10	- 16,0	+ 83,2
Camphoryl-n-butyl- β -disulfoxyd	„ Chlf.	1	17°	-23,60	- 71,7	+138,9

(Diff. = Differenz gegen $[M]_D$ des Camphers, C₁₀H₁₆O, = +67,2; Camphoryläthyl- und -n-propyl- β -disulfoxyd wurden nur im öligen Zustand erhalten; die alkal. Lsg. der Methylverb. zeigte Geruch von Methylmercaptan und -disulfid).

Die optischen Daten zeigen an, daß die Verb. mit zwei gleichen Alkylen zweifellos in der symmetrischen Form R·SO·SO·R existiert, daß dagegen die Struktur variiert, wenn die beiden Gruppen R nicht identisch sind. Unterscheiden sie sich stark in Natur oder Masse (z. B. R·SO₂·SN_a u. R·SO₂·SCH₃), so existiert die Verb. ganz in der Thiosulfoform. Nähert sich R₁ dem R in der Masse, z. B. in der n-Butylverb., so existiert es auch in der konjugierten Form R·SO·SO·R₁. Die Übergangs- oder isomeren Formen mag die nicht krystallinische Natur der Äthyl- und n-Propylverb. zugeschrieben sein. Die B. von symmetrischen Derivaten bei der Einw. von Alkyljodiden auf Na-Alkylthiosulfonate mag einer isomeren Umlagerung zur stabileren Form zuzuschreiben sein.

Essigsäure, verd. HCl und verd. alkoh. Alkali vermindern die Linksdrehung der Dicamphorylverb., aber auch die Rechtsdrehung der Methylcamphorylverb., im letzteren Falle wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Zers. Da Di-p-tolyl-disulfoxyd unverändert bleibt, so ist als Ursache im ersteren Fall vermutlich ein schwer abtrennbares Nebenprod., nicht eine isomere Form anzunehmen. Die Dicamphoryl- und Ditolylverb. geben in alkoh. HCl gelbe Lsgg. unter gelinder Wärmeentw.; auch die Lsg. in Eg. ist schwach gelb. Dies mag auf teilweise Salzbildung (vgl. nebenstehend) zurückzuführen sein. Die Änderung in der optischen Aktivität in Ggw. saurer Lösungsmittel stimmt mit der Annahme einer teilweisen Salzbildung der Sulfoxyde überein.

Experimentelles. *Campher- β -sulfinsäure*; entsteht bei Zusatz von Camphoryl- β -sulfochlorid, gel. in wenig h. Aceton, zu einer starken wss. Lsg. von Na₂SO₃; F. 63–64°; $[\alpha]_D^{20} = -74,50$ in 2%ig., wss. Lsg.; gibt in wss. Lsg. auf dem Wasserbad in Ggw. von wenig verd. H₂SO₄ und Spuren HJ nach einer Woche *Dicamphoryl- β, α -disulfoxyd*, C₂₀H₃₀O₄S₂ (Mol.-Gew. 398); entsteht auch aus dem Na-Sulfinat und Jod; farblose, lichtbrechende Prismen, F. 212°; sll. in A., Bzl., Chlf. und Eg.; gibt mit wss. NaOH bei 100° Dicamphoryl- β -disulfid und campher- β -sulfinsäures Na; gibt, gel. in k. Eg. mit gepulvertem KMnO₄ das *Sulfonylchlorid*,

F. 66—68°; $[\alpha]_D^{20}$ in 1%ig. Chlf.-Lsg. = +30,60°. — *Campher-β-thiosulfosaures Na*, $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_2$; aus Camphoryl-β-sulfochlorid und alkoh. Na_2S ; weiche, weiße, krystallinische Flocken; wl. in h. Bzl. und in Aceton, die freie Säure ist ölig, ll. in W. u. zers. sich äußerst leicht in freien Schwefel, in das stabilere Thioanhydrid und andere Prodd. — *Camphorylmethyl-β-disulfoxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$; aus dem obigen Na-Salz u. CH_3J in überschüss. Methylalkohol; kleine, weiße Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F. 66°. — *Camphoryl-n-butyl-β-disulfoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}_2$; entsteht mit Butyljodid und Butylalkohol; farblose, wachsähnliche Prismen; F. 55°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1091—98. Juni. Lab. theoret. Chem. v. GUYE. Univ. Genf.) BLOCH.

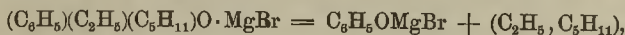
Z. Martynowicz, *Über das p-Xylylsulfid und seine Derivate*. Durch Einw. alkoh. Kaliumsulfidlg. auf p-Xylylbromid hatte Vf. *p-Xylylsulfid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, erhalten; farblose Nadeln, F. 76°, l. in A., Ä. und Eg. — Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus demselben *p-Xylylsulfoxyd*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, erhalten, seidenartige Nadeln, F. 117°, l. in Ä., Chlf. und Eg. — Beide Verbb. werden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *p-Xylylsulfon*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, übergeführt, glänzende Blätter, F. 197°, l. in Bzl., Eg., swl. in W., A. und Ä. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 594—96. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Woldemar Fischer und P. Miloszewski, *Über die Löslichkeit des pikrinsauren Natriums in Lösungen von Natriumsalzen*. Vf. hatten die Löslichkeit des pikrinsauren Natriums in wss. Lsgg. von Na_2CO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaOH , NaNO_3 und NaBr verschiedener Konzentrationen bei 25° bestimmt. Diese Messungen haben ergeben, daß, entgegen den Angaben von REINHARD (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 269), die Löslichkeit des Natriumpikrats durch Ggw. von Natriumionen gemäß dem Massenwirkungsgesetz erniedrigt wird. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 538—42. 15/7. Riga. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

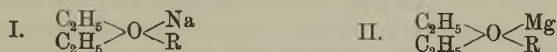
V. Grignard, *Über die Spaltung der Phenoläther durch die gemischten Organomagnesiumverbindungen*. Nach P. SCHORIGIN (S. 384) sind die Natriumalkyle in ihrer spaltenden Wrkg. auf die Phenoläther den Organomagnesiumverbb. überlegen. Eine derartige spaltende Wrkg. der Organomagnesiumverbb. ist bereits (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1048; C. 1904. I. 1493) in einem Fall bekannt. Versucht man nämlich, das Mg-Derivat des ω-Bromphenetols in Ggw. von Ä. darzustellen, so bildet sich dieses zwar, doch reagiert es sofort mit sich selbst, indem sich Äthylen entwickelt und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMgBr}$ entsteht. Weitere Unterss. in dieser Richtung ergaben folgendes. Die aliphatischen Organomagnesiumverbb. wirken in Gegenwart von Äther auf Anisol und Phenetol selbst bei 160° nicht ein, woraus Vf. folgerte, daß eine Spaltung nur dann möglich ist, wenn die Magnesiumverbindung mit dem Phenoläther zusammen einen Oxoniumkomplex bilden kann. Da der Phenoläther aber weniger basisch ist, als der gewöhnliche Ä., so kann er diesen nicht aus seinem Komplex verdrängen. Läßt man das Mg auf das äquimolekulare Gemisch von Phenoläther und Halogenalkyl in Ggw. von Bzl. einwirken, wobei man die Rk. durch eine geringe Menge derselben, auf gewöhnliche Weise bereiteten Mg-Verb. einleitet, so löst sich das Mg zwar auf, die Rk. bleibt aber bei der B. des Oxoniumkomplexes stehen. Destilliert man aber nach beendigter Auflösung das Bzl. ab u. erhitzt den Rückstand unter 10—15 mm Druck auf 150—160°, so wird etwa die Hälfte des Phenoläthers gespalten. So erhielt Vf. aus Phenetol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und Mg Phenol, aus Esdragol in analoger Weise *p-Allylphenol* (*Chavicol*), Kp_{16} 122—124°, aus Safrol (bereits durch Erhitzen auf dem Wasserbade) neben Allyl-4-brenzcatechin, welches sofort verharzte, etwas *Chavibetol*,

$(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (?) Kp.₁₅ 138—140°, gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit FeCl_3 eine grünliche Färbung; *Acetat*, Kp.₁₃ 160—163°.

Die Spaltung der gebildeten Oxoniumverb. unter dem Einfluß der Hitze scheint in folgendem Sinne vor sich zu gehen:



wobei die beiden aliphatischen Reste unter Wanderung eines H-Atoms einen gesättigten u. einen Äthylen-KW-stoff bilden dürften. — Die Ähnlichkeit der Wrkg.



des Natriumalkyls und der Organomagnesiumverb. führt dazu, ihren Oxoniumverb. eine analoge Konstitution zu geben. Da für die Natriumalkylverb. nur die eine Formel (I.) möglich ist, ergibt sich für den Organomagnesiumkomplex die vom Vf. schon vor langer Zeit vorgeschlagene Formel (II.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 322—25. [25/7.*])

DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Katalytische Darstellung der gemischten Äther der Alkohole und Phenole*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 823; C. 1910. I. 1921.) Leitet man Dämpfe von Methylalkohol zusammen mit denjenigen eines Phenols bei 390—420° über Thorerde, so erhält man die gemischten Phenoläther. So gewinnt man aus einem Gemisch aus 1 Vol. Phenol und 1,5 Vol. Holzgeist *Anisol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, in sehr guter Ausbeute. In analoger Weise liefert *m*-Kresol bei 400—420° in recht guter Ausbeute *m*-Kresolmethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 176°, *o*-Kresol *o*-Kresolmethyläther, Kp. 166—167°, *p*-Kresol in weniger guter Ausbeute *p*-Kresolmethyläther, Kp. 176°. Weiter wurden dargestellt: *1,3,4*-Xylenolmethyläther, Kp. 191°, *Thymol*methyläther, Kp. 216°, *Carvacrol*methyläther, Kp. 217°, α -*Naphthol*methyläther, Kp. 265°, β -*Naphthol*methyläther, angenehm riechende Kristalle, F. 72°, Kp. 271°. — Brenzcatechin und Resorcin, welche mit der Thorerde ziemlich beständige Verb. bilden, lassen sich nicht in der angegebenen Weise in Methyläther verwandeln. — Auch die übrigen Alkohole liefern, obgleich sie durch die Thorerde weit rascher als der Methylalkohol in W. und Äthylen-KW-stoff zerlegt werden, bei 420° die gemischten Äther in befriedigender Ausbeute. Es wurden dargestellt: *Phenetol*, *Phenolpropyläther*, Kp. 190°, *Phenolisomylläther*, Kp. 215°, *p*-Kresoläthyläther, Kp. 189°. — Neben diesen gemischten Äthern entstehen stets in mehr oder weniger großen Mengen die Äther der betreffenden Phenole. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 359—62. [1/8.*])

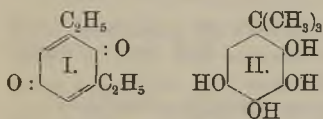
DÜSTERBEHN.

C. Guillaumin, *Über zwei neue Isomere des Thymols*. *Chemische und pharmakologische Untersuchung*. Über den chemischen Teil ist bereits aus den Bull. Soc. Chim. de France s. S. 25 berichtet worden. Die pharmakologische Unters. ergab folgendes. Das natürliche Thymol ist etwas giftiger, als seine beiden Isomeren. Der Bacillus Ewerth wird durch die gleiche Menge *p*- und *m*-Thymol abgetötet, dagegen ist das *o*-Thymol zweimal weniger wirksam. Als Anthelminticum ist das natürliche Thymol den beiden Isomeren überlegen: das *p*-Thymol wirkt weniger rasch, als das *m*-Thymol, das *o*-Thymol noch weit langsamer, als das *p*-Derivat. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 373—80. Juli. Hospital Boucaut. Lab. von TIFFENEAU.)

DÜSTERBEHN.

George Gerald Henderson und **Robert Boyd**, *Die Oxydation der einwertigen Phenole mit Hydroperoxyd*. Bei den höheren Homologen des Phenols versagt die Oxydation mit Kaliumpersulfat (DRP. 81298). Um solche Phenole in die ent-

sprechenden zweiwertigen Phenole überzuführen, oxydiert man sie in Eg. bei gewöhnlicher Temp. oder 60° mit 30% ig. H₂O₂ (ca. 2 Mol.) und reduziert die event. entstehenden Chinone. In einzelnen Fällen entstehen vierwertige Phenole als Nebenprodd. Die Oxydation erfolgt in p-Stellung zum OH, oder, falls diese besetzt ist, in o-Stellung. So erhält man aus *Thymol Thymochinon*, F. 45,5°, und *Tetraoxycymol*, C₁₀H₁₄O₄ = C₈(CH₃)(C₃H₇)(OH)₄, farblose Krystalle aus verd. A., F. 168°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf., Eg., die alkal. Lsg. wird an der Luft braun. Dieselben Prodd. erhält man aus *Carvacrol*. — *3,5-Diäthylphenol* liefert *3,5-Diäthyl-p-benzochinon*, C₁₀H₁₂O₂ (I.), goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 36°, wl. in W., ll. in A., Ä., mit Wasserdampf leicht flüchtig. Dasselbe Chinon wurde noch wie folgt dargestellt: *p-Nitroso-3,5-diäthylphenol* (Diäthyl-p-benzochinonoxim), C₁₀H₁₃O₂N = O : C₆H₂(C₂H₅)₂ : NOH, aus Diäthylphenol in gesättigtem alkoh. HCl u. konz. wss. NaNO₂ bei 0°, gelbliche Prismen aus verd. A., F. 136° (Zers.), ll. in A., fast unl. in W., liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium p-Aminodiäthylphenol, das mit K₂Cr₂O₇ und verd. H₂SO₄ und dann mit CrO₃ in Eg. oxydiert wird. — *3,5-Diäthylhydrochinon*, C₁₀H₁₄O₂ = C₆H₂(C₂H₅)₂(OH)₂, aus 3,5-Diäthylchinon beim Erwärmen mit wss. SO₂; farblose Krystalle aus Ä., F. 114°, zll. in W., ll. in A., Ä.; die Lsg. in Alkali wird an der Luft braun; FeCl₃ oxydiert zum Chinon. — *Tetraoxy-tert.-butylbenzol*, C₁₀H₁₄O₄ (II.), aus *p-tert.-Butylphenol* (Darst. aus *tert.-Butylbenzol* durch Nitrieren, Reduzieren und



Diazotieren) bei mehrtägigem Erhitzen mit 30% ig. H₂O₂ in Eg. auf 60°; farblose Nadeln aus verd. A., F. 138°, zwl. in W., ll. in A., Ä., Alkali.

Phenol selbst und die Kresole sind empfindlicher gegen H₂O₂ als die höheren Homologen; man muß daher die Lsgg. mit mehr Eg. verdünnen und einen Überschuß von H₂O₂, sowie erhöhte Temp. vermeiden. Unter diesen Bedingungen erhält man aus Phenol Hydrochinon, Brenzcatechin und etwas p-Benzochinon; aus o-Kresol Toluhydrochinon u. Toluchinon; aus m-Kresol außer diesem noch Orcin; aus p-Kresol nur Homobrenzcatechin. — Verss., Resorein oder Hydrochinon nach JANNASCH und RATEJEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2392; C. 99. II. 755) mit Äthyläther zu kondensieren, hatten keinen Erfolg; dagegen konnte ein *Methylpropylphenol*, C₈H₉(CH₃)(C₃H₇)·OH, aus je 30 g Phenol und Methylpropyläther beim Erhitzen mit 120 g AlCl₃ auf 140° und Zers. des Prod. mit W. erhalten werden; Kp. ca. 135°, wl. in W., ll. in A., Ä., Alkali; FeCl₃ färbt die wss. Lsg. dunkelgrün. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1659—69. Aug. The Glasgow and West of Scotland Technical College.)

FRANZ.

G. Gérard, *Über einige Reaktionen, welche zur Bildung von Jodderivaten führen.* Mischt man eine Lsg. von 2 g *Resorcin* und 1 g Jod in 10 g A. und 20 g W. mit einer solchen von 2 g Borax und 1 g Jod in 10 g A. und 20 g W., so erhält man eine farblose Fl., welche mit Stärkekleister keine Jodrk. mehr gibt, am Licht aber oder beim Kochen sich intensiv rot färbt u. dann wieder die Jodtinktur zeigt. Beim Konzentrieren scheidet die Fl. violettrote, hexagonale, in W., A. und Ä. l. Blättchen (*Trijodresorcin*?) ab. Eine ebenfalls farblose Fl., in welcher freies Jod nicht nachweisbar ist, erhält man durch Mischen einer Lsg. von Resorcin, Jod und Natriumbenzoat einerseits und von Resorcin, Jod u. Natriumsalicylat andererseits. Ersetzt man das Resorcin durch Tannin, so erhält man braune Fl., die keine Rkk. auf freies Jod geben und sich bei 50° zu braunen, süß und kaum zusammenziehend schmeckenden Schuppen eintrocknen lassen. (Bull. d. Sciences Pharmacol 17. 381—82. Juli.)

DÜSTERBEHN.

M. Kronik, *Über den o-Tolylacetaldehyd und seine Derivate*. Durch trockene Dest. unter vermindertem Druck des o-tolyllessigsauren und ameisen-sauren Bariums wurde o-Tolylacetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, erhalten; ölige, gelbliche Fl.; Kp.₇₄₂ 219—221°; Kp.₉₀ 142—143°; D.₄¹⁵ 1,0241; ll. in Ä., Chlf. und A., wl. in Bzl. und Lg., swl. in W.; riecht verd. nach Jasmin. Zur näheren Charakterisierung wurde der Aldehyd überführt in Oxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$; farblose Nadeln; F. 99—100°; ll. in Ä., Chlf. und A., wl. in Bzl. und Lg., swl. in W. Das nach der Methode von FREUND, SCHANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2783) dargestellte Thiosemicarbazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, bildet rhombische Blätter; ll. in Chlf., Aceton und h. A., wl. in k. A., Ä. und Bzl., swl. in W. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 590—93. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Carl Neuberg, *Chemische Umwandlung durch Strahlenarten. 3. Mitteilung. Übergang von Benzoesäure in Salicylsäure im Sonnenlicht*. Versetzt man eine Lsg. von 18 g reiner Benzoesäure in 4—5 l W. mit einer konz. Lsg. von 60 g wasserfreiem Ferrisulfat, so entsteht eine Trübung, die sich zu einem Nd. von Ferri-benzoat verdichtet; die Hauptmenge der Benzoesäure bleibt in Lsg. Wird die Flasche direktem Sonnenlicht ausgesetzt, so ändert sich die Farbe u. wird violett. In Berlin (im Juni) waren in 16 Tagen 13% Benzoesäure in Salicylsäure übergegangen. Die Wrkg. des Lichtes ist auch bei Ggw. minimaler Eisenmengen vorhanden. Auch mit Ferrosalz tritt die Umwandlung ein, jedoch langsamer und in deutlicher Abhängigkeit von atmosphärischem Sauerstoff. (Biochem. Ztschr. 27. 271—72. 8/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule.) BONA.

Edward Percy Frankland, *α, β -Dibenzylaminopropionsäure und 1,7-Dibenzyl-tetrahydroharnsäure* (vgl. S. 730). α, β -Dibenzylaminopropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus α, β -Dibrompropionsäure und Benzylamin beim Kochen in Chlf., rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 181 bis 184° (Zers.), zl. in sd. W., swl. in k. W. (1 : 898 bei 14°), Ä., wl. in absol. A., ll. in k. Methylalkohol. Dihydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, weiße Krystalle, l. in W., A., unl. in Ä.; verliert HCl beim Krystallisieren aus W. — β -Benzylamino- α -benzylcarbamidopropionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus α, β -Dibenzylaminopropionsäure in h. W. und KCNO beim Einengen mit etwas konz. HCl, Aggregate von Prismen aus A., F. 200—201°, swl. in W., l. in A., unl. in Ä.; liefert beim Erhitzen mit konz. HCl β -Benzyl- γ -benzylaminomethylhydantoinhydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, Prismen, F. 224°, wl. in W., l. in A., unl. in Ä., aus dem die freie Base, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ (I), Nadeln aus Methylalkohol, F. 112—115°, wl. in W., l. in A., Ä., bei Zusatz von KCNO zur methylalkoh. Lsg. erhalten wird. — 1,7-Dibenzyltetrahydroharnsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_4$ (II), aus β -Benzyl- γ -benzylaminomethylhydantoinhydrochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$

γ -benzylaminomethylhydantoin in A. + Methylalkohol bei wiederholter Behandlung mit KCNO und konz. HCl, wobei man jedesmal den in Ä. unl. Anteil des entstehenden Nd. sammelt; das Prod. wird dann mit viel Methylalkohol ausgekocht; kleine Prismen aus Methylalkohol, F. 177—178°, swl. in W., wl. in Methylalkohol, unl. in Ä. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1686—91. August. Birmingham. Edg-baston. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

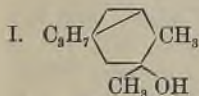
George Gerald Henderson und Maggie Millen Jeffs Sutherland, *Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil VII. Synthese eines monocyclischen Terpens aus*

Thymol. *Thymohydrochinon* (CARSTANJEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 3. 50) wird bei der Dest. im H-Strom über fein verteiltes Nickel bei 190–200° zu *Menthan-2,5-diol*, C₁₀H₂₀O₂, farblose Tafeln aus Bzl., F. 112°, Kp.₁₅ ca. 155°, sl. in A., Ä., PAe., wl. in sd. W., reduziert. Hierbei entsteht in geringer Menge ein Nebenprod., das in der kleinen Fraktion vom Kp.₁₅ 80–100° enthalten ist, und das ein *Semicarbazon*, C₁₂H₂₂O₂N₆, fast farblose Krystalle aus A., F. 243–244° (Zers.), liefert. Das Menthandiol geht bei der Dest. mit 2 Thn. Kaliumdisulfat in ein *Terpen*, C₁₀H₁₆ ($\Delta^{1,4}$ - oder $\Delta^{2,5}$ -*Menthadien*), über, farbloses Öl, Kp.₇₆₀ 179°, n_D²⁰ = 1,4779, D. > 0,84, unl. in W.; entfärbt KMnO₄ sofort; bildet mit Br in Chlf. ein unbeständiges Additionsprod.; scheint sich zu polymerisieren. — *Thymochinon*, F. 45°, wurde aus 6-Nitrosothymol (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1518; C. 99. II. 206) durch Reduktion mit Schwefelammonium und Oxydation des entstandenen 6-Aminothymols mit K₂Cr₂O₇ und verd. H₂SO₄ und dann mit CrO₃ in Eg. dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1616–20. August. The Glasgow and West of Scotland Technical College. Chemistry Department.) FRANZ.

George Gerald Henderson und Ernest Ferguson Pollock, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil VIII. *Dihydrocamphen und Dihydrobornylen*. In Übereinstimmung mit der Konstitution des *Bornylens* und *Camphens* ist das bei der Reduktion nach SABATIER und SENDERENS entstehende *Dihydrobornylen* mit *Camphan* identisch, während *Dihydrocamphen* von letzterem verschieden ist. Die Hydrierung des Camphens verläuft nicht so glatt und leicht wie die des Bornylens; das bei ca. 240° erhaltene zähe Öl (vgl. SABATIER, SENDERENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1254; C. 1901. II. 201) ist ein Gemisch, aus dem man das *Dihydrocamphen* (VAVON, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 997; C. 1910. I. 358) durch Ausfrieren und Fraktionierung aus Methylalkohol isolieren kann. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1620–22. August. The Glasgow and West of Scotland Technical College. Chem. Department.) FRANZ.

David Thomson, *Ein Beitrag zum Studium des Tanacetons (β -Thujon) und einiger seiner Derivate*. *Tanacetone*, Kp.₁₁ 81–82°, D.₁₅ 0,924, $[\alpha]_D^{12}$ = +67,4°, racemisiert sich beim Aufbewahren nur sehr langsam. Mit CH₃MgJ liefert es zwei tertiäre *Homothujylalkohole*, C₁₁H₂₀O (I), die durch Ausfrieren des festen, Nadeln aus Methylalkohol, F. 84°, $[\alpha]_D^{15,5}$ = –30,5° (p = 4,058 in Ä.), getrennt werden; der fl. hat Kp. 204°, $[\alpha]_D^{14}$ = +35,9° (p = 5,226 in Ä.); beide Alkohole sind gegen 5%ig. H₂SO₄ (WALLACH, LIEBIGS Ann. 360. 86; C. 1908. I. 2166) beständig. Weitere homologe Thujylalkohole oder entsprechende Derivate des Isothujons konnten nicht isoliert werden. — Bei der Oxydation des Tanacetons mit KMnO₄ (WALLACH, LIEBIGS Ann. 336. 266; C. 1905. I. 253) wurde nur α -*Thujaketonsäure*, Krystalle aus W., F. 75–76°, $[\alpha]_D^{14}$ = +194° (p = 6,945 in Ä.), $[\alpha]_D^{18}$ = +244,0° (p = 0,6754 in W.) erhalten. NH₄-Salz, $[\alpha]_D^{16}$ = +170° (p = 0,881 in W.). *Semicarbazon*, F. 183–184°, $[\alpha]_D^{16}$ = +227,8° (p = 2,290 in Eg.). *Oxim*, F. 174–175°, $[\alpha]_D$ = +5,56° (p = 1,7008 in Eg.), ist in verd. Alkali linksdrehend. — α -*Thujadicarbonsäure*, F. 141–142°, $[\alpha]_D^{15}$ = +105,1° (p = 4,991 in Ä.), $[\alpha]_D^{18}$ = +135,1° (p = 0,7323 in W.); saures NH₄-Salz, $[\alpha]_D^{17}$ = +15,2° (p = 0,793 in W.); NH₄-Salz, $[\alpha]_D^{18}$ = –5,3° (p = 3,805 in W.).

α -*Thujadicarbonsäureanhydrid* (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3349), $[\alpha]_D^{17}$ = +10,1° (p = 4,069 in Ä.). — α -*Thujadicarbonsäuremonamid*, C₉H₁₅O₃N, aus dem Anhydrid in A. beim Einleiten von NH₃, Krystalle aus verd. ammoniakal. Lsg. durch HCl gefällt, F. 149–150°, wl. in W., Ä., Chlf., $[\alpha]_D$ = +54,5° (p = 3,777 in Methylalkohol), ll. in Alkali. NH₄-Salz, C₉H₁₅O₃N₂, Krystalle aus A.,



$[\alpha]_D^{17} = -17,6^\circ$ ($p = 1,713$ in W.), $[\alpha]_D^{18} = +9,2^\circ$ ($p = 4,694$ in Methylalkohol). — Während α -Thujadicarbonsäure gegen Säuren und Basen beständig ist, wird α -Thujaketonsäure beim Kochen mit 20%ig. HCl in einen ungesättigten KW-stoff übergeführt, der dem Dihydro- ψ -cumol ähnlich ist. — α -Thujadicarbonsäuredimethylester, $C_{11}H_{18}O_4$, Kp. 244—247°, Kp.₁₃ 126—127°, D.²⁰ 1,0535, $n_D = 1,4506$, $[\alpha]_D^{18} = +142,5^\circ$. — Diäthylester, $C_{15}H_{22}O_4$, Kp.₁₂₋₁₃ 138—140°, D.¹⁹ 1,019, $[\alpha]_D^{19} = +114,1^\circ$. — Di-n-propylester, $C_{15}H_{26}O_4$, Kp.₁₁₋₁₃ 157—160°, D.¹⁶₁₆ 0,9969, $[\alpha]_D^{12} = +84,7^\circ$. — Diisobutylester, $C_{17}H_{30}O_4$, Kp.₁₂₋₁₄ 174—176°, D.¹⁵ 0,9908, $[\alpha]_D^{12} = +77,62^\circ$. — Diisoamylester, $C_{19}H_{34}O_4$, Kp.₁₀₋₁₂ 187—190°, D.¹⁶ 0,9924, $[\alpha]_D^{16} = +73,5^\circ$. — Monobenzylester, $C_{18}H_{20}O_4$, Kp.₁₂₋₁₄ 215—220°, $[\alpha]_D^{17} = +34,7^\circ$ ($p = 4,566$ in Ä.). — Beim Erhitzen der Na-Derivate des Dimethyl- oder Diäthylesters der α -Thujadicarbonsäure mit W. entsteht *Tanacetophoron*, Kp. 215—217°, Kp.₁₇₋₁₈ 99°, D.¹⁹₁₅ 0,9453; *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$, Blättchen aus A., F. 187—188° (Zers.). Als Nebenprodd. dieser Rk. entstehen β -Thujadicarbonsäure, F. 116—117°, und Säure, $C_8H_{14}O_4$, Krystalle aus W., F. 150—151°; $Ag_2C_8H_{12}O_4$. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1502—16. August. Glasgow. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

John Kerfoot Wood und Janet Drummond Scott, *Gefrierpunktskurve für Gemische von Campher und Phenol*. (Vgl. CAILLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1458; C. 1909. II. 303.) Die vollständige Gefrierpunktskurve aller Gemische von Phenol und Campher besitzt ein zwischen zwei eutektischen Punkten liegendes Maximum von $-18,6^\circ$, das einer Verb. äquimolekularer Mengen Phenol und Campher entspricht. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1573—78. August. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

Ernst Deussen und Hans Philipp, *Über Gurjunbalsamöl (sogen. ostindisches Copaivabalsamöl)*. (Chem.-Ztg. 34. 921—23. — C. 1910. II. 312.) HELLE.

Paul C. Freer, *Das Studium von Manilakopal*. Manilakopal ist das Harz, welches von Agathis alba Lamarek, einem auf den Philippinen einheimischen Baum, ausgeschwitzt wird. Es besteht zum größeren Teil aus amorphen Harzsäuren, zum kleineren Teil aus einem neutralen, amorphen, festen Körper, der bei Behandlung des Harzes mit Alkalien zurückbleibt und beim Schmelzen rasch dunkel wird. Auch Terpene sind in dem Harz enthalten. Schon bei gewöhnlicher Temp., besonders im Sonnenlicht, gibt Manilakopal CO_2 ab; wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf der B. von Peroxyden. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 171—72. Mai. Manila.) HENLE.

George F. Richmond, *Manilakopal*. Durch Dest. dieses Harzes mit Wasserdampf wurde ein blaßgelbes, angenehm riechendes Öl erhalten, welches D.¹⁵₄ 0,865, $n_D^{20} = 1,4648$ zeigte und in der Hauptsache bei 155—165° siedete; es bestand im wesentlichen aus Pinen. — Durch Lösen des Harzes in A. und Behandlung mit alkoh. KOH erhielt man ein Gemisch von Harzsäuren, aus welchem sich eine krystallinische, einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_2$, weiße Nadeln aus verdünntem A., F. 185—187°, l. in A. und Ä., und eine amorphe, gleichfalls einbasische Säure $C_{22}H_{34}O_4$, Kp.₃₋₅ 240—275°, isolieren ließ. — Die SZ. des Manilakopals beträgt 100—130°, die VZ. 140—190. Wird das Harz auf 100° erhitzt, so färbt es sich dunkler und nimmt wesentlich an Gewicht zu; bei stärkerem Erhitzen gibt es saure Dämpfe ab und schm. schließlich zu einer klaren Fl., die zu einer durchsichtigen, leicht pulverisierbaren M. erstarrt. — Durch Auflösen von 25 Vol.-% Ölsäure in Leinöl gelang es, ein Öl zu erhalten, in welchem sich Manilakopal bei

verhältnismäßig niedriger Temp. löst. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 177—201. Mai. Manila.)
HENLE.

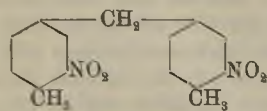
Benjamin T. Brooks, *Die trockene Destillation von Manilakopal*. Manilakopal von der D.⁵⁰₁₅ 1,06—1,067 und der Koettstorferzahl ca. 160 wurde der trockenen Dest. unterworfen. Als Destillationsprodd. wurden *Pinen*, *Limonen*, *Camphen*, β -*Pinen*, CO₂, CO, gesättigte und ungesättigte KW-stoffe (Äthylen und Propylen), H₂O, Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetylformaldehyd, Furfuraldehyd, CH₃OH und Aceton nachgewiesen; ferner erhält man bei der Dest., besonders bei 320—360°, große Mengen eines mit absol. A., Essigsäure, Terpentin oder Leinöl in allen Verhältnissen mischbaren Öles (Kopalöl), von dessen Ggw. die Löslichkeit des geschmolzenen Kopals in Leinöl abhängt. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 203—17. Mai. Manila.)
HENLE.

Benjamin T. Brooks, *Die Oxydation von Manilakopal durch Luft*. Manilakopal absorbiert rasch O aus der Luft; die Oxydation äußert sich in der B. organischer Peroxyde, in einer Zunahme der Koettstorferzahl und in der Entw. geringer Mengen von CO₂, *Formaldehyd*, Ameisensäure und H₂O₃. Durch Sonnenlicht wird die Oxydation des Manilakopals an der Luft beschleunigt. — Bei 3-tägiger Einw. von feuchter Luft und Sonnenlicht auf *Pinen*, *Limonen* oder Leinöl wurde gleichfalls B. von Formaldehyd beobachtet. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 219—27. Mai. Manila.)
HENLE.

Benjamin T. Brooks, *Das Ölharz von Pinus insularis Endl.* Die chemische Unters. des aus diesem Harz durch Dest. mit Wasserdampf gewonnenen Terpentins (RICHMOND, The Philippine Journ. of Science 4. Section A. 232; C. 1909. II. 1557) hat ergeben, daß es im wesentlichen aus gewöhnlichem *Pinen* besteht. Das Harz ist identisch mit dem in Amerika gewonnenen Prod. und besteht zu über 90% aus *Abietinsäure*. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 229—31. Mai.)
HENLE.

O. Fischer und H. Gross, *Über das Ditolylmethan aus Formaldehyd und Toluol*. Wie vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 555; C. 1909. II. 445) mitgeteilt wurde, läßt sich *Ditolylmethan* jetzt leicht aus Formaldehyd darstellen. Hierbei wird ein über 300° destillierender Rückstand erhalten, den die Vf. jetzt näher untersucht haben. Es konnte aus ihm β -*Methylanthracen* isoliert werden. Farblose, graublau fluorescierende Blättchen aus Eg., F. 203°. Eine ziemlich einheitliche Fraktion vom Kp.₁₃ 247—255° bildet ein farbloses, blau fluorescierendes Öl und ist wahrscheinlich ein *polymeres Ditolylmethan*, (C₁₅H₁₆)_x.

Kondensiert man Toluol mit Paraformaldehyd, bezw. Methylal und H₂SO₄ bei —15°, so entsteht hauptsächlich eine gummiartige Substanz, die gereinigt, ein amorphes, mehrlartiges Pulver bildet. Das nach dem früher geschilderten Verf. gewonnene *Ditolylmethan* ist nicht ganz reines Diparaprod., sondern enthält offenbar etwas *o,p*-*Ditolylmethan*, das beim Erhitzen β -*Methylanthracen* liefert. Die Annahme der Entstehung des letzteren aus *Di-p-ditolylmethan* durch eine Umlagerung hat sich als irrtümlich erwiesen. Das durch Nitrierung mit roter, rauchender HNO₃ aus dem Ditolylmethan entstehende Dinitroditolylmethan hat sich als *3,3'*-*Dinitro-4,4'*-*dimethyldiphenylmethan*, C₁₅H₁₄O₄N₂, von nebenstehender Konstitution erwiesen. Farblose Nadeln aus Eg., F. 169—170°.

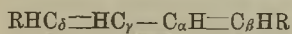


Es entsteht aus durch Kondensation von Paraformaldehyd u. *o*-Nitrotoluol mit H₂SO₄. Es liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *3,3'*-*Diamino-p,p'*-*dimethyldiphenylmethan*, C₁₅H₁₈N₂. Weiße Nadelchen aus PAe., F. 72—74°; ll. in Ä., A., Bzl. — Hydrochlorid. Farb-

lose Blättchen aus A. + Ä. — *Diacetylverb.*, $C_{10}H_{22}O_2N_2$. Farblose Nadelbüschel aus verd. A., F. 264°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 231—37. 22/7. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

W. Borsche, *Über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen*. Die gesteigerte Beweglichkeit einwertiger Atome, die durch Vermittlung eines gesättigten mehrwertigen Atoms mit einer ungesättigten Atomgruppierung verbunden sind, erklärt sich nach der THEIELESCHEN Theorie durch das Vorhandensein von Partialvalenz an den ungesättigten Atomen. Der Valenzrest an dem einen ungesättigten Atom beansprucht auch einen Valenzanteil des verbindenden gesättigten mehrwertigen Atoms, so daß für das daran gebundene einwertige Atom nur ein geringerer Betrag zurückbleibt, was eben seine größere Beweglichkeit verursacht.

Da weiter Systeme, die aus mehreren einander benachbarten („konjugierten“) ungesättigten Gruppen bestehen, in der Regel an den Endpunkten addieren, hat THEIELE geschlossen, daß in solchen Systemen die Partialvalenzen der mittleren Atome (γ u. α) durch gegenseitige Absättigung verschwinden (vgl. nebenstehend).



Da in Wirklichkeit aber auch an den inneren Atomen noch Addition stattfinden kann, müssen auch an den inneren Atomen konjugierter Systeme noch Reste unverbrauchter Affinität verfügbar sein. Die überschüssige Affinitätseinheit z. B. an dem Atom $C\alpha$ in obiger Formel zerfällt also nicht in 2, sondern in 3 Teile. (Ein Teil ist in der Doppelbindung verbraucht, ein Teil sättigt einen Affinitätsteil von $C\gamma$ ab und ein dritter Teil ist unverbraucht und entspricht in Eigenschaften u. Wirkungen den THEIELESCHEN Partialvalenzen.) Das quantitative Verhältnis der drei Komponenten verschiebt sich wahrscheinlich von Fall zu Fall. Hierfür ergeben sich folgende Gesichtspunkte: 1. Der in die mehrfache Bindung eingehende Anteil des Affinitätsüberschusses ist abhängig sowohl von der Natur der durch sie verknüpften Elementaratome, wie von den Sättigungsmöglichkeiten, die der überschüssigen Affinität sonst noch geboten werden. Aus der Tatsache, daß die CO-Gruppe auf benachbarte Methylengruppen stärker aktivierend wirkt als die C=C-Gruppe folgt, daß die Doppelbindung C=O weniger Affinität verbraucht als die Doppelbindung C=C. Aus der Tatsache, daß Addition an die Enden konjugierter Systeme häufig leichter stattfindet, als an isolierten Doppelbindungen, folgt, daß ein Ausgleich der überschüssigen Affinität innerhalb des Systems und zugleich eine Anhäufung an den Enden des konjugierten Systems stattfindet. 2. Der Affinitätsbetrag, der von einem ungesättigten Atom ($C\alpha$) in der Doppelbindung verbraucht wird, ist größer als der an ein anderes nicht durch „Doppelbindung“ mit ihm verknüpftes ungesättigtes Atom ($C\gamma$) abgegebene Anteil, doch werden beide von den gleichen Faktoren beeinflusst. 3. Das Affinitätsquantum das schließlich unverbraucht übrig bleibt, wird auf alle Fälle einem Minimum zustreben, aber nie vollkommen zum Verschwinden gebracht werden, ohne daß sich das ungesättigte Atom auch in jeder anderen Beziehung in ein gesättigtes verwandelt.

Wenn ein aus zwei ungesättigten Gruppen bestehendes konjugiertes System durch eine dritte erweitert wird, entsteht entweder eine fortlaufende Kette ungesättigter Gruppen oder ein „System gekreuzter Doppelbindungen“. Im ersteren Falle werden die Enden der Kette einander räumlich nahe gerückt, so daß zwischen den Enden eine Neutralisation der dort angesammelten Affinitätsmengen möglich wird. Die Verlängerung der Kette wird also die Reaktionsfähigkeit des Systems häufig nicht steigern, sondern vermindern. Ein Beispiel hierfür zeigt der experimentelle Teil. (Dibenzalaceton addiert im Gegensatz zu Dicinnamalaceton Acet-



essigester.) Von solchen dreimal ungesättigten Verbb. mit noch offener Kette führt ein kontinuierlicher Übergang zu den ringförmigen, dreimal ungesättigten Verbb. In einem System gekreuzter Doppelbindungen findet, wie eine Überlegung zeigt, eine Anhäufung an dem mit dem Zentralatom durch eine mehrfache Bindung verknüpften mehrwertigen Atom statt. Alles in allem bleibt mehr Affinität unverbraucht, wenn drei ungesättigte Gruppen gekreuzt, wie wenn sie in fortlaufender Kette angeordnet sind.

Die hier angegebenen Gedankengänge hat Vf. in bezug auf die Anlagerung von Acetessigester und einigen anderen Verbb. mit aktivierten Methylengruppen an zweifach α, β -ungesättigte Ketone vom Typus des Dibenzalacetons geprüft. Nach der älteren Anschauung, nach der ein Carbonyl die Additionsfähigkeit einer ihm benachbarten Äthylenbindung erhöht, ohne sich selbst aktiv an der Addition zu beteiligen, sollten derartige Körper weniger zur Addition geneigt sein, wie die einfach α, β -ungesättigten Ketone. Nach der Absättigung einer der beiden Äthylenbindungen müßte also die Reaktionsfähigkeit der übrigbleibenden gesteigert sein, man würde also als Reaktionsprodukt ausschließlich das durch Aufnahme zweier Addendenmoleküle gebildete gesättigte Keton erhalten. Nach der hier entwickelten Anschauung dagegen ist das umgekehrte der Fall. Sie war als zutreffend erwiesen, sobald es gelang die Addition bei der Absättigung der einen Äthylenbindung festzuhalten.

Ein Additionsprodukt von einem Mol. *Acetessigester* an ein Mol. *Dibenzalaceton* ist schon früher von KNOEVENAGEL u. SPEYER erhalten worden, es ist aber, wie sich gezeigt hat, nicht das primäre offene Additionsprod., sondern der aus diesem durch Anlagerung des Acetessigester-methyls an das Ketoncarbonyl hervorgegangene ringförmige Ketonalkohol (I.) und kann daher hier nicht zum Beweis herangezogen werden. Auch Acetylaceton u. Benzoylaceton liefern in gleicher Weise cyclische Ketonalkohole (V. u. VII.). Dagegen gelang es durch Addition von Benzoylessigester u. Malonester auch bei Anwendung eines großen Überschusses die gesuchten einfach ungesättigten Ketone als einzige isolierbare Prodd. zu erhalten. Die vorher erwähnten ringförmigen Ketonalkohole spalten auffallend leicht W. ab.

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen *Dibenzalaceton* spielend leicht mit Acetessigester reagiert, bleiben *Dianisalaceton*, *Tetramethyl-p,p*-diaminodibenzalaceton und *Diinnamalaceton* völlig unverändert, während *Benzalanisalaceton*, *p*-*Dimethylaminodibenzalaceton* und *Benzalcinnamalaceton* nur schwieriger reagieren. Durch die Substitution muß also der Betrag der freien Affinität an den drei Endpunkten des Systems gekreuzter Doppelbindungen vermindert werden. Die Verss. des Vfs., diese komplizierteren Verhältnisse graphisch darzustellen, müssen im Original eingesehen werden.

Experimentelles. 1. Additionen an Dibenzalaceton. *3-Phenyl-5-styryl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester*, $C_{23}H_{24}O_4$ (I.), ist der von KNOEVENAGEL und SPEYER beschriebene *Dibenzalacetonacetessigester*. Aus 100 g Dibenzalaceton, 200 g Acetessigester und 4 g Piperidin auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln aus A., F. 131–132°. Rotgelb l. in konz. H_2SO_4 . $FeCl_3$ gibt keine Farbenrk. — *3-Phenyl-5-styryl- $\Delta^{(6)}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, $C_{23}H_{22}O_3$ (II.). Aus vorstehender Verb. durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlg. oder mit alkoh. Piperidinlg. oder auch direkt aus Dibenzalaceton und Natracetessigester beim Kochen in alkoh. Lsg. Läßt sich auch bei 12 mm Druck nicht unzers. destillieren. Orangerot l. in konz. H_2SO_4 , unl. in wss., l. in alkoh. NaOH. Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylatlg. eine isomere Verb. $C_{23}H_{22}O_3$, unbekannter Konst, Gelbe Nadeln aus viel A., F. 159°. — *Phenylbenzylstyryl-R-hexenoncarbonsäureäthylester*, $C_{30}H_{28}O_3$. Aus dem Phenylstyryl-R-hexenoncarbonsäureester beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat u. Benzylchlorid. Gelbliche Nadeln aus A., F. 128–129°.

cyclohexen-1-on, $C_{27}H_{22}O_2$ (VIII). In gleicher Weise aber durch mehrtägiges Kochen Nadelchen aus Chlf. + A., F. 171°, zwl. in A.

2-Phenyl-3-cinnamoylpropan-1,1-dicarbonsäureäthylester, $C_{24}H_{26}O_6$ (IX). Aus 24 g Dibenzalacetone, 32 g Malonester, 72 ccm A. und 24 Tropfen Piperidin bei 2-tägigem Kochen. Farblose Nadeln aus A., F. 79°, unl. in W., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Lg. Goldgelb l. in konz. H_2SO_4 . — *Phenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_{21}H_{23}O_6N_3$. Aus dem Ester in A. mit Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat und Natriumacetat. Farblose Nadelchen aus A., F. 171°. Wird am Licht gelb. (Zum Vergleich wurde das *Phenylsemicarbazone des Dibenzalacetons*, $C_{24}H_{21}ON_3$, dargestellt. Weißes Krystallpulver, F. 157°, unl. in Ä., wl. in A. Färbt sich am Licht dunkel.) Beim Verseifen des vorstehenden Esters mit A. und 25%ig. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. entsteht *2-Phenyl-3-cinnamoylpropan-1,1-dicarbonsäure (Dibenzalacetone-malonsäure)*, $2C_{20}H_{18}O_5 \cdot 3H_2O$ (analog IX.). Krystalle aus 40%ig. A. Sintert bei 104°, F. 147–148° unter Zers. Die alkoh. Lsg. ist gelb gefärbt. Liefert beim Erhitzen *2,6-Diphenyl- $\Delta^{5,6}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäure (Dibenzalacetoneessigsäure)*, $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Weiße Krystalle aus A., F. 158–159°.

2. Addition von Acetessigester an andere ungesättigte Ketone. *3-Phenyl-5-p-methoxystyryl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester*, $C_{24}H_{28}O_6$ (X). Aus 5 g Benzalanisalacetone, 8 g Acetessigester und 10 Tropfen Piperidin beim Erwärmen (3 Stdn.). Farblose Nadeln aus A., F. 142°. Liefert beim Erwärmen mit 10%ig. Natronlauge *3-Phenyl-5-p-methoxystyryl- $\Delta^{5,6}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, $C_{24}H_{24}O_4$ (XI). Grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 135°. — *Dianisalacetone* addiert weder Acetessigester, noch Acetylacetone, noch Malonester.

Dimethylaminobenzalacetone, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Orangerote Nadeln, F. 136–137°. — *Dimethylaminodibenzalacetone*, $C_{19}H_{19}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus 10 g Benzalacetone und 10 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 600 ccm 50%ig. A. mit 20 ccm 10%ig. Natronlauge bei mehrwöchentlichem Stehen. Rote Nadelchen aus A., F. 158°. Orangerot l. in konz. H_2SO_4 . — *3-Phenyl-5-p-dimethylaminostyryl-R-hexan-3-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester* (?) entsteht sehr schwierig aus vorstehender Verb. mit Acetessigester und Piperidin. Gelbe Nadeln, F. 148°. Mit Acetessigester u. Natriumäthylat liefert Dimethylaminodibenzalacetone den entsprechenden ungesättigten *3-Phenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^{5,6}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, der aber nur in Form seiner *Benzoyleverb.*, $C_{32}H_{33}O_4N$ (XII), isoliert werden konnte. Gelbe Nadelchen aus Chlf. + A., F. 170–171°. — *Tetramethyl-p,p-diaminodibenzalacetone* reagiert nicht mit Acetessigester u. Piperidin.

3-Phenyl-5- ω -phenylbutadienyl-R-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester, $C_{25}H_{26}O_4$ (XIII). Aus 3 g Benzalcinnamalacetone, 6 g Acetessigester und 6 Tropfen Piperidin bei langsamem Erhitzen. Weiße Nadelchen aus A., F. 144–145°. Orangerot l. in H_2SO_4 . — *3-Phenyl-5- ω -phenylbutadienyl- $\Delta^{5,6}$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, $C_{25}H_{24}O_3$ (XIV). Aus denselben Komponenten beim Kochen in alkoh. Lsg. Gelbe Blättchen aus A., F. 145°. Rotviolett l. in H_2SO_4 . — *Dicinnammalacetone* reagiert nicht mit Acetessigester u. Piperidin. (LIEBIGS Ann. 375. 145–80. 25/8. [22/6.] Göttingen. Allgemein. chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Telemachos Komnenos, *Über eine synthetische Darstellungsmethode der 1,2-Diphenylbernsteinsäureester*. Vf. untersucht die Anwendbarkeit der früher (S. 145 u. 155) von ihm beobachteten Alkyl austauschs in Estern auf die Rk. zwischen Phenylessigsäureestern, Jod und Natriumalkoholaten. Versetzt man *Phenylessigsäureäthylester* mit Natriumäthylatlg. und dann mit ätherischer Jodlsg., so entsteht der schon bekannte *β -1,2-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$. Kp. über 230°. Weiße Kryställchen aus verd. A. F. 140°. Liefert bei der Verseifung anscheinend

ein Gemisch von α - und β -1,2-Diphenylbernsteinsäure. Versetzt man Phenylessigsäureäthylester mit Natriummethylatlg. und ätherischer Jodlg., so entsteht α -1,2-Diphenylbernsteinsäuremethylester, $C_{18}H_{18}O_4$, indem gleichzeitig Verkettung und Alkyltausch stattfindet. Krystallschuppen. F. 210°. (LIEBIGS Ann. 375. 254—59. 25/8. [1/6.] Athen. DAMBERGISCHES chem. pharm. Lab. d. Univ.) POSNER.

Abel Buguet, *Kryoskopie der Naphthylamine und deren Additionsverbindungen*. Die Kryoskopie der Gemische von α - u. β -Naphthylamin mit Dinitrochlorbenzol-2,4 führte zu Kurven von der Form eines W, deren Maxima granatroten Molekularverbb. vom F. 69°, bezw. 65° entsprachen, welche in der Wärme mehr oder weniger rasch HCl verloren und in höher schm., schwerer l., orange gelbe Verbb., nämlich Dinitrophenyl-2,4- α -, bezw. - β -naphthylamin übergingen. Die erwähnten granatroten Verbb. sind die korrespondierenden Chlorhydrate. Die Kryoskopie der Gemische des Dinitrophenyl-2,4- α -naphthylaminchlorhydrats, bezw. Dinitrophenyl-2,4- β -naphthylamins mit Naphthalin führte zu Kurven von der Form eines V (Eutektischer Punkt: 51,5°, bezw. 73°). — α -Naphthylamin gab mit Dinitrotoluol-2,4 und m-Dinitrobenzol Kurven in W-Form und granatrote Additionsverbb. vom F. 60, bezw. 63°, β -Naphthylamin mit m-Dinitrobenzol ebenfalls eine Kurve in W-Form und ein Additionsprodd. vom F. 57°, welches aber wenig beständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 312—13. [25/7.*]) DÜSTERBEHN.

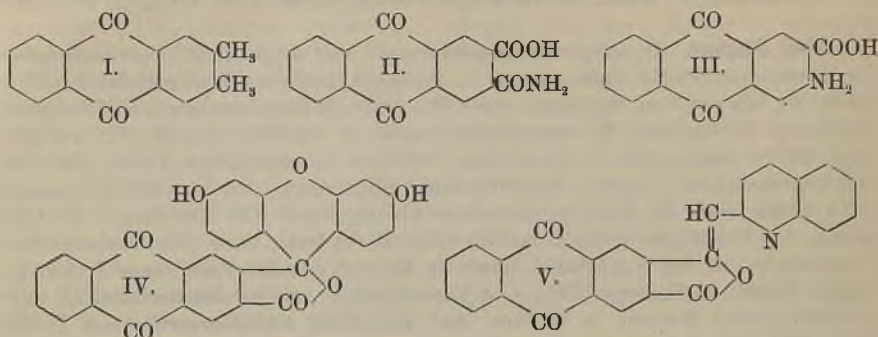
Henri Leroux, *Über die Verbrennungswärme einiger Hydronaphthalinderivate*. Naphthalin, Kp. 218°, molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1233,6 Cal., Bildungswärme fest —14,6, fl. —19 Cal., Naphthantetren, $C_{10}H_{10}$, Kp. 210°, molekulare Verbrennungswärme 1313 Cal., Bildungswärme fl. —25 Cal. Naphthantrien, $C_{10}H_{12}$, Kp. 206°, molekulare Verbrennungswärme 1353 Cal., Bildungswärme fl. +4 Cal., Naphthandien, $C_{10}H_{14}$, Kp. 195°, molekulare Verbrennungswärme 1420 Cal., Bildungswärme fl. +6 Cal., Naphthanen, $C_{10}H_{16}$, Kp. 190°, molekulare Verbrennungswärme 1462 Cal., Bildungswärme fl. +33 Cal., Naphthan, $C_{10}H_{18}$, Kp. 187°, molekulare Verbrennungswärme 1503 Cal., Bildungswärme fl. +61 Cal. Hieraus berechnet sich:

Naphthalin fl.	+ H_2 = Naphthantetren	—6 Cal.
Naphthantetren	+ H_2 = Naphthantrien	+29 „
Naphthantrien	+ H_2 = Naphthandien	+2 „
Naphthandien	+ H_2 = Naphthanen	+27 „
Naphthanen	+ H_2 = Naphthan	+28 „

In Übereinstimmung mit diesen Werten erhält man durch Reduktion des Naphthalins mittels Na und Amylalkohol nur Naphthantrien, während die katalytische Reduktion in Ggw. von Ni bis zum Naphthan führt. Andererseits wird Naphthalin in Ggw. von Cyclohexan durch Platinschwarz und H nicht angegriffen, während Naphthantetren unter den gleichen Bedingungen zu Naphthantrien reduziert wird. Diese Resultate lassen sich durch die BAMBERGERSCHE Naphthalinformel gut erklären, nicht aber durch die dihexagonale Formel von ERLÉNMEYER. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 384—87. [1/8.*]) DÜSTERBEHN.

C. Willgerodt und Francesco Maffezzoli, *Beiträge zur Kenntnis des Anthrachinon-o-dicarbonensäureanhydrids*. Nach dem Vorgange der HEUMANN'SCHEN Indigo-synthese aus Phthalsäureanhydrid, versuchten die Vff., aus Anthrachinon-o-dicarbon-säureanhydrid einen Anthrachinonindigo darzustellen, doch gelang dies nicht, indem die Anthrachinon-o-aminocarbon-säure mit Monochloressigsäure nicht das entsprechende Glycin lieferte, sondern lediglich in ein Chloracetylderivat über-

geführt wurde. Auch auf anderem Wege konnte die gewünschte Anthrachinon-glycin-o-carbonsäure nicht erhalten werden. Die bei diesen Verss. u. durch Kondensation des Anthrachinon-o-dicarbonensäureanhydrids mit Resorcin und Chinaldin erhaltenen neuen Verb. werden im folgenden beschrieben.



Experimenteller Teil. *o*-Xyloyl-*o*-benzoesäure, $(\text{CH}_3)_2^3,4\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}^2$. Darst. aus 100 g Phthalsäureanhydrid und 150 g *o*-Xylol mit 200 g PAe. und 100 g AlCl_3 . — *o*-Dimethylantrachinon (I). Aus vorstehender S. durch Erwärmen mit 6 Tln. konz. H_2SO_4 auf 128° . Krystalle aus Xylol. — Anthrachinon-o-dicarbonensäure, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$. Aus 3 g *o*-Dimethylantrachinon mit 25 cem HNO_3 (D. 1,10) im Rohr bei 180 – 190° . Gelbe Nadeln. — Anthrachinon-o-dicarbonensäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2 : (\text{CO})_2\text{O}$. Aus vorstehender S. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Anthrachinon-o-dicarbonensäureimid, $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2 : (\text{CO})_2\text{NH}$. Aus vorstehendem Anhydrid mit 4 Tln. Rhodankalium bei 150 – 160° oder mit 3 Tln. Harnstoff bei 140 – 180° . Braune Blättchen aus Eg. Färbt sich bei 360° dunkler, ohne zu schm.; wl. in A., ll. in Pyridin und Nitrobenzol. — K-Verb. Aus dem Imid in Pyridin mit alkoh. KOH. Graubraunes Pulver. — 2,3-Anthrachinondicarbonensäuremonamid (II). Aus dem Imid mit verd. Alkali bei 40 – 50° . Braune Blättchen aus Eg. oder Aceton. F. über 340° . — Anthrachinon-o-aminocarbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (III). Aus dem Monamid der 2,3-Anthrachinondicarbonensäure in alkal. Lsg. mit Natriumhypochloridlsg. oder mit Jodosobenzol das ausfallende orangerote Na-Salz wird mit HCl behandelt. Orange-gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; unl. in W., Ä., Chlf., wl. in A. und Eg. — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$. Orange-gelbe Blättchen; wl. in k. W. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$. Rote Blättchen; swl. in W. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$. Orange-gelbe Flocken. — $\text{Ba} \cdot (\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{N})_2$. Carminrote Flocken. — Das Lithiumsalz ist rot u. ll. in W. — Acetylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$. Gelbe Nadeln aus A. F. 248° . Mit Monochloressigsäure liefert die Anthrachinon-o-aminocarbonsäure kein Glycinderivat, sondern nur eine Chloracetylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})$. Dunkelorange-farbige, mkr. Krystalle aus Nitrobenzol. F. 350° . — Anthrachinon-o-dicarbonensäureimidessigsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2 : (\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Anthrachinon-o-dicarbonensäureimidkalium mit 5 Tln. Chloressigester bei 150 – 160° . Blättchen aus Eg. F. 241 – 242° ; zll. in Bzl., sll. in Eg. — Halbesigsäureamid der 2,3-Anthrachinondicarbonensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})$. Aus vorstehendem Ester mit der berechneten Menge NaOH in W. bei 40 – 50° . Silberglänzende Blättchen aus Eg.; unl. in Bzl., zll. in A. F. 313 – 314° . — $\text{Ag}_2\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$. Hellgraue Flocken. Mit Natriumhypochlorit liefert das Halbesigsäureamid ein Gemisch von Anthrachinonmono-, -dicarbonensäure u. -o-aminocarbonsäure. Für die oben beschriebene Anthra-

chinon-o-aminocarbonsäure haben die Vf. durch CO_2 -Abspaltung und Diazotierung die Formel III. bewiesen.

Anthrachinonfluorescein, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (IV.). Aus Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid und Resorcin mit Chlorzink bei $150\text{--}190^\circ$. Gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol. F. über 380° ; zll. in Ä., l. in A. Kirschrot l. in Alkalien. Die verd. Lsg. zeigt schwache rote Fluorescenz. — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Dunkelgelbe Krystalle; l. in W. Verliert leicht NH_3 . — $\text{Ag}_2\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Carminroter Nd. — *Diacetylverbindung*, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_9$. Schwachgelbe Nadeln aus Eg. F. $259\text{--}260^\circ$; l. in Chlf. und Eg., unl. in A. — *Dibromanthrachinonfluorescein*, $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Br}_2$. Aus dem Fluorescein durch Einw. von Bromdämpfen. Rote Krusten aus Nitrobenzol. F. 313° unter Zers.; unl. in Bzl., l. in Eg., ll. in A. Die Metallsalze bilden gefärbte wl. Ndd.; nur das Mg-Salz ist zll. in W. — *Tetrabromanthrachinonfluorescein*, $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Br}_4$. Aus dem Fluorescein in A. mit der berechneten Menge Brom. Hellrotes Pulver. Läßt sich nicht krystallisiert erhalten; ll. in A. und Eg. F. 367° unter Zers. Carminrot l. in Alkalien. Alle drei Farbstoffe wurden spektroskopisch untersucht. — *Chinophthalonverb.*, $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (V.). Aus Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid und Chinaldin mit Chlorzink bei $130\text{--}190^\circ$. Gelbe, mkr. Nadeln aus Nitrobenzol; wl. in Ä. und A. Bis 380° noch nicht geschm. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 205—31. 22/7. [1904.])

POSNER.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren des Anilins und seiner Homologen als Dämpfe und Flüssigkeiten und in Lösung* (vgl. S. 320). Das Spektrum des Anilindampfes enthält bei 30° und 807 mm 85 Streifen, die sich meistens zu je 2 oder 3 in Gruppen mit ziemlich konstanten Differenzen in den Wellenlängen zusammenfassen lassen. Erhöhung von Druck und Temp. verstärkt und erweitert die Absorptionsstreifen, ruft neue am roten Ende des Spektrums hervor und verschiebt die allgemeine Absorption zum Rot hin. Durch Einführung von Alkyl in die NH_2 -Gruppe werden alle charakteristischen Streifen des Anilindampfes vernichtet; das Spektrum des *Toluidins* enthält weder die Streifen des Anilin-, noch die des Toluoldampfes (HARTLEY, Proc. Royal Soc. London, Serie A 80. 162; C. 1908. I. 1457); analog verhalten sich die *Xylidine* und *Mesidine*. In alkoh. Lsg. zeigen Anilin, *Methyl-* und *Äthylanilin* ähnliche Absorption; bei den Toluidinen u. Xylidinen erscheint das Band verschoben und stärker; das Band des *Benzylamins* ist dem einen der beiden Bänder des *Diäthylanilins* ähnlich. Die reinen Fll. lassen bis zu einer Schichtdicke von 0,001 mm keine selektive, sondern nur allgemeine Absorption erkennen, deren Ausdehnung vom Mol.-Gew. und der Konstitution abhängt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1546—59. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren des Furans, Furfuraldehyds, Thiophens und Pyrrols unter verschiedenen Bedingungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Absorptionsspektren des *Furans*, *Furfuraldehyds*, *Thiophens* und *Pyrrols* wurden an den reinen Substanzen als Dämpfen und Fll. und in alkoh. Lsgg. ermittelt. Unter den erhaltenen Resultaten, die nach den früher angegebenen Regeln zu deuten sind, ist hervorzuheben, daß Thiophen- und Pyrroldampf im Vergleich zum Furan wesentlich durchlässiger sind. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird man annehmen können, daß der in seinen Hauptvalenzen gesättigte O dem System eine größere Schwingungsfreiheit gestattet als der ungesättigte S oder N im Thiophen oder Pyrrol, wobei allerdings zu beachten ist, daß valenztheoretische Betrachtungen allein zur Deutung der selektiven Absorption nicht ausreichend sind. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1648—59. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

Carl Neuberg, *Beobachtungen an Jodproteinen*. Um aus einem künstlich jodierten Eiweißkörper das 3,5-Dijodtyrosin zu erhalten, was bisher nicht geglückt war, versuchte Vf., die Fermenthydrolyse anzuwenden. Die (langsam verlaufende) Trypsinverdauung des *Jodglidins*, das mit H_2SO_4 vorbehandelt war, führte nicht zum Ziel; vielleicht dürfte eine vorausgehende Digestion mit Pepsin-HCl angebracht sein. — In Übereinstimmung mit BORUTAU fand Vf., daß Jodglidin meistens innerhalb 48 Stdn. aus dem Organismus ausgeschieden wird, nachdem es zuvor zum allergrößten Teil in ionisierte Form, in Jodalkali, übergegangen ist. Verss., durch Digestion von Jodglidin mit Leberbrei Jodabspaltung zu erreichen, haben nicht zum Ziele geführt; der Anfang eines solchen Prozesses läßt sich jedoch erkennen, indem Jod in eine durch Phosphorwolframsäure nicht mehr fällbare und l. Form übergeführt wird. — Bei Fütterung eines Hundes 114 Tage lang pro die mit 3 g Jodglidin war es zu keiner Zeit möglich gewesen, aus dem Urin (wie auch aus dem Blut) in A. oder in Essigäther l. organische Jodverb. zu isolieren. Das Befinden des Tieres war ganz ungestört; das massenhafte Auftreten von Jod im Harn zeigte die gute Resorption an. Auch ein Übergang von unverändertem Jodglidin in den Harn ist nie zu beobachten gewesen.

Über Spongin (bearbeitet von L. Scott). Zur Isolierung der jodhaltigen Gruppe der Schwammsubstanz benutzte Vf. eine schonende Fermenthydrolyse, nachdem die an sich unverdauliche Schwammsubstanz mittels vorsichtiger Behandlung mit H_2SO_4 l. gemacht wurde. Die äußerst geringe Ausbeute an jodreicher Substanz bei diesem Verf. lassen eine Entscheidung nicht zu, ob diese rein war oder nicht. Die Analysenergebnisse deuten auf das Vorhandensein einer stark jodierten Monoaminsäure hin. — Ggw. von Spuren organisch gebundenen Broms konnte in der Schwammsubstanz nachgewiesen werden.

Zum Schluß weist Vf. auf eine *Fehlerquelle bei der Jodbestimmung in organischen Verb.* hin. Bei der von verschiedenen Autoren angewandten Veraschung mit Soda und Salpeter, Lsg. der Schmelze in verd. HCl und Dest. mit $FeCl_3$ kommt ein Fehler dadurch zustande, daß bei Behandlung von Nitraten und Nitriten mit HCl Stickoxyde und deren Chloride, sowie freies Halogen entweichen und in der Vorlage aus dem KJ das Jod in Freiheit setzen. Daraus folgt, daß nur mit Ätzkali verascht werden muß, und daß Nitrate oder Nitrite nicht zugegen sein dürfen. (Biochem. Ztschr. 27. 261—70. 8/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)

RONA.

E. Wechsler, *Zur Kenntnis des Hemi-elastins*. Das durch Pepsinverdauung von Ligamentum nuchae gewonnene *Hemi-elastin* (HORBACZEWSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 6. 330) gab bei der Hydrolyse 1,76% Arginin, 0,53% Histidin, 2,48% Lysin, 0,05% NH_3 . Auf die Monoaminsäuren entfallen 71,1% des Gesamt-N. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 486—88. 15/8. [7/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

J. L. Wichers und B. Tollens, *Über die in den Spargeln und den Spargelwurzeln enthaltenen Bestandteile*. Vf. haben eine systematische Unters. von Sprossen und Wurzeln des Spargels unternommen, um auf Grund vergleichender Analysen die Frage nach der B. der Spargel aus den Reservestoffen der Wurzeln zu beantworten. Sie gelangten zu dem Resultat, daß die Spargel aus den Reservestoffen der Wurzeln gebildet werden, und zwar in Hinsicht auf die organischen Stoffe ausschließlich, in Hinsicht der Aschenstoffe zum größten Teil. Die erhaltenen Werte gibt folgende Tabelle, auf Trockensubstanz bezogen, wieder:

	Ge- stochener Spargel %	Wurzeln vom April		Wurzeln vom Juli	
		Neben- wurzeln %	Haupt- wurzeln %	Neben- wurzeln %	Haupt- wurzeln %
Rohfaser	12,38	8,72	15,42	13,54	19,79
Rohfett	1,49	0,72	1,59	1,10	1,67
Rohprotein	21,19	14,13	10,25	16,56	9,90
Asche	6,10	12,20	15,21	11,77	11,67
Stickstofffreie Extraktstoffe	54,40	61,23	53,67	53,42	54,04
Wasser	4,44	3,00	3,86	3,61	2,93
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Zucker	31,53	36,80	17,70	23,19	15,32
Pentosan	8,59	6,25	9,77	7,73	11,48
K ₂ O	3,03	1,44	1,60	1,57	1,26
P ₂ O ₅	1,04	0,89	0,54	1,03	0,53
Stickstoff	3,39	2,26	1,64	2,65	1,59

(Journ. f. Landw. 58. 101—12. 18/8. Göttingen. Agrikultur-chemisches Lab. der Univ.) KEMPE.

J. L. Wichers und B. Tollens, Über die in der Spargelpflanze enthaltenen Kohlenhydrate. In den Nebenwurzeln der Spargel wurde die Ggw. von Traubenzucker durch Isolierung von zuckersaurem Silber nach Behandeln mit HNO₃ nachgewiesen. Fructose wurde aus den mit H₂SO₄ hydrolysierten Nebenwurzeln als Kalkverbindung gefällt und daraus als Sirup gewonnen. Rohrzucker war nicht zu isolieren. Der Preßsaft der Spargelsprosse wurde direkt auf Reduktionskraft und Drehungsvermögen geprüft. Aus den gefundenen Werten ergab sich ein Gehalt von 0,89 g Glucose und 1,55 g Fructose in 100 ccm Spargelsaft. In Übereinstimmung mit den Verss. von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 48; C. 1909. II. 633) enthielt der Spargelsaft nur reduzierende Zucker u. keine Polysaccharide. (Journ. f. Landw. 58. 113—16. 18/8. Göttingen. Agrikultur-chemisches Lab. der Univ.) KEMPE.

L. Mangin, Neue Beobachtungen über die Callose. Das Gewebe des Pilzes Borneina Corium besteht aus der bei Phanerogamen selten, bei Algen und Pilzen häufig vorkommenden Callose [identisch mit der Fongose von TANRET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 921; C. 98. I. 71)]. Die Callose ist eine amorphe Substanz, unl. in verd. Alkalien und SS. und in SCHWEITZERSchem Reagens. Sie verflüssigt sich ohne vorherige Schleimbildung. Mit Br bildet sie eine in verd. NaOH l. Verb. Aus der Lsg. fällt mit verd. HCl ein viscoser Nd., der mit absol. A. in ein weißes, fädiges Koagulum übergeführt wird. Dieses Prod. besitzt die elementare Zus. der Cellulose u. gibt bei der Hydrolyse Glucose. Es unterscheidet sich von Cellulose und Chitin durch Zerstorbarkeit in Glycerin bei 300° und durch das Ausbleiben der Färbung mit jodierenden Agenzien. Färbung erfolgt durch die blauen Farbstoffe der trisulfoierten Triphenylmethane in saurem u. durch die Benzidinfarben in alkal. Bade.

Die Callose existiert wie die Cellulose in verschiedenen Aggregat-(Polymerisations-)zuständen, gegen welche sich die färbenden Agenzien verschieden verhalten. Die niederen Polymeren, welche einen der verflüssigten Callose nahestehenden Polymerisationsgrad besitzen, färben sich mit Kongorot und Cottonblau sofort, die höheren Polymeren geben die charakteristischen Rkk. der Callose erst nach Vor-

behandlung mit Alkalien oder SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 279—83. [25/7.*]) GUGGENHEIM.

C. Tanret, *Über die Beziehungen zwischen Callose und Fongose*. Die von MANGIN (vgl. vorstehendes Ref.) postulierte Identität zwischen Callose u. der vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17.** 913; C. **98.** I. 71) beschriebenen *Fongose* besteht nicht. Die von MANGIN dargestellte, in Alkali unl. Callose ist ein Polymeres der Fongose, welche daraus durch Hydratation entsteht. Die nach Br-Behandlung erhaltene in Alkali l. Callose ist identisch mit Fongose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 447—49. [8/8.*]) GUGGENHEIM.

J. Virieux, *Über die Hüllen und die Schleimsubstanzen der Süßwasseralgeln*. Neben den in den Schleimsubstanzen der Algen normalerweise vorkommenden pektinartigen Stoffen enthalten einige Cyanophyceen *Callose* (vgl. obenstehendes Ref.), einige Schizothrixarten *Cellulose*. Vf. unterscheidet ferner eine *Schizophycose*. Die Schleimsubstanzen der Algen dienen namentlich als Wasserreservoir, selten als osmotische Regulatoren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 334—35. [25/7.*]) GUGGENHEIM.

Em. Bourquelot und **A. Fichtenholz**, *Über die Gegenwart eines Glucosids in den Blättern des Birnbaumes und über die Extraktion desselben*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 746.) Nachzutragen ist folgendes. Das Glucosid der Blätter des Birnbaumes ist das wahre *Arbutin*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_11\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, prismatische Nadeln, F. wasserhaltig 143° , wasserfrei 195° (MAQUENNEScher Block), $[\alpha]_D$ des wasserhaltigen Prod. = $-60^\circ 38'$ ($p = 3,2016$), $-59^\circ 80'$ ($p = 3,2020$), des wasserfreien Prod. = $-63^\circ 84'$, bezw. $-63^\circ 75'$, wird in wss. Lsg. durch FeCl_3 u. JUNGMANNSches Reagens blau gefärbt. — Auch die grünen, etwa 10 g schweren Carisibirnen enthalten Arbutin, nicht aber die Blätter von *Cydonia vulgaris* Pers., in denen vielmehr ein bei der Hydrolyse HCN abspaltendes Glucosid (Prulaurasin?) enthalten ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2.** 97—104. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **A. Compton**, *Über die Individualität der Cellase und des Emulsins*. (Vgl. BERTRAND und HOLDERER, S. 147.) Eine wesentliche Stütze für die Annahme der Individualität der beiden Enzyme fanden Vff. in dem starken Schwanken des relativen Cellase- und Emulsingehaltes der Enzympräparate verschiedenen Ursprunges. Sie extrahierten aus einer Reihe von Samen und aus Weizenkleie die in diesen enthaltenen Enzyme u. bestimmten die relative Aktivität dieser verschiedenen Enzympräparate gegenüber Cellose und Amygdalin. Das Verhältnis dieser beiden Aktivitäten müßte ein konstantes sein, wenn die beiden Enzyme identisch wären. Aus dem Umstande, daß dieses Verhältnis bei den verschiedenen Enzympräparaten sehr beträchtlich schwankte, ergibt sich die Individualität der beiden Enzyme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 402—4. [1/8.*]) DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong und **Edward Horton**, *Studien über Enzymwirkung. XIII. Enzyme vom Typus des Emulsins*. (Forts. von Proc. Royal. Soc. London, Serie B. **80.** 321; C. **1908.** II. 1254.) Es wurden vergleichende Unterss. über die Einw. von *Emulsin* (aus Mandeln) und von *Phaseolunata* (dem emulsinähnlichen Enzym aus *Phaseolus lunatus*; vgl. DUSTAN, HENRY, AULD, Proc. Royal Soc. London **72.** 285; Serie B. **78.** 145; Serie B. **79.** 315; C. **1903.** II. 1333; **1906.** II. 893; **1907.** I. 1056) auf Amygdalin, Phaseolunatin und auf FISCHERS Glucosid ausgeführt, u. es wurden ferner Verss. angestellt betreffend die Einw. von Phaseolunata auf Methyl- α -glucosid, Methyl- β -glucosid und auf Maltose, und von Hefe-

extrakt auf Phaseolunatin. Stets wurde darauf gesehen, daß unter genau vergleichbaren Konzentrationsbedingungen gearbeitet wurde; die Anfangskonzentration des Glucosids war bei fast allen Verss. $\frac{1}{5}$ -molekular.

Entgegen den späteren Angaben von DUNSTAN, HENRY und AULD zeigte sich, daß *Phaseolunatin* durch Emulsin hydrolysiert wird, allerdings nur in geringem Maße. Ebenso wurde *Amygdalin* durch Phaseolunatinase nur wenig angegriffen. — *Methyl- α -glucosid* u. *Maltose* wurden durch Phaseolunatinase, entgegen den Angaben von DUNSTAN, HENRY u. AULD, überhaupt nicht angegriffen. Hefeextrakt zeigte in einigen Fällen keine Einw. auf Phaseolunatin, wogegen in anderen Fällen in 24 Stdn. bei 25° 5—6% hydrolysiert wurden; der positive Befund in diesen Fällen dürfte auf der Ggw. geringer Mengen Emulsin beruhen. *Methyl- β -glucosid* wurde durch Phaseolunatinase verhältnismäßig langsam angegriffen; dagegen wurde *Fischers Glucosid* durch Phaseolunatinase ebenso rasch hydrolysiert wie Phaseolunatin. — Die Verss. lehren, daß die Schlüsse, zu denen DUNSTAN, HENRY und AULD auf Grund ihrer Unterss. geführt wurden, in mehrfacher Hinsicht unzutreffend sind; polarimetrische Bestst. des Prod. der Einw. von Phaseolunatinase auf Phaseolunatin ergaben weiterhin, daß Phaseolunatin als ein β -Glucosid und nicht als α -Glucosid anzusprechen ist.

Um festzustellen, ob *Cellase* (*Cytase*), das Enzym, welches das β -Glucosid Cellobiose in 2 Mol. Glucose spaltet, irgendwelche Ähnlichkeiten mit Emulsin und Phaseolunatinase aufweist, wurde die Einw. eines durch 15-stdg. Digerieren von gemahltem Hafermehl mit W. bereiteten Extraktes auf FISCHERS Glucosid, Amygdalin und Phaseolunatin studiert. Bei vergleichenden Verss. wurden 8% des FISCHERSchen Glucosids, 5% des Amygdalins u. 4% des Phaseolunatins gespalten. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 349—67. 10/5. [10/3.*]) HENLE.

D. Thoday, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Respiration*. VI. *Einige Versuche über Assimilation in der freien Luft*. (Forts. von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 1; C. 1910. I. 545.) Mit Hilfe der in einigen Punkten modifizierten SACHSschen Methode wurde die Menge des von Pflanzenblättern im hellen Sonnenschein assimilierten CO₂ indirekt in der Weise bestimmt, daß man ermittelte, um wieviel die Blätter innerhalb einer Stunde an Trockengewicht zunahmen. Für die Verss. wurden abgelöste Blätter von *Helianthus annuus* und sowohl abgelöste wie noch am Baum befindliche Blätter von *Catalpa bignonioides* verwandt. Die Trockengewichtszunahme der Blätter von *Helianthus annuus* innerhalb einer Stunde betrug bei denjenigen Blättern, die ihren Turgor während des Verss. behielten, ca. 0,017 g pro qdm; für die Blätter von *Catalpa bignonioides* betrug die Zunahme 0,005—0,006 g pro qdm. Allgemeine Schlüsse betreffend die Assimilation in Blättern, die noch mit der Pflanze verbunden sind, lassen sich aus diesen Verss. nicht ohne weiteres ziehen, da sich von der Pflanze losgelöste Blätter von normalen, an der Pflanze haftenden Blättern sowohl bezüglich des Zustandes der Spaltöffnungen wie auch dadurch unterscheiden, daß bei ihnen ein Weitertransport des assimilierten Materials nicht möglich ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 421—50. 21/7. [16/6.*] Cambridge.) HENLE.

Nadeschda Sutschowa, *Untersuchungen über den Einfluß des Alters, Geschlechts und der Kastration auf die Zahl der roten Blutkörperchen und den Hämoglobingehalt bei Rindern, Schweinen und Schafen*. Die Ergebnisse der Verss. über den im Titel angeführten Gegenstand sind in Tabellen des Originals einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1910. 97—112. Zürich. Physiol. Inst.) RONA.

R. Doerr und J. Moldovan, *Die Wirkung toxischer Normal- und Immunsera als anaphylaktische Reaktion*. Die akuten Giftwrkgg. bestimmter n. und Immunsera auf Meerschweinchen sind als anaphylaktische Rkk. zu deuten, weil sie durch die B. von *Anaphylatoxinen* aus *Eiweißantigen*, Antikörper und Komplement bedingt sind. *Toxische Hämolytine* lassen sich durch Adsorption mit den empfänglichen Erythrocyten, bei wiederholter Adsorption auch mit heterologen Blutkörperchen unwirksam machen. Die Injektion toxischer n. und Immunsera ruft Komplementschwund hervor, und wo dies nicht der Fall ist, wie beim Aalserum, ist der Amboceptor durch das disponible Komplement nicht aktivierbar. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 224—52. 8/9. [30/5.] Wien. Bakter. Lab. d. K. K. Militärärztl. Inst.) PROSKAUER.

O. Hartoch und Ssirenskij, *Zur Lehre über die toxische Wirkung der Produkte der tryptischen Serumeiweißverdauung im Zusammenhang mit der Lehre von der Anaphylaxie*. Während der tryptischen Serumeiweißverdauung entstehen toxische Prodd., die bei Prüfung im Tiervers. anaphylaxieähnliche Symptome hervorrufen. Mit zunehmender Verdauungsdauer wächst auch die Toxizität des tryptischen Verdauungsgemisches. Unspezifische Enzyme (das Trypsin im Pankreassaft) vermögen aus einem an sich ungiftigen Eiweiß giftige Prodd. abzuspalten. Diese Verss. stützen die Ansicht, daß die Anaphylaxie eine Vergiftung sei, hervorgerufen durch giftige, intermediäre Spaltungsprodd. In den Verss. stieg die Giftigkeit des Verdauungsgemisches mit zunehmendem Gehalt an formoltitrierbarem Amid-N. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 253—73. 8/9. [31/5.] St. Petersburg. Kais. Inst. f. experim. Mediz.) PROSKAUER.

A. Calmette und L. Massol, *Über die Präcipitationsreaktionen der tuberkulösen Seras und der Seras gegen Tuberkulose hyperimmunisierter Tiere bei Gegenwart von Tuberkulinen*. Der bei der Präcipitinreaktion in der Mischung Tuberkulin + Serum (Tuberkuloseserum, Serum hyperimmunisierter Tiere) entstehende Nd. enthält weder Tuberkulin als solches, noch sensibilisiertes oder neutralisiertes Tuberkulin. Dieses läßt sich in der überstehenden Fl. durch die Cuti- und Oculork. und durch seine intracerebrale Giftigkeit nachweisen. Die Spezifität dieser Präcipitinrk. verliert deshalb die ihr zugeschriebene diagnostische Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 285—87. [25/7.*]) GUGGENHEIM.

H. G. Chapman, *Über das Gewicht des bei Präcipitinreaktionen resultierenden Niederschlages*. Durch Injektion von Pferdeserum oder Hühnereiweiß in die Bauchhöhle von Kaninchen und Katzen wurden in diesen Tieren Antisera erzeugt; nach Tötung der Tiere ließ man abgemessene Mengen des Antiserums in 0,75% ig. NaCl-Lsg. auf eine bestimmte Menge des ursprünglich verwandten Serums, bezw. Eiweißes einwirken und ermittelte gravimetrisch das Gewicht des in 48 Stdn. sich bildenden Nd. Es zeigte sich, daß die Menge des gebildeten Nd. bei gleichen Konzentrationsbedingungen lediglich von der Menge des verwandten Antiserums, aber nicht von der Menge des auf das Antiserum einwirkenden Proteins abhing, vorausgesetzt, daß letzteres in genügender Menge vorhanden war, um die vorhandenen Präcipitine zu neutralisieren. Weiterhin erwies sich die Menge des gebildeten Nd. als direkt proportional der Menge des verwandten Antiserums und als von der Konzentration der Lsg. in der Weise abhängig, daß bei starker Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen weniger Nd. gebildet wurde. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 398—406. 21/7. [5/5.*] Sydney. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Charles Todd und R. G. White, *Die Erkennung des Individuums durch hämolytische Methoden*. Die Immunisierung eines Ochsen mit den roten Blutkörperchen

anderer Ochsen veranlaßt die B. eines hämolytischen Amboceptors, u. zwar eines Isolysins, im Blut des immunisierten Tieres. Das Serum eines so behandelten Tieres wirkt auf die roten Blutkörperchen verschiedener Ochsen verschieden ein, und die Sera verschiedener Individuen, die in gleicher Weise immunisiert wurden, unterscheiden sich voneinander in ihrer Einw. auf die Blutkörperchen verschiedener Individuen. Wird das Serum eines einzelnen immunisierten Tieres mit einem Überschuß von Blutkörperchen eines anderen Individuums behandelt, so verliert es die Fähigkeit, die Blutkörperchen dieses Individuums zu hämolyzieren, behält aber die Fähigkeit zur Hämolyse der Blutkörperchen vieler anderer, doch nicht aller, Individuen. Mischt man demnach die Sera einer großen Anzahl immunisierter Tiere und behandelt dies Gemisch mit einem Überschuß von Blutkörperchen eines bestimmten Individuums, so erhält man ein Prod., welches die Blutkörperchen dieses Individuums nicht mehr zu hämolyzieren vermag, das sich aber den Blutkörperchen aller anderen Individuen gegenüber als stark hämolytisch erweist. — Die roten Blutkörperchen eines Einzelindividuums besitzen demnach eine bestimmte Individualität und lassen sich von denen eines anderen Individuums derselben Spezies unterscheiden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 416—21. 21/7. [16/6.*] Cairo.)

HENLE.

Georg Fischer, *Studien zur Hämolyse. Gibt es eine Cocainhämolyse?* Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß es keine spezifische Cocainhämolyse gibt. Die bei Cocainlsgg. beobachtete Hämolyse ist bedingt erstens durch H-Ionen, die bei der Lsg. durch Dissoziation des Salzes entstehen, zweitens durch H-Ionen u. A., die durch Zersetzen des Cocainradikals entstehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 45—58. 15/8. Gießen. Lab. d. Kinderpoliklinik.) RONA.

E. Gley, *Verfahren zur Extraktion von Secretin. Ein neues Excitans der Pankreassecretion.* Das nach den Unterss. des Vfs. bereits in der Darmwand gebildete Secretin läßt sich bei 100° mit W. oder physiologischer NaCl-Lsg. der Wittepeptonlsg. extrahieren. Die Extrakte üben nach intravenöser Injektion auf das Pankreas eine secretionsbefördernde Wrkg. aus, die beim wss. Extrakt am schwächsten, beim Peptonextrakt am intensivsten ist. Das mit dem Pepton extrahierte Prod. wird *Peptocrinin* genannt. Seine Wrkg., die keine bloße Peptonwrkg. ist, ist um so größer, je konzentrierter die zur Extraktion verwendete Peptonlsg. war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 345—48. [25/7.*]) GUGGENHEIM.

Kurt Moeckel und Franz Rost, *Über den Ursprung und die Bedeutung des amylolytischen Blutferments.* Messungen der Diastasewrkg. (Verzuckerung von Stärke) des Serums normaler und experimentell pathologisch veränderter Tiere führte zu folgenden Ergebnissen: Der Aderlaß bedingt keine Veränderungen im Amylasegehalt des Blutes. Dieser ist, entsprechend dem Verdauungsvermögen, im Blute verschiedener Spezies sehr verschieden. Der Fermentgehalt des Harns zeigt diese Unterschiede nicht. Das Blut aus verschiedenen Gefäßgebieten zeigt keine wesentlichen Differenzen an Amylasegehalt. Die Placenta ist für Amylase wahrscheinlich undurchlässig. Unter dem Einfluß der Kälte und des Hungers besteht eine Tendenz zum Anwachsen der Blutdiastase. Per os, per rectum u. subcutan injizierte tierische Diastase bewirkt keine Vermehrung der Blutdiastase; eine solche erfolgte bloß nach intravenöser und intraperitonealer Eingabe. Nach Exstirpation der Pankreas sinkt der Diastasegehalt, er steigt nach subcutaner Injektion von Pilocarpin und von Strychnin. Phlorrhizin, Adrenalin, die Piqüre und andere Eingriffe am Nervensystem sind ohne Einfluß auf den Amylasegehalt des Blutes. — Beim menschlichen Diabetes liegen die Diastasezahlen meist etwas tiefer als in der Norm. — Die Ausscheidung der Diastase erfolgt nur zum Teil im Harn, ein großer

Teil wird im Körper, wahrscheinlich im Unterhautzellgewebe, unwirksam. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 433—85. 15/8. [8/7.] Wiesbaden. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

A. Bach, *Beitrag zur Theorie der Oxydasen.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 30. 152—64. 15/8. — C. 1910. I. 843.) JOST.

Radais und Sartory, *Über die Immunisation des Kaninchens gegen die Gifte von Amanites phalloides und A. mappa.* Es gelingt, Kaninchen im Laufe von 4 Monaten gegen diese Pilzgifte immun zu machen. Die Immunität geht nach einmonatlicher Unterbrechung der Behandlung wieder verloren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 156—58. [11/7*].) GUGGENHEIM.

G. Patein, *Chemische Zusammensetzung fötaler Ascitesflüssigkeit.* Die klare, alkal. Fl. enthielt 37,9 g feste Bestandteile per l, davon waren 28,7 g organischer Natur, und zwar 0,30 g Fibrinogen, 2,1 g Acetoglobulin, 19,5 g Serumalbumin und 3,3 g durch Eg. nicht fällbares Globulin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 209 bis 210. 1/9.) GUGGENHEIM.

Jammes und Martin, *Rolle des Chitins bei der Entwicklung der parasitären Nematoden.* Das von den Nematoden im Laufe ihrer Entw. sezernierte Chitin ist für Gase (O) stets permeabel. Die Permeabilität des Chitins der Schale des Nematodeneies für Lsgg. von Neutralsalzen, Alkalien und SS. ist jedoch abhängig von der Temp. Bei 15° besteht Impermeabilität, bei 33° geringe Permeabilität für NaCl, CaCl₂, MgCl₂ und NaHCO₃, größere für HCl, Na₂CO₃, KCl, Milchsäure, bei 38° ist die Permeabilität noch allgemeiner. Die Chitinschale bietet somit für den Embryo einen bei verschiedenen Tempp. verschieden starken Schutz gegen die Umgebung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 250—51. [18/7*].) GUGGENHEIM.

E. Choay, *Gastrische und peptische Fibrinverdauung. Veränderungen des Verhältnisses $\frac{\text{Fibrin}}{\text{Salzsäurelösung}}$* (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 335; C. 1910. I. 2521). Die Verdünnung (Verkleinerung des Verhältnisses Fibrin : Salzsäurelsg.) begünstigt die Aktivität der gastrischen Fermente (Magensaft, Pepsin) bei Anwendung großer (Fibrin : Ferment = 6,25) Fermentdosen. Bei Anwendung kleiner und mittlerer Dosen (Fibrin : Ferment = 1000, bzw. 25) wird die Aktivität vermindert. Der gesamte gastrische Extrakt zeigt sich immer wirksamer als Pepsin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 521—28. 1/6. [6/4].) GUGGENHEIM.

F. Mares, *Der physiologische Protoplasmastoffwechsel und die Purinbildung.* Vf. legt die tatsächlichen Grundlagen seiner Anschauung, daß die Harnsäure ein Prod. des Stoffwechsels in den lebenden Zellen ist, wobei namentlich die Nucleine der Zellkerne beteiligt sind, ausführlich dar. Diese sind vor allem 1. die individuelle Konstanz der Harnsäuremenge bei verschiedenen Personen in einer bestimmten Periode des nüchternen Zustandes. Dies deutet darauf hin, daß die Harnsäurebildung von einem individuellen Faktor abhängig ist: von dem Protoplasma der Körperzellen, insofern dasselbe bei seinen physiologischen Verrichtungen einem Stoffwechsel unterliegt. 2. Mit der Steigerung der physiologischen Tätigkeit der Körperzellen, sofern dieselbe mit stofflichen Änderungen im Protoplasma verbunden ist (beim rasch wachsenden Organismus, bei Anregung der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen), steigt auch die (endogene) Harnsäurebildung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 59—102. 15/8. Prag. Physiol. Inst. d. böhm. Univ.) RONA.

St. Bondzyński, *Über Oxyproteinsäuren und ihre Rolle im tierischen Eiweißstoffwechsel*. Vf. berichtet zusammenfassend über die allgemeinen Ergebnisse der von ihm und seinen Schülern: GOTTlieb, PANEK, DOMBROWSKI, BROWINSKI, MARISCHLER, GAWINSKI, KOZLOWSKI u. CZERNECKI ausgeführten und größtenteils bereits anderweitig veröffentlichten Unterss. über das V. von *Oxyproteinsäuren* im Harn und anderen tierischen Fl. und über die Rolle, die diese Oxyproteinsäuren im tierischen Eiweißstoffwechsel spielen. Es wurden bis jetzt aus dem Menschenharn vier dieser Verb. isoliert und näher definiert, und zwar *Autoxyproteinsäure* (C 43,21%; H 4,91%; N 24,40%; S 0,61%; O 26,33%), *Oxyproteinsäure* (C 39,62%; H 5,64%; N 18,08%; S 1,12%; O 35,54%), *Alloxyproteinsäure* (C 41,33% H 5,70%; N 13,55%; S 2,19%; O 37,23%) und *Urochrom* (C 43,09%; H 5,14%; N 11,15%; S 5,09%; O 35,53%). Die beiden letzteren, stickstoffärmeren, stellen wahrscheinlich unmittelbare Oxydationsprod. der Eiweißstoffe dar. Die Molekeln aller dieser SS. müssen eine größere Zahl von Carboxylgruppen enthalten, worauf der hohe Bariumgehalt (24,6—37,0% Ba) ihrer Salze hindeutet. Aus diesem Grunde können sie nicht zu Polypeptiden gerechnet werden, wie dies ABDERHALDEN getan hat. — Urochrom bildet den Grundfarbstoff des Urins; die von einem gesunden Menschen pro Tag ausgeschiedene Menge von Urochrom beträgt 0,54—0,69 g; in pathologischen Zuständen kann sie bis auf 1,19 g ansteigen. — Die Menge des in Gestalt von Oxyproteinsäuren ausgeschiedenen Harnstickstoffs beträgt in normalen Zuständen 4,5—6,8%, in pathologischen bis 14,69%. Vom Harnschwefel kommen etwa 98% auf Oxyproteinsäuren. Außer diesen SS. enthält der Harn noch andere organische SS., die in Ä. l. sind, und deren Tagesmenge etwa 11 g Na äquivalent ist. — Die Oxyproteinsäuren kommen besonders reichlich in dem Blutserum vor. Etwa 25,9—40,4% des gesamten Blutserumstickstoffs ist bei gesundem Menschen in Gestalt dieser Verb. vorhanden. In gewissen pathologischen Zuständen ist die Menge des Urochroms so groß, daß sie bis 81,7% aller Oxyproteinsäuren des Blutserums beträgt. — Alle diese Tatsachen führen Vf. zum Schluß, daß, entgegen den üblichen Ansichten, die Hauptmenge des Blutserumstickstoffs nicht in Form von Harnstoff, sondern in Gestalt komplizierter, organischer SS. zum Teil als Oxyproteinsäuren vorhanden ist. Den Oxyproteinsäuren muß im tierischen Organismus eine bedeutende Rolle bei der Neutralisation der Basen — also bei den Vorgängen der Säuerung der Gewebe zukommen. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband 680 bis 694. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Wilhelm Völtz, Rudolf Förster und August Baudrexel, *Über die Verwertung des Biereextraktes und des Bieres im menschlichen und tierischen Organismus*. Der Trockenrückstand des Bieres (Extrakt) bewirkt als Zulage zu einem an organ. Genußstoffen nahezu freien Regime eine Erhöhung der Resorption N-freier Stoffe, insbesondere des Fettes. Dadurch sind die Extraktstoffe des Bieres als ein Genußmittel charakterisiert. Die N-haltigen Substanzen des Bieres sind zu rund 40% resorbierbar. Die isolierten Extraktstoffe des Bieres werden als Zulage zu einem normalen Regime zu rund 86% resorbiert. Der physiologische Nutzwert beträgt rund 81% ihres Energiegehaltes. Von den in Form von Bier verabreichten Extraktstoffen erwiesen sich im Mittel 80% als resorbierbar; der physiologische Nutzwert ist 73%. In Verss. an Hunden wirkten Alkoholgaben in Form von Bier von ca. 1 g (in einer Dosis), resp. von 3,25 g (in zwei Dosen) pro kg und Tag toxisch (gesteigerte Eiweißzers., Temperaturerniedrigung, Erhöhung der Pulsfrequenz). Bei einer Zufuhr von 2,854 g Alkohol pro Körperkg (beim ersten Alkoholvers.) gelangten im Harn 4,382%, in der Atmung 5,269% der aufgenommenen Alkoholmengen unverbrannt aus dem Körper (näheres vgl. Original). — Beim Menschen hatte die Zufuhr von 0,8 g Alkohol pro kg (1510 g Bier in drei Dosen) keinerlei

toxische Wrkg. zur Folge. Im Vergleich zu der zugehörigen Grundrationsperiode wurde ein täglicher Mehransatz von im Mittel 2,31 g N erzielt. Im Harn der Bierperiode wurden beim Menschen 0,24% des zugeführten Alkohols wiedergefunden. Der physiologische Nutzwert des Bieres betrug in einer Periode am Menschen 91,2% seines Energiegehaltes (beim Hund im Mittel 84%). Bei eiweißarmer Ernährung und starker Kohlenhydratzufuhr werden die calorischen Quotienten des Harns durch Übergang von N-freien Substanzen in den Harn erhöht. Bei fast eiweißfreier und nahezu ausschließlicher Kohlenhydraternährung können die calorischen Quotienten des Harns bis über den Wert 40 ansteigen. In solchen Fällen wurden reduzierende Substanzen in beträchtlichen Mengen im Harn gefunden (Vers. an der Ratte). — Am 1., bisweilen auch noch am 2. Tage einer Fütterungsperiode, die unmittelbar auf eine längere Hungerperiode folgt, ist der N-Gehalt des Harns im Vergleich zu den späteren Tagen der betreffenden Fütterungsperiode häufig erhöht; unter Umständen ist auch die Resorption der Nährstoffe an den ersten Fütterungstagen nach längerem Hunger im Vergleich zu den späteren Tagen erheblich höher. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 133—258. 25/8. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. d. Inst. für Gärungsgewerbe d. Kgl. Landwirtsch. Hochschule.)

RONA.

Oswald Schwarz, *Über Stoffwechselstörungen nach der Exstirpation beider Nebennieren.* In der Leber nebennierenloser Ratten schwindet das Glykogen entweder vollständig oder bis auf Spuren. Bei Fütterungsvers. von nebennierenlosen Ratten mit verschiedenen Kohlenhydraten ergaben sich die folgenden Resultate. Bei Semmelfütterung zeigen die Ratten eine Melliturie ex amylo, die bei nebennierenlosen Tieren anscheinend gesteigert ist. Durch einmalige Fütterung mit reinem Traubenzucker konnte eine nicht unbeträchtliche Glykogenanreicherung in der Leber nebennierenloser Ratten erzielt werden. Bei letzteren führt per os gezeichnete Lävulose weder zu einer Glykogenanhäufung, noch zu Lävuloseausscheidung; diese wird demnach im Organismus vollkommen ausgenutzt. Per os zugeführter Rohrzucker wird anscheinend auch im nebennierenlosen Tier in Lävulose und Dextrose gespalten, wobei die Dextrosekomponente zu einer Glykogenanreicherung der Leber führt. Zufuhr von Alanin oder asparaginsäurem Natrium führt bei nierenlosen Ratten zu keiner Glykogenbildung. — Was die glykosurische Wrkg. des Phlorrhizins anlangt, so ergab es sich, daß diese bei nebennierenlosen Ratten erhalten bleibt. Das Phlorrhizin wirkt im nebennierenlosen Organismus stark giftig, und zwar nimmt die Giftempfindlichkeit der Ratten zu, je länger die Tiere die Exstirpation der Nebennieren bereits überlebt haben. Wird eine bestimmte Zeit vor dem Phlorrhizin Adrenalin injiziert, so wird der Eintritt der tödlichen Phlorrhizinwrkg. bedeutend hinausgeschoben. Nebennierenlose Ratten erlangen einige Zeit nach der Operation eine hochgradige Empfindlichkeit für Adrenalin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 259—88. 25/8. Wien. Chem. Abt. d. serotherapie. Inst.)

RONA.

A. Braunstein und L. Kepinow, *Weitere Untersuchungen über das Wesen der Antitrypsinbildung im Organismus.* Durch die Vers. der Vf. ist der Fermentcharakter der Antitrypsinbildung festgestellt. Das Wesen und die Ursache der vermehrten Antitrypsinbildung im Blutserum können auf Zellerfall mit Freiwerden intracellulärer proteolytischer, resp. autolytischer Fermente zurückgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 27. 170—73. 23/7. [26/5.] Moskau. Neues Katharinenkrankenhaus.)

RONA.

Franz Müller, *Beiträge zur Analyse der Cholinwirkung.* (Vgl. ABDERHALDEN und MÜLLER, S. 35.) Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. wie folgt zusammen. Reines Cholin erzeugt Blutdrucksenkung. Sie entsteht durch Blutstauung im Herzen

und durch primäre Erweiterung der Gefäße der Extremitäten, des Darms, der Nieren, der Hirngefäße. Cholin bewirkt aber auch Vasokonstriktion, die am künstlich überlebend erhaltenen Gefäßsystem nach vorheriger Atropinwrkg. allein hervortritt. Cholin wirkt wie am plexushaltigen so am plexusfrei gemachten Darmmuskel erregend, greift also nur oder auch peripher vom AUERBACHSchen Plexus an. Verss. am isolierten Darm-, Uterus-, Irmuskel ergeben eine weitgehende Analogie zur Physostigminwrkg. — Die sogen. Umkehrung der Blutdrucksenkung nach Cholin in Blutdrucksteigerung nach Atropin und Cholin ist wahrscheinlich bedingt durch Lähmung der dilatatorischen Elemente der Gefäßwand durch Atropin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 289—310. 6/9. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

RONA.

Rudolf Höber, *Über den Einfluß einiger organischer Alkalisalze auf Muskeln, Blutkörperchen, Eiweiß und Lecithin.* Durch das Studium des Einflusses organischer Anionen wird von neuem gezeigt, daß physiologische Neutralsalzwkkg. und physikochemische Neutralsalzwkkg. speziell Wrkkg. der Neutralsalze auf Kolloidsysteme zueinander parallele Vorgänge sind; die Fällung organischer Kolloide wird von den Anionen in der Reihenfolge Tartrat > Sulfat > Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Valerinat > Chlorid > Jodid begünstigt, in ungefähr der gleichen Reihenfolge werden die Muskeleerregbarkeit und der Ruhestrom von Muskeln beeinflusst. Die Wrkkg. sind reversibel. — Zieht man zum Vergleich der Wrkkg. auch noch die Na- und Li-Salze der Benzoesäure und Salicylsäure heran, so ergibt sich hier kein Parallelismus in der Stärke der Wrkg. auf die genannten Objekte. Jedoch zeigt sich auch, daß zum Unterschied von der physiologischen Wrkg. der aliphatischen Anionen die der aromatischen Anionen mehr oder weniger irreversibel ist, was auf kompliziertere Einflüsse dieser Ionen hindeutet. Der Einfluß der anorganischen Anionen, inkl. der aromatischen, auf die Hämolyse geht, soweit darüber bisher geurteilt werden kann, ungefähr dem Einfluß auf die Kolloidsysteme parallel. Die relative hämolytische Wirksamkeit der verschiedenen Salze ist gegenüber den Blutkörperchen verschiedener Tierarten die gleiche. Die typischen Hämolytika (Saponin, Solanin u. a.) erzeugen bei Muskeln einen normal gerichteten, irreversiblen Ruhestrom u. setzen entsprechend die Erregbarkeit herab. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 311—36. 6/9. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

V. H. Veley und A. D. Waller, *Die Einwirkung von Nicotin und anderen Pyridinbasen auf den Muskel.* Es wurde die Einw. wss. Lsgg. von Nicotin und Nicotintartrat, Pyridin, Pikolin und Piperidin auf den Muskel untersucht. Nicotin (als freie Base oder als Tartrat) zeigte eine typische, keiner der anderen Basen zukommende Wrkg., darin bestehend, daß der Muskel sich unter Ausführung einer Zuckung kontrahierte, worauf die Kontraktion zunächst abnahm, darauf bis auf ihren ursprünglichen Wert oder noch darüber hinaus zunahm und dann allmählich wieder abnahm. — Was die Toxizität der verschiedenen Basen gegenüber der Muskelsubstanz betrifft, so war, wenn die Toxizität des Nicotins (als Molekül gerechnet) gleich 100 gesetzt wird, die des Piperidins 50, die des Pyridins 10, die des Pikolins 10. Setzt man die Toxizität des Akonitins gleich 1000, so ist die des Chinins 100, die des Nicotins 33, des Theobromins 18, des Coffeins 12, des Chloroforms 6, des Äthyläthers 0,72, des Äthylalkohols 0,06. — Wurde ein Muskel in eine Lsg. von 30 Mol. Nicotin + 1 Mol. Curare gebracht, so trat die typische Nicotinwrkg. nicht auf; Curarin zeigt dem Nicotin gegenüber eine spezifisch antagonistische Wrkg. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 333—45. 10/5. [10/3.*])

HENLE.

J. E. Abelous und **F. Bardier**, *Versuch zur Immunisierung von Tieren gegen Urohypotensin; antitoxische Eigenschaften des Serums immunisierter Tiere.* (Vgl. S. 673.) Die durch wiederholte subcutane Injektion von Urohypotensin immunisierten Tiere besitzen ein Serum, welches in vitro die toxischen Eigenschaften des Urohypotensins neutralisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 341—42. [27/7.*])
GUGGENHEIM.

E. Tassilly und **R. Cambier**, *Abiotische Wirkung ultravioletter Strahlen chemischen Ursprunges.* Die in Stickoxyd brennende CS_2 -Flamme besitzt eine schwach sterilisierende Wrkg., welche durch die Natur der emittierten Strahlen (die Wellenlängen liegen zwischen 3400 und 4900, im Maximum zwischen 4200 u. 4300 Angström) bedingt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 342—44. [25/7.*]; Bull. d. Sciences Pharmacol 17. 437—39. August. Paris. Hochschule für Pharmazie u. Städt. bakteriol. Lab.)
GUGGENHEIM.

J. Browiński, *Über das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus.* Entgegen den Beobachtungen von CHOSABURŌ KUSUMOTO (Biochem. Ztschr. 14. 416; C. 1909. I. 203) findet Vf., daß die chemischen und optischen Eigenschaften, sowie Elementaranalyse des aus Hundefaeces nach der Fleischkost erhaltenen Ätherextraktes und einiger Derivate desselben darauf hindeuten, daß derselbe aus Cholesterin besteht, und daß das Cholesterin im Darne der Hunde zu Koprosterin nicht reduziert wird. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband 557—61. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

E. Friedmann und **C. Maase**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. IX. Mitteilung. Verhalten des p-Chlorphenylalanins, der p-Chlorphenylbrenztraubensäure und der p-Chlorphenylmilchsäure im Tierkörper.* Bei Verfütterung von p-Chlorphenylalanin und von p-Chlorphenylbrenztraubensäure an Hunden gingen diese in p-Chlorphenylelessigsäure über, die mit Glykokoll gepaart als p-Chlorphenacetursäure ausgeschieden wurden. Die dem p-Chlorphenylalanin entsprechende α -Oxysäure, die p-Chlorphenylmilchsäure ging hingegen nicht in p-Chlorphenylelessigsäure über. — Die Verss. zeigen, daß bei Substitution durch Halogen in p-Stellung zur Seitenkette der Abbau des Benzolkernes aufgehoben ist. Ferner geben die Verss. einen neuen direkten Beweis für den Abbau der Aminosäuren zu den um ein C-Atom ärmeren Fettsäuren im Tierkörper. Die α -Oxysäure kann nicht als Zwischenprod. des Abbaues des p-Chlorphenylalanins zu p-Chlorphenylelessigsäure in Betracht kommen, wohl aber die Ketonsäure.

Zur Darst. des p-Chlorphenylalanins, $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, wurde 50 g p-Chlorbenzaldehyd mit 64 g Hippursäure, 73 g Essigsäureanhydrid und 30 g wasserfreies Natriumacetat durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad zum Lactimid der p-Chlor-benzoylamino-zimtsäure (79,5 g von 195° F. unkor.) kondensiert, durch NaOH die freie Säure dargestellt, diese mit Natriumamalgam zum Benzoyl-p-Chlorphenylalanin reduziert. Die Benzoylgruppe wurde durch Kochen mit verd. HCl entfernt und durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumacetat das p-Chlorphenylalanin gewonnen.

Das Lactimid der p-Chlor-benzoylamino-zimtsäure, $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}\begin{matrix} \text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$,

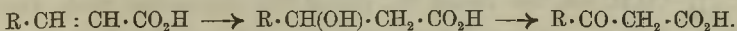
hellgelbe Nadeln, F. 195° unkor. Unl. in W., Ä., PAe. In A. Aceton auch in der Wärme wl. In Bzl. in der Kälte unl. In Xylol, Chlf., CS_2 in der Kälte wl. — p-Chlor-benzoylamino-zimtsäure, $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$. Aus A. Drusen von Nadeln. Schm. 216° (unkorr.) unter Gasentwicklung. Wl. in W., Ä., PAe., Chlf., Bzl. Ll. in A., Aceton. — p-Chlor-benzoylamino-hydrozimtsäure, $p\text{-Cl}\cdot$

$C_6H_4 : CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)CO_2H$. Aus 50%ig. A. Blättchen, F. 171—172° (unkorr.). Wl. in W., Ä., PAe., Chlf., Bzl.; ll. in A., Aceton; in Essigäther in der Kälte wl. — *p*-Chlorphenylalanin-chlorhydrat, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H \cdot HCl$, aus HCl-haltigem W. Drusen nadelförmiger Krystalle. — *p*-Chlorphenylalanin, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)CO_2H$, aus W. Blättchen, schm. 243—244° unter Zers.

Zur Darst. der *p*-Chlorphenylmilchsäure, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CO_2H$, werden 10 g *p*-Chlorphenylalanin-HCl in 60 ccm W. gel. mit 7,5 ccm HCl (D. 1,19) versetzt, der abgekühlten Lsg. 3,2 g in 30 ccm W. gel. $NaNO_2$ angesetzt. Nach längerem Stehen nadelförmige Krystalle (0,7 g). Schm. 85—87° (unkorr.). Sl. in absol. A., Ä., Essigäther, in der Kälte wl. in W., CS_2 , Bzl., Chlf. Wl. in PAe. — Zur Darst. der *p*-Chlorphenylbrenztraubensäure, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, werden 14 g *p*-Chlorbenzoylamino-zimtsäure in einer Lsg. von 6 g NaOH in 50 ccm W. erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht, dann mit 300 ccm W. verd., mit H_2SO_4 angesäuert. Der krystallinische Nd. (7 g) aus 50%ig. A. Nadeln und Blättchen, schm. bei 191° unter Gasentwicklung. Ll. in Aceton, in absol. A., Ä., wl. in W., Chlf., CS_2 , PAe., Bzl. — In A. gel. mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung. — Die Synthese der *p*-Chlorphenacetursäure, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wurde durch Umsetzung von *p*-Chlorphenylessigsäurechlorid mit Glykokoll bei Ggw. von NaOH ausgeführt. Zur Gewinnung von *p*-Chlorphenylessigsäurechlorid wurde Benzoylcyamid in *p*-Nitrobenzoylcyamid überführt, dies mit HCl verseift, die *p*-Nitrophenylessigsäure mit Zimtchlorür und HCl zur *p*-Aminophenylessigsäure reduziert, dies in *p*-Chlorphenylessigsäure umgewandelt. 25,6 g getrocknete *p*-Chlorphenylessigsäure in 90 ccm Chlf. gel. werden mit 30 g Phosphorpentachlorid versetzt, die Lsg. unter vermindertem Druck bei 45—100° destilliert. Die als ölige Fl. zurückgebliebene *p*-Chlorphenylessigsäurechlorid, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl$, destilliert bei 14 mm zum größten Teil bei 120°. Stechend riechende, an der Luft rauchende, ölige Fl. — *p*-Chlorphenacetursäure, $p\text{-Cl} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus 6,5 g *p*-Chlorphenylessigsäurechlorid, 2,5 g Glykokoll in 33 ccm n.-NaOH. Im Laufe der Rk. werden noch 2 Mol. NaOH hinzugefügt. Nach Zusatz von 120 ccm n.- H_2SO_4 fällt eine weiße krystallinische Masse aus (7,2 g). Aus h. W. zu Drusen vereinigte Blättchen, F. 165° (unkorr.). Wl. in W., Ä., PAe., Bzl. in der Wärme; auch in der Kälte wl. in Aceton, Essigäther. Ll. in w. Aceton, A.; in warmem Essigäther reichlich l. (Biochem. Ztschr. 27. 97—112. 23/7. [20/5.] Berlin. Lab. d. 1. med. Univ.-Klinik.)

RONA.

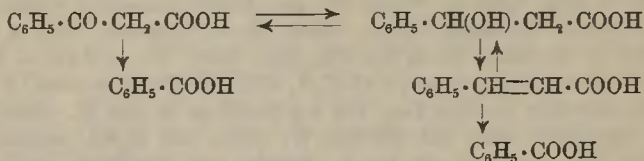
E. Friedmann und C. Maase, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. X. Mitteilung. Verhalten der α , β -Dioxyssäuren im Tierkörper.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Vff. legten sich die Frage vor, ob der Entstehung von β -Ketonsäuren aus α , β -ungesättigten Fettsäuren im Tierkörper die B. von α , β -Dioxyssäuren vorangeht. Zu diesem Zwecke prüften sie im Durchströmungsvers. die α , β -Dioxybuttersäure auf ihre Fähigkeit, Acetessigsäure zu bilden, und untersuchten, ob Phenylglycerinsäure im Fütterungsvers. in Acetophenon u. Phenyl- β -oxypropionsäure übergeht. Die Verss. ergaben ein negatives Resultat, woraus hervorgeht, daß die α - β -Dioxyssäuren keine intermediären Prodd. des Abbaues der α - β -ungesättigten SS. zu β -Ketonsäuren sind. — Die einfachste Erklärung für den Übergang der α , β -ungesättigten SS. in β -Ketonsäuren im Tierkörper dürfte vorläufig die Annahme sein, daß erstere durch Wasseranlagerung in β -Oxyssäuren umgewandelt werden, die dann weiter zu β -Ketonsäuren oxydiert werden:



(Biochem. Ztschr. 27. 113—18. 23/7. [20/5.] Berlin. Lab. d. I. med. Univ.-Klinik.)

RONA.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. XI. Mitteilung. *Verhalten der Benzoylessigsäure im Tierkörper*. (Siehe vorsteh. Referat.) Bei subkutaner Injektion von *Benzoylessigsäure* bei Hunden in Dosen von 0,35 g pro kg Tier konnte im Harn *l-Phenyl-β-oxypropionsäure* nachgewiesen und *Acetophenon*, *Cynamoylglycin* u. *Hippursäure* isoliert werden. Die chemischen Vorgänge, die sich beim Abbau der Benzoylessigsäure zu Benzoesäure im Tierkörper abspielen, lassen sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Diese experimentell festgestellten Beziehungen geben einen sicheren Anhaltspunkt für eine Unterscheidung zwischen Haupt- u. Nebenrkk. beim Abbau der Fettsäuren. Die Ausscheidung von Acetophenon (zu 12 u. zu 6,2% der eingeführten Benzoylessigsäure) zeigt, daß ein Teil der eingeführten Benzoylessigsäure der Zerstörung im Tierkörper entzogen wird. Es scheint demnach zweifelhaft zu sein, ob die Benzoylessigsäure zu den intermediären Prodd. zu zählen ist, die den Abbau der *Phenylpropionsäure* zu Benzoesäure vorwiegend ermöglichen. — Die Menge der ausgeschiedenen Hippursäure ist nicht erheblich groß (13,5% der eingeführten Benzoylessigsäure wurden in einem Vers. in Benzoesäure übergeführt). — Bei der Entstehung der *l-Phenyl-β-oxypropionsäure* handelt es sich augenscheinlich um die B. einer *β-Oxysäure* durch asymmetrische Reduktion der entsprechenden *β-Ketonsäure*. Das Cynamoylglycin ist als Umwandlungsprod. der *Phenyl-β-oxypropionsäure* anzusprechen. (Biochem. Ztschr. 27. 119—30. 23/7. [20/5.] Berlin. Lab. der I. Med. Univ.-Klinik.)

RONA.

F. Knoop, *Über den physiologischen Abbau der Säuren und die Synthese einer Aminosäure im Tierkörper*. Verfütterung von *γ-Phenyl-α-aminobuttersäure* sollte Aufschluß geben über die *Abbauverhältnisse von Phenyl-α-ketobuttersäure*, welche gemäß der von NEUBAUER und seinen Mitarbeitern (vgl. S. 898/99) festgestellten *α-Oxydation* der Aminosäuren im Organismus intermediär entstehen mußte. Die Tatsache, daß nur Hippursäure, keine Phenacetursäure entstand, steht mit dem vom Vf. bewiesenen Prinzip der *β-Oxydation* normaler Fettsäuren (hier der intermediär entstehenden *Phenylpropionsäure*) im Einklang. Nach Eingabe von 18 g *γ-Phenylaminobuttersäure* erschien neben Hippursäure ein Teil der linksdrehenden Komponente unverändert im Harn, ein Teil der rechtsdrehenden Komponente wurde als in Ä. l. *Acetylphenylaminobuttersäure* ausgeschieden.

Zur Entscheidung der Frage, ob eine nach dieser Reaktionsfolge entstehende N-freie Abbaustufe N binden u. in Beziehung zum Eiweißstoffwechsel treten könne, verfütterte Vf. *β-Benzylbrenztraubensäure* u. konnte sodann im Harn *Acetyl-d-phenyl-α-aminobuttersäure* nachweisen. Hiermit ist die B. einer *α-Aminosäure aus N-freiem Material im Tierkörper* bewiesen. Die erste Phase des oxydativen Abbaues der Aminosäuren scheint nach diesem Befund eines Gleichgewichtsrk. zu sein, die sich am besten erklärt durch Annahme eines hypothetischen Zwischenproduktes, $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, von dem einmal W., einmal NH_3 abgespalten wird. Die Möglichkeit der Teilnahme von *α-Ketosäuren* im normalen Stoffwechsel ist gegeben durch das Auftreten der aus den Aminosäuren gebildeten *α-Ketosäuren* und der Spaltprodd. der Zucker, speziell der Milchsäure. Daß *α-Oxysäuren* in *α-Amino-*

säuren umgewandelt werden können, wurde an der β -Benzylmilchsäure gezeigt, nach deren Eingabe Acetylphenylaminobuttersäure nachgewiesen werden konnte. Vielleicht erklärt sich so ein Teil der eiweißsparenden Wrkg. der N-freien Nährstoffe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 489—502. 15/8. [12/7.] Freiburg i/B. Med. Abt. des chem. Lab.)

GUGGENHEIM.

Henri Van't Hoff, *Das Verhalten des Glykogens bei ruhenden und fliegenden Tauben*. Das Glykogen nimmt beim Fliegen von Tauben aus dem M. pectoralis ab. Weniger als 0,25% kommt bei normalen gut, genährten Tauben nicht vor (Durchschnittsziffer für den Glykogengehalt der Brustmuskeln normaler Tauben ist 0,4—0,6%), sondern nur bei ermüdeten und völlig erschöpften; doch sinkt auch bei vollständig erschöpften Tauben das Glykogen nie auf Null. — Auffallend ist der sehr geringe Glykogengehalt der Leber von Tauben (nicht einmal 2%), die demnach hier nicht als Glykogendepot angesehen werden kann. — Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Arbeit, die durch Verbrennung des Glykogens geleistet wird, so viel beträgt, daß die Menge des verbrannten Glykogens genügt, die Flugarbeit zu verrichten. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN) Physiol. Abt. 1910. 85—96. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.)

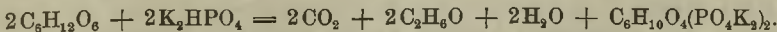
RONA.

Gärungsehemie und Bakteriologie.

Frl. J. Van Amstel und G. Van Iterson jr., *Über das Temperaturoptimum physiologischer Prozesse*. DUCLAUX (Traité de Microbiologie 2. 193) und BLACKMAN (Annals of Botany 19. 281) haben zur Erklärung des Temperaturoptimums bei Enzymprozessen die Hypothese aufgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit selbst mit steigender Temp. stets zunimmt, gleichzeitig aber eine zunehmende Vernichtung von Enzym stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst müßte der Regel von VAN'T HOFF folgen. — Vf. untersuchten eingehend die *Alkoholgärung* und die *Inversion von Rohrzucker*, indem sie die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gärung, bezw. der Inversion, von der Temp., der Zeit der Hefe- und der Zuckerkonzentration bestimmten. Interessenten müssen bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Die Geschwindigkeit zeigt auch für die Zeit t' ein sehr ausgesprochenes Temperaturoptimum. Die Abweichungen von der VAN'T HOFFSchen Regel nehmen mit der Temp. zu. Die Hypothese von DUCLAUX und BLACKMAN muß daher verworfen werden. Man muß dann annehmen, daß oberhalb der Optimumtemp. eine umkehrbare Inaktivierung des Enzyms stattfindet. Für die Annahme EULERS (Allgem. Chemie der Enzyme, Wiesbaden 1910, S. 175), daß eine derartige Inaktivierung schon unterhalb dieser Temp. stattfindet, ist jedoch nach Vf. kein Grund vorhanden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 106—18. 9/6. [28/5.*] Delft.)

GROSCHUFF.

Arthur Harden und William John Young, *Das alkoholische Ferment des Hefepreßsafts*. Teil V. *Die Funktion der Phosphate bei der alkoholischen Gärung*. (Forts. von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 81. 336; C. 1909. II. 2027.) Wird Glucose oder Fructose in Ggw. von überschüssigem K_2HPO_4 der Einw. von Hefepreßsaft unterworfen, so setzt eine außerordentlich lebhafte Gärung ein, und zwar verläuft dieselbe, wie quantitative Bestst. der entwickelten CO_2 ergaben, im Sinne der Gleichung:



Ließ man auf Fructose bei Ggw. von nur ganz wenig Phosphat Hefeextrakt

oder Zymin einwirken, so erfolgte eine nur sehr schwache Gärung; wurden dem Gemisch jetzt geringe Mengen Na-Phosphat zugesetzt, so wurde die Gärung in ganz außerordentlichem Maße gesteigert. Es scheint demnach, daß die Ggw. von Phosphaten für das Zustandekommen der alkoh. Gärung unerlässlich ist. — Wurde *K-Hexosephosphat* in Ggw. von Toluol bei 25° mit einem auf Hexose nicht mehr wirkenden Hefepreßsaft digeriert, so erfolgte, ebenso wie beim Kochen mit SS. (YOUNG, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 81; C. 1910. I. 517), Hydrolyse unter B. von Fructose: $C_6H_{10}O_4(PO_4K_2)_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2K_2HPO_4$; der Hefepreßsaft enthält demnach ein Enzym, das Hexosephosphate zu hydrolysieren vermag und *Hexosephosphatase* genannt werden soll. Durch vollaktiven Hefepreßsaft oder Zymin werden dementsprechend Hexosephosphate schließlich zu CO_2 , Alkohol und freiem Phosphat vergoren. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 321—30. 10/5. [24/2.*] LISTER Inst. of Preventive Medicine.) HENLE.

Olive Eveline Ashdown und **John Theodore Hewitt**, *Die Nebenprodukte der alkoholischen Gärung*. Verss. über die B. des *Acetaldehyds* bei der alkoh. Gärung ergaben, daß dieser ein Prod. der Einw. der Hefe auf Zucker ist. Die absol. größte Menge Aldehyd wurde bei den Verss. erhalten, bei denen der Hefe *Alanin* als Stickstoffquelle dargeboten wurde; diese Verss. erbrachten gleichzeitig, in Übereinstimmung mit den Arbeiten EHRLLICHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1027; C. 1907. I. 1346), die größte Ausbeute an A. Dagegen tritt eine erhebliche Verminderung der Menge des Acetaldehyds ein, wenn die Hefe auf ihren eigenen Stickstoffvorrat angewiesen bleibt, womit eine erhöhte B. von höheren Alkoholen verbunden ist. Berücksichtigt man nun, daß DRECHSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3502) Alanin in Acetaldehyd, CO u. NH_3 spalten konnte, u. daß nach SCHADE (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 1; C. 1906. II. 1774) aus Ameisensäure u. Acetaldehyd A. und CO_2 entstehen, so scheint es nicht ausgeschlossen zu sein, daß *Alanin* ein *Zwischenprod.* der alkoh. Gärung ist und als solches in der angedeuteten Weise weiter verändert wird. Dabei bleibt es sehr wohl möglich, daß es selbst erst aus einem anderen Zwischenprod. $C_3H_6O_3$ (Dioxyaceton) (vgl. BUCHNER, MEISENHEIMER, S. 329) gebildet wird. Allerdings lehnen BUCHNER und MEISENHEIMER die Hypothese SCHADES ab, weil ein Gemisch von Acetaldehyd und *Ameisensäure* nicht gärbar ist. Da aber durch Zusatz von ameisen-saurem Salz zur Gärflüssigkeit eine starke Verminderung der Ausbeute an Acetaldehyd erzielt wurde (vgl. auch LANGE, Ztschr. f. Spiritusindustrie 28. 341; C. 1905. II. 1296), so wird man SCHADES Ansicht noch nicht als widerlegt ansehen können. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1636—48. August. East London College.) FRANZ.

M. Rosenblatt und **M. Rozenband**, *Untersuchungen über den paralyisierenden Einfluß gewisser Säuren auf die alkoholische Gärung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 691—97. 5/7. — C. 1909. II. 1363.) DÜSTERBEHN.

Stephanie Rosenblat, *Die Beeinflussung der Tätigkeit der Hefe durch das Solenoid*. Im Gegensatz zu den Angaben von J. GAULE (Zentralblatt f. Physiol. 23. 469; C. 1909. II. 1814) konnte in der vorliegenden Arbeit eine Begünstigung der Tätigkeit der Hefe durch das schwankende magnetische Kraftfeld nicht beobachtet werden. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1910. 81—84. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Hans Jansen, *Untersuchungen über die bakterientötende Wirkung von Radium-emanation*. Die vorliegenden Arbeiten werden ausführlich durchgesprochen; sie sind meist qualitativer Natur. Der Vf. will folgende Fragen beantworten: Wieviel

Ra-Emanation muß in der Luft vorhanden sein, daß sie eine frisch ausgesäte Oberflächenkultur sicher tötet? Wie lange muß die Einw. dauern? Welches ist die kleinste Emanationsdosis, die eine gerade bemerkbare Wrkg. zeigt? Der Vf. arbeitet nur mit einer Bakterienart: *Bac. prodigiosus*. Das angewandte Ra-Präparat (16 mg RaBr₂) hat eine Stärke von 500000 Uraeinheiten.

Prytz konstruiert, um die verschiedenen Mengen Emanation zu gewinnen, einen App. An einer dicken, luftdichten Metallkapsel befinden sich zwei luftdicht eingesetzte Glasröhren, deren eine direkt zu einer PRYTZschen Schlangpumpe führt, während die andere, senkrecht aufsteigend zu einer Erweiterung und dann absteigend über ein Quecksilberventil zu der anderen Mündung der Pumpe führt. Oben befindet sich ein Hahn zum Ablassen von Luftproben. Je nach der Dauer des Pumpens und dem Zustand des Präparates kann man die zirkulierende Luft nach Belieben mit Emanation anreichern. Da die α -Strahlen der Emanation nicht tief in die Gelatine eindringen können, benutzt der Vf. Oberflächenkulturen, die in Gläsern mit doppelt durchbohrten Gummistopfen stehen. Die Gläser werden an den Zirkulationsapp. angeschlossen. Der Emanationsgehalt der Luft wird mit SLEVEKINGS Fontanoskop gemessen und in MACHE-Einheiten umgerechnet.

Aus der ersten Versuchsreihe geht hervor, daß Radiumemanation den *Bac. prodigiosus* abtöten kann, aber daß die bactericide Wrkg. nicht groß ist: 345 MACHE-Einheiten pro cem Luft sind nötig, oder nach einem anderen Vers. sogar 400. Aus der zweiten Versuchsreihe geht hervor, daß die Wrkg. nicht momentan ist. Bei 1150 MACHE-Einheiten pro cem ist nach Stunden erst eine schwache Wrkg. zu spüren. Bei 766 MACHE-Einheiten ist das Präparat erst nach 48 Stdn. ganz steril. Würde man ein Präparat in einem nicht verschlossenen Raume behandeln, so müßte die Einw. natürlich noch weit länger dauern. Um eine überhaupt bemerkbare Einw. zu erzielen, muß die Aktivität mindestens 127,5 MACHE-Einheiten pro cem betragen.

Die Fähigkeit des *Bac. prodigiosus*, Pigment zu bilden, wird durch die Ra-Emanation beeinflusst. Kontrollvers. zeigen, daß die Versuchsanordnung (mangelnde Lufterneuerung, Ggw. von etwas Quecksilberdampf) keinen den *Bac.* schädigenden Einfluß involviert. (Övs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Forh. 1910. 295—331. Sep. v. Vf.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Godoy, *Über die Keimung der Sporen*. Die Verss. wurden mit Sporen des Milzbrandbacillus ausgeführt. Als Kriterium für die Umwandlung der Sporen wurde der Verlust der Thermostabilität benutzt. Vf. fand, daß die Keimung regelmäßig verläuft und derselben Formel gehorcht, wie die monomolekularen Rkk. Nach Vergleich der bei verschiedenen Temp. gefundenen Werte der Konstanten scheint die Keimung in Hinsicht auf den Einfluß der Temp. der Formel von VAN'T HOFF-ARRHENIUS zu entsprechen. (Memorias do Instituto OSWALDO CRUZ 2. 126—30. April. Rio de Janeiro-Manguinhos.)

KEMPE.

B. Sauton, *Einfluß des Eisens auf die Bildung der Sporen von Aspergillus niger*. Das Ausbleiben der Sporenbildung bei *Aspergillus* in Fe-freier Kulturflüssigkeit ist nicht auf die Giftwrkg. der in den Kulturen vorhandenen HCNS (vgl. FERNBACH, C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 51; C. 1902. II. 531) zurückzuführen. Eine solche Dosis (0,05‰) bewirkt höchstens eine Verzögerung der Sporenbildung. Fügt man zu einer infolge Abwesenheit von Fe sporenfreien Lsg. FeSO₄, so bilden sich Sporen, zuerst an den mit Luft in Berührung befindlichen Stellen. Die B. von Sporen scheint mit einer, wahrscheinlich durch das Fe vermittelten O-Absorption verbunden zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 241 bis 243. [18/7.*].)

GUGGENHEIM.

Ernst Willy Schmidt, *Der bactericide Wert des Thymols*. Für verschiedene Bakterienspezies (Bac. fluorescens, Bac. vulgaris) wirkt Thymol weder antiseptisch tödend, noch desinfizierend (hemmend). Die Bakterien entwickeln sich reichlich in thymolgesättigter Peptonlsg. u. Gelatine, oder in Agarthymolsuspension. Thymol wirkt nur dann ausgesprochen hemmend auf die Entw. von Bakterien, wenn diese schlecht ernährt sind. Das Thymol ist daher bei länger dauernden Verdauungsverss. bei alkal. Rk. ein ungenügendes Desinfiziens. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 412—32. 15/8. [30/6.] Jena. Chem. Abt. des physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Rochaix, *Die ultravioletten Strahlen und ihre Anwendung in der Nahrungsmittelhygiene*. Vf. bespricht die Natur, das Vork. und die bactericide Wrkg. der ultravioletten Strahlen, sowie die industrielle Verwertung der letzteren Eigenschaft zur Sterilisation des Trinkwassers und einiger anderer Nahrungs- u. Genußmittel. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 396—404. Juli.) DÜSTERBEHN.

Nestore Monti, *Beobachtung von Vergiftungen, verursacht durch konservierten Tunfisch*. Konservierter Tunfisch, der mehrere Vergiftungsfälle verursacht hatte u. vollständig normales Aussehen besaß, enthielt eine in W. l. Substanz, die am Kaninchen nach subcutaner Injektion Vergiftungserscheinungen hervorrief. Als derselbe Fisch deutliche äußere Zeichen des Zerfalles aufwies, verursachte er keine Vergiftung mehr. Es wurde nicht entschieden, ob das Verschwinden der giftigen Prodd. eine Wrkg. der Luft oder der vorgeschrittenen Fäulnis war. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 430—32. 1/5. Pavia. Städt. Chem. Lab.) GUGGENHEIM.

J. Tillmans und W. Sutthoff, *Präformierte Schwefelsäure in der Milch*. Präformierte Schwefelsäure ist in der Kuh-, Ziegen-, Stuten- und Frauenmilch als normaler Bestandteil vorhanden, u. zwar nicht in der Form von gepaarter Schwefelsäure, sondern als einfache Sulfatschwefelsäure. Durch eingehende Unters. konnten die Vf. zeigen, daß 1. der mit $BaCl_2$ ausfallende Nd. auch wirklich reines $BaSO_4$ war, daß 2. alle in der Milch vorhandene präformierte Schwefelsäure gefunden wurde, daß die bei der Serumbereitung entstehenden voluminösen Ndd. keine Schwefelsäure festhielten, u. daß 3. die Ergebnisse vom Schwefel des Leuchtgases unbeeinflusst sind. Der in der Milch vorhandene Schwefel besteht aus Proteinschwefel, organischem Nichtproteinschwefel und Schwefel in Form von präformierter Schwefelsäure. Im Mittel fanden die Vf.:

	mg Schwefelsäure (SO_3) im Liter	% der Asche	% des Gesamtschwefels		
			Protein-S %	org. Nicht-protein-S %	S in Form von präform. H_2SO_4 %
Kuhmilch . . .	92,1	1,23	84,7	4,9	10,4
Ziegenmilch . .	50,4	0,59	87,9	6,3	5,8
Stutenmilch . .	22,8		90,2	5,8	4,0
Frauenmilch . .	23,7				

(Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 49—63. 15/7. [25/5.] Chem.-hygien. Abt. d. städt. hygien. Inst. Frankfurt a. M.) BLOCH.

Hesse, *Neuere Butterungsverfahren*. Bei einer Nachprüfung des FRIWISCHEN Verfahrens und eines diesem ähnlichen Verfahrens (vgl. GRIMMER, Milch-Ztg. 38.

565; C. 1910. I. 467) wurden besondere Vorteile beider Verff. gegenüber den bis jetzt gebräuchlichen nicht festgestellt; eine bessere Ausbeute wird nicht durch besseres Ausbuttern erzielt, sondern dadurch, daß es möglich ist, Butter mit höherem Wasser-, bezw. Buttermilchgehalt herzustellen. (Milch-Ztg. 39. 409—11. 27/8. Güstrow.) RÜHLE.

Costantino Gorini, *Untersuchungen über die säureabbildenden Kokken im Käse (Micrococcus casei acido-proteolyticus I und II)*. Neuere Unterss. von THÜNI (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1909), sowie von HARDING u. PRUCHA (Techn. Bull. Nr. 8 der New-York Agric. Exper. Station, Geneva, N. Y., 1908, Dezember) über Emmenthaler und Cheddarkäse bestätigten, daß den säureabbildenden Bakterien die vom Vf. ihnen zugeschriebene (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 658; C. 1905. II. 1548) große Bedeutung bei der Reifung der Käse zukommt. Die Differenzierung der verschiedenen säureabbildenden Kokken im Käse ist nicht so einfach. Vf. unterscheidet zwei physiologische Gruppen, a) solche Kokken, die in Gelatinekulturen sich gut entwickeln und dort ihr proteolytisches Vermögen zeigen, und b) solche, die sich in den Gelatinekulturen langsam entwickeln, ohne darin ihr proteolytisches Vermögen zu zeigen. Die zur Gruppe a) gehörenden Kokken bezeichnet Vf. als *Micrococcus casei acido-proteolyticus I* und die der Gruppe b) als *Micrococcus casei acido-proteolyticus II*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 150—58. 7/8.* Mailand. Bakteriolog. Lab. der R. Scuola Super.) ROTH-Cöthen.

G. Filaudeau, *Über einige spezielle Weine der Gegend von Annonay (Ardeche)*. Es werden die Analysenresultate von 16 Rotweinen dieser Gegend mitgeteilt. Die gefundenen Werte bewegen sich in folgenden Grenzen: D.¹⁵ 0,9968—0,9998; A. 5,8—8,3 Volumen-%; Extrakt bei 100° 16—20,55; Zucker Spuren bis 1,04; K₂SO₄ 0,12—0,35; Weinstein 1,56—4,38; Asche 1,9—2,65; Gesamtsäure (H₂SO₄) 4,04—5,51; nichtflüchtige SS. (H₂SO₄) 3,18—5,24; HALPHENSche Zahl 0,52—0,82. Ein einziger Wein enthielt 0,4% freie Weinsäure. (Ann. des Falsifications 3. 283—85. Juli.)

HEIDUSCHKA.

X. Rocques, *Belege über die Zusammensetzung der Branntweine aus Wein*. (Vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1074; C. 1909. II. 1021.) Um einen Einblick in die Zus. der Branntweine aus den Weißweinen der Gegend von Charente u. Armagnac zu erlangen, wurde eine Reihe dieser Weine u. zweier Destillate davon untersucht, außerdem noch auf gleiche Weise ein selbst hergestellter künstlicher Wein und die Destillate daraus. Die erhaltenen Resultate werden in einer tabellarischen Übersicht mitgeteilt. (Ann. des Falsifications 3. 286—90. Juli.)

HEIDUSCHKA.

G. Curtel, *Über eine neue Verfälschung des Mehles*. Von einem Haus in Manchester wird ein weißes Pulver „Blanc flour“ in den Handel gebracht, das dem Mehl in Mengen von ca. 1% zur Verbesserung zugesetzt werden soll. Die Analyse dieses Prod. ergab folgendes: Feuchtigkeit bei 100° 4,7%; Glühverlust 15,2%; P₂O₅ 48,7% (35,9% l., 13,2% unl.); CaO 24,8%; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 4,8; SiO₂ u. Unlösliches 1,3%, nicht bestimmte Bestandteile F, Co, organische Substanz 0,5%. Es scheint sich also um ein präzipitiertes Phosphat mit seinen Unreinigkeiten zu handeln. Der Nachweis dieses Prod. ist folgender: 1. im Mehl. 5 g Mehl werden mit 40—50 ccm CCl₄ zentrifugiert, der vom CCl₄ und Mehl getrennte Bodensatz in verd. HNO₃ gel. und in dieser Lsg. das Blanc flour mit Ammoniummolybdat nachgewiesen. — 2. im Brot. 10 g werden langsam bei 100° getrocknet und dann gepulvert (Sieb Nr. 60). 5 g dieses Pulvers kocht man 1 Stde. mit 50 ccm CCl₄ am Rückflußkühler, zentrifugiert dann u. verfährt wie vorher. (Ann. des Falsifications 3. 302—3. Juli. Dijon.)

HEIDUSCHKA.

Galli-Valerio und **M. Bornand**, *Untersuchungen über die Präcipitine des Honigs*. (Vgl. hierzu LANGER, Arch. f. Hyg. 71. 308; C. 1910. I. 687; CARL, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 4. 700; C. 1910. I. 1057.) Verschiedene französische Honigsorten enthielten zwischen 0,192—0,612% Gesamt-N. Um aus dem Honig die Eiweißstoffe für die Herst. von Kaninchenimmenserum zu gewinnen, verfährt man am besten nach LANGER (l. c.). Das Albumin aus Bienen wurde durch Zerreiben von 16 Exemplaren mit 35 cem physiologischer NaCl-Lsg. bereitet; die Konservierung geschieht mit Toluol. Das Immenserum von Kaninchen, die mit Honigeiweiß injiziert waren, fällt Honigeiweiß, auch wenn dieses $\frac{1}{4}$ Stde. lang auf 60—70° erhitzt worden war; besonders intensiv ist die Rk., wenn man Honigsgg. von 1 : 6 anwendet, und 0,2 cem davon mit 0,2 cem des präcipitierenden Serums bei gewöhnlicher Temp. oder 37° stehen läßt. Die Rk. stellten Vf. in besonderen Röhren an, die ihnen einen Vergleich der Stärke des Präcipitats gestatteten. Die Menge des Nd. steht im Verhältnis zur Menge des durch die chemische Analyse in einigen Honigen gefundenen Albumins. In gefälschten Honigen, die nur Spuren von Naturhonigen enthielten, ist der Nd. sehr gering. Das aktive Serum kann auch Bienen- und Hummelextrakte präcipitieren, wogegen das Serum eines Kaninchen, das mit Bienenextrakt vorbehandelt ist, nur Honigalbumin und Bienenextrakt präcipitiert, aber nicht Extrakt von Hummeln. Es lassen sich demnach durch Einspritzungen von Honigeiweiß bei Kaninchen präcipitierende Sera gewinnen, die auf Honigeiweiß spezifisch sind und für die Honigkontrolle dienen können. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 331—41. 8/9. [3/6.] Lausanne. Hyg. u. parasitolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Eugène Collin, *Der Pfeffer und seine Verfälschungen*. (Vgl. Vf., Ann. des Falsifications 2. 52; C. 1909. II. 1766.) Ausführliche Angaben an der Hand von Abbildungen über die mkr. Unters. des Pfeffers. Das Pfefferpulver ist vor der mkr. Prüfung folgenden 3 Operationen zu unterwerfen: 1. Durchsieben durch das Sieb Nr. 60. 2. 10 Min. langes Kochen mit alkal. W. (1% ig.) 3. Entfärbung des so behandelten Prod. durch die Lsg. von LABARRAQUE. (Ann. des Falsifications 3. 272 bis 283. Juli.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Leonard S. Dudgeon, **P. N. Panton** und **H. A. F. Wilson**, *Der Einfluß bakterieller Endotoxine auf die Phagocytose*. Es wurde die Einw. endotoxischer Substanzen auf die Phagocytose in vitro in der Weise untersucht, daß man aus ausgewaschenen menschlichen Leukocyten, normalem Serum und Suspensionen lebender Bakterien in Salzlsg. eine Phagocytenmischung herstellte u. die in dieser Mischung zu beobachtende Phagocytose verglich mit der, welche auftrat, wenn man der gleichen Mischung einen aus Reinkulturen verschiedener Bakterien bereiteten, konz., bakterienfreien Bakterienextrakt zusetzte. Fast stets war unter der Einw. des Bakterienextraktes eine starke Beeinträchtigung der Phagocytose zu beobachten, doch war der Grad dieser Beeinträchtigung, je nach der Natur des angewandten Bakterienextraktes, verschieden groß; den bakteriellen Endotoxinen kommen demnach spezifische Wrkgg. auf die Phagocytose zu. Dreistündiges Erwärmen auf 60° hatte keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Endotoxine. Wurde der Bakterienextrakt vor dem Vermischen mit dem Serum stark verd., so war er ohne Einw. auf die Phagocytose; in einigen Fällen schienen die Endotoxine sogar eine stimulierende Wrkg. auf die Phagocytose auszuüben, indem dieselbe sich bei Zusatz eines solchen verd. Bakterienextraktes als beträchtlich gesteigert erwies.

(Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 406—11. 21/7. [2/6.*] London. St. Thomas's Hospital.)

HENLE.

E. C. Hort, *Autotoxämie und Infektion*. Durch subcutane Injektion geringer Mengen von destilliertem W. ließen sich bei Meerschweinchen und Kaninchen Erhöhung der Körpertemp., Abnahme des Körpergewichts und ein Ansteigen der antityptischen Werte des Blutserums hervorrufen, Erscheinungen, die bekanntlich beim Menschen unter dem Einfluß einer Infektion auftreten. Vf. schließt daraus, daß, wenngleich für den Ausbruch einer Infektionskrankheit Mikroorganismen verantwortlich sind, so doch der weitere Krankheitsverlauf teilweise einen Zustand wahrer Autointoxikation darstellt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 529 bis 545. 10/8. [23/6.*].)

HENLE.

Malmejac, *Notiz über die organischen Ausscheidungsprodukte bei Meningitis cerebrospinalis*. Beim Ausbruch der Krankheit zeigt sich eine große Ausschwemmung organischer Stoffe, die in den nachfolgenden 8—9 Tagen langsam abnimmt, dabei bleiben die Beziehungen Harnstoff:Rückstand und Harnsäure:Harnstoff konstant. Die Ausscheidung der mineralischen Bestandteile ist nicht vermehrt. Im Harnsediment finden sich reichlich Harnsäurekrystalle. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 163—65. 16/8.)

GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

Krüger, *Versuche über die Wirkung verschiedenen Stickstoffdüngers bei Zuckerrüben*. Vf. bespricht die Wrkgg. verschiedener Stickstoffdünger, besonders des Kalkstickstoffs und des Kalksalpeters, bei Rübenkulturen und weist auf den Einfluß von Bodenbeschaffenheit und anderen Faktoren auf die Düngerwrk. hin. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 872—76. August. Bernburg. Vortr. auf der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie in Düsseldorf.)

FRANZ.

Adolf Bartels, *Über den Einfluß der Gründüngung mit Senf und Erbsen in verschiedenen Entwicklungsstadien und bei verschiedener Stickstoffdüngung auf die Denitrifikation*. Beobachtungen von v. SEELHORST und FRESSENIUS in einer bisher unveröffentlichten Arbeit über die Stickstoffwirkung verschieden alten als Gründüngung benutzten Senfs hatten ergeben, daß bei Gründüngung mit Senf ein Verlust an N stattfindet, der um so größer ist, je älter der verwendete Senf ist. Diesen Verlust führt v. SEELHORST auf Denitrifikationsvorgänge im Boden zurück, die um so intensiver stattfinden, je mehr Pentosane als Kohlenstoffquelle den Denitrifikationsbakterien zur Verfügung stehen. Ältere Pflanzen zeigen nun aber einen höheren Pentosangehalt als jüngere und geben daher für Bakterien einen besseren Nährboden.

Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse führte Vf. seine Verss. aus. Als Vorfrucht bei der einen Versuchsreihe wurde Senf, bei der anderen Erbsen benutzt, als Nachfrucht bei beiden Roggen. Die Vorfrucht wurde in verschiedenen Entwicklungsstadien untersucht u. als Gründüngung verwendet. Bei der Pentosanbestimmung, die nach TOLLENS und KRÜGER ausgeführt wurde, konnte nun nicht die von v. SEELHORST und FRESSENIUS festgestellte Abstufung im Pentosangehalt der verschiedenen alten Vorfrucht gefunden werden. Nur bei ganz jungem Senf war den Pentosangehalt deutlich geringer. Für den Pentosangehalt scheinen auch noch die Vegetationsbedingungen u. die Stickstoffdüngung von Bedeutung zu sein. Von den zahlreichen Einzelergebnissen, für die auf das Original verwiesen werden muß,

sei noch hervorgehoben, daß eine Senfgründung bei gleichzeitiger Stickstoffgabe schädlich wirkte, besonders wenn der Senf zur Zeit der Blüte, weniger, wenn er im Stadium der Tотреife untergebracht wurde. (Journ. f. Landw. 58. 143—98. 18/8. Göttingen. Landwirtschaftl. Versuchsfeld d. Univ.) KEMPE.

J. Haas, *Eisengehalt im Dränagewasser*. Luzerne scheint eine Vermehrung des Eisengehalts im Dränagewasser hervorzurufen. (Journ. f. Landw. 58. 141—42. 18/8. Göttingen. Landwirtschaftl. Versuchsfeld d. Univ.) KEMPE.

H. Neubauer, *Sind die Normen für Melassemischfutter, wie sie von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft mit 20% Wasser festgestellt sind, revisionsbedürftig?* Für den Handel mit *Melassekraftfutter* ist unbedingt daran festzuhalten, daß ein unvernischter Melassträger verwendet u. als solcher bezeichnet wird, daß nur Melasse normaler Beschaffenheit verwendet wird, und das Mischungsverhältnis deklariert wird. Angaben über Protein- und Fettgehalt des Trägers, sowie des Zuckergehaltes der Melasse sind wünschenswert, aber nicht immer absolut nötig. Die Festsetzung eines Maximalwassergehaltes ist am besten aufzuheben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 284—93. August. [9/6.*] Bonn. Votr. auf der Generalversammlung des Ver. d. Dtsch. Zucker-Ind. in Düsseldorf.) FRANZ.

A. Morgen, C. Berger und F. Westhauser, *Untersuchungen über die Verwertung der Ammoniums Salze und der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel für die Lebenserhaltung und Milchbildung, sowie über die Frage, ob aus diesen Stoffen unverdauliches Eiweiß gebildet wird*. Es wird zunächst eine etwas abgeänderte Berechnung der im vorigen Jahre (Landw. Vers.-Stat. 71. 1; C. 1909. II. 1371) erhaltenen Resultate mit Milchtieren gegeben, die mit den früher gegebenen im wesentlichen übereinstimmende Werte ergibt. Die neue Berechnungsart gestaltet sich für die Ammoniums Salze und das Asparagin noch günstiger. Eine Steigerung der im Kot ausgeschiedenen Eiweißmenge hat bei ihnen nicht stattgefunden, so daß eine B. von unverdaulichem Bakterieneiweiß nicht anzunehmen ist. Dagegen ist eine eiweißsparende Wrkg. der Ammoniums Salze nicht ausgeschlossen.

In Fortsetzung der früheren Verss. wurden weitere *Fütterungsversuche* mit Milchtieren und Hammeln gemacht. Bei den Verss. mit Milchtieren wurde die eine Versuchsreihe mit Ammoniumacetat ausgeführt, das entweder als Zulage zum Grundfutter oder als Ersatz gegeben wurde. In den Ersatzperioden war die Menge des durch Acetat ersetzten verdaulichen Eiweißes eine größere (66%) als im Vorjahre (44%). Bei der zweiten Versuchsreihe mit Extrakten kamen diesmal zur Festsetzung des Ersatzes die nichteiweißartigen Stickstoffverb. nicht in Betracht. Ein Teil des Grundfutters wurde durch eine gewisse Menge Extraktrockensubstanz so ersetzt, daß die Menge des Reineiweißes in allen Perioden dieselbe war. Was die Wrkg. auf den Ertrag u. die Qualität der Milch betrifft, so wurden die vorjährigen Verss. im wesentlichen bestätigt. Die Ausnutzungsverss. zeigten: Selbst bei sehr weitgehendem Ersatz des Futtereiweiß durch Ammoniumacetat fand keine vermehrte Ausscheidung von Eiweiß im Kot statt. B. von unverdaulichem Bakterieneiweiß ist also ausgeschlossen. Beim Acetatersatz, wobei das verdaute Eiweiß nicht einmal zur Deckung des Bedarfs für die Lebenserhaltung ausreichte, müssen die Ammoniums Salze für diese u. die Milchbildung verwendet worden sein. Auch bei den Extraktverss. ist eine B. von unverdaulichem Eiweiß nicht anzunehmen, da ein Plus im Koteiweiß auf vermehrte Ausscheidung von Stoffwechselprodd. zurückzuführen ist. Eine Zulage von Ammoniumacetat zum Grundfutter von normalem Eiweißgehalt war ohne Wrkg.

Die Verss. mit Hammeln, die als Futter Stroh u. Ammoniumacetat erhielten,

sollten wieder die Frage entscheiden, ob ein Auftreten größerer Eiweißmengen im Kot auf B. von unverdaulichem Bakterieneiweiß oder auf eine Depressionserscheinung zurückzuführen ist. Beim Stroh-Acetatfutter wurde im Kot mehr N ausgeschieden als im verfütterten Stroh enthalten war. Dieses Plus an N wird durch vermehrte Ausscheidung von Stoffwechselprodukten, Verdauungsekreten etc., hervorgerufen, wie durch Verfütterung von hartem Rauhfutter, besonders ohne Beigabe von anderen Futtermitteln, festgestellt wurde. Auch eine durch Eiweißmangel hervorgerufene Verdauungsdepression scheint mitzusprechen, wie die günstige Wrkg. einer höheren Kleberbeigabe auf den Verdauungskoeffizienten des Reineiweißes ergibt.

Als Hauptresultate ergeben also die Verss., daß eine B. von unverdaulichem Bakterieneiweiß aus Ammoniumsalzen nicht stattfindet, u. daß die Ammoniumsalze unter Umständen von den Tieren für die Lebenserhaltung und, wie es scheint, auch für die Milchproduktion verwendet werden können. (Landw. Vers.-Stat. 73. 285—396. 9/8. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

St. Tołłoczko, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit der krystallographisch verschiedenen Flächen des Gipses*. Vf. hatte sich zur Aufgabe gestellt, das Verhältnis der *Auflösungsgeschwindigkeiten der drei Flächen* (010), (110) u. (111) der *Gipstrystalle* möglichst genau festzustellen. Seine Messungen hatte er nach der früher beschriebenen Methode (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 672; C. 1907. II. 2014) bei 25° ausgeführt und die erhaltenen Resultate auf das Gefälle der *Rührgeschwindigkeit* $\frac{v}{d} = \frac{\text{lineare Geschwindigkeit der Oberfläche des Rührers}}{\text{Entfernung der Krystalle von der Oberfläche des Rührers}}$ bezogen. Die auf 3% miteinander übereinstimmenden Zahlendaten haben folgendes ergeben: 1. Die *Auflösungsgeschwindigkeiten* jeder von den drei untersuchten Flächen stellen eine *lineare Funktion* des *Geschwindigkeitsgefälles* des *umspülenden Flüssigkeitsstromes* dar. — 2. Das *Verhältnis* der *verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeiten* der drei untersuchten Flächen (010), (110) u. (111) ist dasselbe für *verschiedene Rührgeschwindigkeiten* und beträgt im Mittel:

$$v_{010} : v_{110} : v_{111} = 1 : 1,76 : 1,88.$$

Diese Unterschiede der *Auflösungsgeschwindigkeiten* können nur durch die *verschiedene Dicke* der an den betreffenden *Krystalloberflächen* *adhärierenden Diffusionsschicht* bedingt sein. Ihre *Zurückführung* auf *verschiedene Löslichkeit* der *fraglichen Krystallflächen* ist nicht statthaft, da durch *besondere Versuche* festgestellt wurde, daß die *Löslichkeiten* der *Flächen* (010) und (110) *identisch* sind. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband 649—61. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

St. Tołłoczko und **J. Tokarski**, *Über die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystalle in bezug auf die Reversibilität dieser Vorgänge*. Vff. befassen sich mit dem wichtigen Problem der *Reversibilität der Auflösungs- und Wachstumserscheinung* der *krystallographisch verschiedenen Flächen*. Ihre Verss. hatten sie an *gut ausgebildeten Krystallen* des *Kupfersulfats*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei 25° ausgeführt. Von diesen *Krystallen* wurden *Oberflächen* von 2—3 qcm der *Flächen* *m* (110) und μ (110) *besonders präpariert*, u. in der *Innenwand* eines *Paraffinhohlzylinders* *eingebettet*, in dessen *Inneren* ein *anderer, genau zentrierter Zylinder* als *Rührer* *funktionierte*. Alle *Messungen* wurden bei *derselben Rührgeschwindigkeit* *ausgeführt* u. *ergaben folgende Resultate*: 1. Aus dem *gesammelten Versuchsmaterial*

folgt, daß der Wachstumsvorgang sich mit derselben Gesetzmäßigkeit vollzieht, wie die Auflösung, und zwar, daß für beide Vorgänge die Diffusion in erster Linie maßgebend ist. — 2. Durch den Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte für die Flächen m u. μ der Kupfersulfatkrystalle wurde die Reversibilität der Auflösungs- und Wachstumsvorgänge bestätigt. — 3. Es wurde gefunden, daß die beiden untersuchten Flächen m und μ der genannten Krystalle in beiden Vorgängen ihren verschiedenen krystallographischen Charakter bewahren. — 4. Endlich wurde der Beweis geliefert, daß die Unterschiede in der Geschwindigkeit der beiden Vorgänge auf verschiedenen Flächen desselben Krystalles in erster Linie der Dicke der an ihnen adhärerenden Diffusionsschicht zuzuschreiben sind. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 662—74. 15/7. Lemberg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

St. Thugutt, *Über chromatische Reaktionen auf Calcit und Aragonit*. Die sonst sehr empfindlichen MEIGENSchen Rkk. auf Aragonit sind für dunkel gefärbte Aragonite wenig brauchbar. Für solche Fälle empfiehlt es sich, Kongorot (1:1000 aq.) oder mit NaOH versetztes Alizarin anzuwenden. Mittels dieser Farbstoffe färbt sich nur Aragonit schwach rosa, während der Calcit ungefärbt bleibt. Die Farbe ist besonders gut im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop zu sehen. — Noch bessere Dienste leistet aber das Silberchromat, das bei entsprechender Temp. und Konzentration der Reagenzien nur den Aragonit stark rot färbt, den Calcit aber unberührt läßt. Man läßt nämlich 0,1-n. AgNO₃ eine Sekunde auf das grob pulverisierte Mineralgemenge bei gewöhnlicher Temp. einwirken, spült den Überschub des Reagens ab und benetzt einen Augenblick mit 20%_{ig}. K₂CrO₄-Lsg. — Entgegen der Ansicht von LEMBERG ist der Aragonit gegen Silberlsg. 1800-mal reaktionsfähiger als der Calcit. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 506—12. 15/7. Warschau.)

V. ZAWIDZKI.

Luigi Colomba, *Über einen Eisenchromgranat von Praborna (S. Marcel)*. Dieses neu in S. Marcel (Valle di Aosta) neben geringen Mengen von nativem Gold u. Kammererit beobachtete grünliche Mineral, D. 3,81, enthält in % 35,57 SiO₂, 0,62 Al₂O₃, 22,22 Fe₂O₃, 7,81 Cr₂O₃, 27,13 CaO, Spuren MgO, 3,94 MnO u. 2,51 FeO. Es entspricht, wenn man die geringen Mengen Al außer acht läßt, der typischen Formel der Granate R^u₃(R)^v₂Si₃O₁₂. Unter Zugrundelegung der bisher bekannten Analysen von Uwarowiten leitet Vf. für diese die allgemeine Formel $mR''_3Al_2Si_3O_{12} + nR''_3Cr_2Si_3O_{12} + pR''_3Fe_2Si_3O_{12}$ ab, der sich der untersuchte Granat unterordnen ließe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 146—50. 7/8.* Turin. Mineralog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Ernesto Manasse, *Oxalit von Capo d'Arco (Insel Elba)*. Dieses Mineral, das sich in dem Bergwerke von Capo d'Arco (Rio Marino), Besitzer GIUSEPPE TONIETTI, fand, bildet gelbliche Prismen oder Täfelchen, D. 2,28, Härte etwa 2, die im Mittel 40,18% C₂O₃, 40,72% FeO, Spuren MgO u. 19,10% H₂O (Glühverlust 56,18%) enthielten. Danach käme dem Oxalit, entgegen der von RAMELSBERG angenommenen Formel 2FeC₂O₄·3H₂O, die Formel FeC₂O₄·2H₂O zu. Dieser Formel entsprach auch synthetisches Ferrooxalhydrat, FeC₂O₄·2H₂O, das in verschiedener Weise dargestellt wurde, durch Einw. von Oxalsäure auf Ferrochlorid u. auf Ferroammoniumsulfat oder von Ammoniumoxalat auf die genannten Ferroverbb. Der Oxalit von Capo d'Arco, von dem bisher Krystallformen nicht beobachtet wurden, gehört, entgegen früheren Annahmen, dem trimetrischen System an und zeigt folgende Formen: {110}, {001}, {100}, {101}, bzw. folgende Kombinationen a) {110}, {001} (häufig), b) {110}, {001}, {100} (selten) u. c) {110}, {001}, {101} (nur einmal beobachtet). a : b : c = 0,77297 : 1 : 1,10392. Vf. nimmt an, daß der Oxalit sich wohl durch

Umsetzung zwischen Oxalsäure, bezw. irgend einem Alkalioxalat organischen Ursprungs und Ferrosulfat, das durch Oxydation von Markasit entstanden, gebildet hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 138—45. 7/8*.) ROTH-Cöthen.

Heinrich Löwy und **Gotthelf Leimbach**, *Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern*. (Erste Mitteilung.) Die Methode der Vf. kann genau wie die Diskussion der Seismometerangaben einen direkten Aufschluß über die Beschaffenheit des Erdinnern geben. Elektrische Wellen können trockenes Erdreich und Gestein ohne erhebliche Schwächung passieren. Metallmassen aber müßten sich durch Reflexion und Absorption bemerkbar machen. Im ersten Falle arbeitet man mit einer Sender- und einer Empfängerantenne, die man in verschiedenen Winkeln gegen den Erdboden neigt. Im zweiten Falle, bei dem es sich um die systematische Durchforschung großer Gebiete handelt, müssen ca. 300 m tiefe Bohrlöcher zur Verfügung stehen, von denen aus man aber ein großes Gebiet bestreichen kann (bis 300 km Radius). Man überschätzt gewöhnlich die Leitfähigkeit und das Absorptionsvermögen der (trockenen!) Erde. Die Vf. finden für *Lateritboden* aus Afrika trotz des relativ großen Fe-Gehaltes Werte für Leitvermögen und DEK., die nicht größer, öfter sogar kleiner sind als 10^{-7} , bezw. 4. Man braucht, um dieselben Strecken in der Erde zu überwinden, nur je etwa die 10-fache Erregung als in Luft. Die Feuchtigkeit der in Frage stehenden Schichten ist stets das Ausschlaggebende; sie ist in größeren Tiefen, falls nicht starke Zerklüftung vorliegt, klein. Die in der Tiefe zu erwartenden Schichten sind in elektrischer Hinsicht nicht sehr verschieden; starke Reflexionen sind an den gewöhnlichen Schichten, wenn man von W. oder Erzen absieht, nicht zu befürchten, doch können mitunter Interferenzen auftreten.

Die Vf. untersuchen die *Fortpflanzung elektrischer Wellen durch Gestein* in Bergwerken. In einem Erzbergwerk (Rammelsberg bei Goslar) mißlingen die Verss. selbst bei nur 3 m Schichtdicke: Der Grund ist die Feuchtigkeit. Eine von W. überrieselte Gesteinswand reflektiert wie eine Erzader. Bessere Resultate geben Verss. in trockenen Sohlen des Kalisalzwerkes Hercynia (Vienenburg) 350—600 m unter Tag. Mit einer kleinen Apparatur werden unter ungünstigen Bedingungen Zeichen auf 230 m gegeben.

Jedenfalls kann man nach der Methode in Wüstengegenden leicht tiefliegende Wasserströme entdecken. Ob man den z. B. von WIECHERT vermuteten festen Erdkern mit der Methode wird nachweisen können, ist ungewiß, da über die Temperatur- u. Druckabhängigkeit des Leitvermögens der Gesteine zu wenig bekannt ist. (Physikal. Ztschr. 11. 697—705. 15/8. [Juli.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifsw.

B. Zuber, *Flysch und Erdöl*. Vorläufige Mitteilung. Im Jahre 1877 versuchte BR. RADZISZEWSKI, die *Entstehung des Erdöls* auf eine eigentümliche Gärung der Cellulose vegetabilischer Überreste zurückzuführen. Nach Ansicht des Vf. findet diese Hypothese eine wichtige geologische Stütze darin, daß alle erdölführenden Formationen, unabhängig von ihrem geologischen Alter, fast ausschließlich in der Flyschfacies ausgebildet sind. Es muß also ein genetischer Zusammenhang zwischen dieser Facies u. dem Erdölbildungsprozesse bestehen. Nun konnten nach früheren Unterss. des Vf. (Kosmos 26. 232) in diesen flyschartigen Sedimenten keine tierischen Substanzen, sondern ausschließlich vegetabilischer Detritus (Cellulose) abgelagert werden. Demnach lieferte auch diese Cellulose das nötige Rohmaterial zur Erdölbildung. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 458—60. 19/7. Lemberg. Univ.)
v. ZAWIDZKI.

M. Raciborski, *Paleochemie der Pflanzenreste aus den Mammuttonen in Starunia*. Vf. hatte mittels mikrochemischer Rkk. die fossilen Pflanzenreste unter-

sucht, die in den mit Petroleum und Kochsalz durchtränkten jungdiluvialen Tonen aus Staruvia gefunden wurden, um auf diesem Wege über die Art der Fossilisation derselben Aufschluß zu bekommen. Diese Unterss. haben folgendes ergeben: Die Cotyledonen der Samen des *Quercus pendiculata* enthielten unveränderte Stärke. In den Wänden der Parenchymzellen der Cotyledonen des *Quercus* und *Corylus*, in Mesophyllwänden der Blätter des *Fraxinus* und *Quercus* und in anderen Zellwänden wurde unveränderte *Cellulose* gefunden. Die Oberfläche der *Quercus*blätter enthielt gut erhaltene *Cuticula*. Die mit Phloroglucin + HCl reagierenden *Ligninbestandteile* waren in den meisten Fossilien aus Starunia verschwunden. *Kalkoxalat* war in fossilen *Quercus*blättern nicht mehr vorhanden. Mittels der MILLONsehen und der Biuretrk. konnte in den genannten Fossilien kein *Eiweiß* nachgewiesen werden. Dagegen lieferte Vanillin + H₂SO₄ mit dem Inhalt der Endospermazellen des *Fraxinus* eine tiefpurpurote, α -Naphthol + H₂SO₄ eine weniger intensive Rk., wie solche das *Reserveeiweiß* frischer Eichenzellen liefert. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 495—97. 15/7. Lemberg. Univ.-Laboratorium.)
V. ZAWIDZKI.

A. Schweitzer, *Über die Radioaktivität der Schweizer Mineralquellen (Emanationsgehalt des Wassers)*. II. (I. Mitt. vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 256; C. 1909. I. 1603.) Der Vf. hat seine früheren Unterss. nach denselben Prinzipien fortgesetzt. Er teilt tabellarisch die gefundenen Werte für 27 Quellen mit. Es konnte ein beträchtlicher Gehalt an *Radiumemanation* in drei neuen Mineralquellen der Schweiz konstatiert werden: Quelle im Val Lumpeggia bei Disentis mit mehr als 9,16 M.-E.; Quelle Nr. 2 von Gränichen mit 7,56 M.-E.; Quelle von Acquarossa mit 5,17 M.-E. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 30. 46—66. 15/7. Zürich.)
BUGGE.

A. Perot, *Über die Rotation des Wasserstoffs in der Sonnenatmosphäre*. (Vgl. S. 775.) Der Vf. hat durch Messungen an der Linie C(H _{α}) des Wasserstoffs die Rotation des H in der Sonnenatmosphäre bestimmt. Es ergab sich, daß die äquatoriale Geschwindigkeit (die tägliche Rotation) des H um 0,8° größer ist als die der umkehrenden Schicht (Fe, Ni). Die Abnahme dieser Geschwindigkeit nach den Polen zu beträgt in einer Breite von 33° 45' für H 0,6°, für die umkehrende Schicht 1,1°; die Differenz der Geschwindigkeiten des H und der umkehrenden Schicht ist 1,2°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 429—31. [8/8.*])
BUGGE.

Analytische Chemie.

W. Müller, *Apparat zu gasvolumetrischen Bestimmungen*. Das zu messende Gas wird in einem mit Niveaurrohr versehenen Zylinder aufgefangen, der mit einem weiteren, äußeren Gefäß durch eine untere Lochreihe kommuniziert. Die Messung erfolgt durch Best. der bis zur Wiedereinstellung gleicher Niveaus in beiden Gefäßen abzulassenden Wassermenge. Vf. benutzt den App. hauptsächlich zur Kontrolle von *Chloralkali* und *Bleichlaugen* nach der Wasserstoffperoxydmethode. Abbildungen im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1556. 19/8. [1/7.] Flix.)
HÖHN.

Nic. Teclu, *Der Explosionsindicator*. Vf. beschreibt an der Hand einer Abbildung einen Apparat, der erlaubt, das Vorhandensein explosiver Gase aus der Entfernung nachzuweisen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 237—40. 22/7. [April.] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakad.)
POSNER.

Felix Jentzsch, *Ein elektrischer Heizapparat für mikroskopische Beobachtungen*. Mit dem App., der ohne weiteres bei jedem Mikroskop gebraucht werden kann,

lassen sich Temp. bis zu 900° erreichen. Er ist in 4 verschiedenen Ausführungen von der Firma E. LEITZ in Wetzlar zu beziehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 259—64. 30/8. [20/6.])
KEMPE.

G. Herzog, *Spritzglas zur Aufbewahrung von Kupferoxydammoniaklösung unter Luftabschluss*. Spritzflasche aus braunem Glas, in dem die Lsg. durch Übersichtung mit Paraffinöl vor Einw. der Luft geschützt ist. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 272—74. 30/8. [17/6.] Gr.-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt. Abt. f. textiltechnische Prüfungen.)
KEMPE.

Toggenburg, *Über ein abgeändertes Präzisions-Gärungssaccharometer*. (Fig. 20.) Die Vergärung des Zuckers erfolgt im unteren hohlen, mit einer Öffnung versehenen Teil des Stopfens *St*, der mit dem oberen Teil in den Hals des Quecksilbergeäßes eingeschliffen ist und durch eine Metallfeder *F* gesichert wird. Durch eine kleine seitliche Öffnung kann bei geeignetem Drehen des Stopfens Luft von außen in den App. gelangen. Zur Ausführung der Best. gibt man in den hohlen Teil des Stopfens 0,5 cem der zu prüfenden Lsg. und etwas frischen Hefebrei u. setzt den Glasstopfen so in das Quecksilbergeäß, daß noch Außenluft durch die angebrachten Öffnungen in den Gasraum gelangen kann. Eine zu unterst angebrachte Marke gibt die Quecksilberhöhe des Füllmaterials an. Nach dem Einsetzen des Stopfens steigt das Quecksilber bis zum mit 0 bezeichneten Strich. Nun wird durch Drehen des Glasstopfens die Außenluft abgeschlossen u. die Sicherung mit der Feder vorgenommen. Die Vergärung von 0,5 cem 20%ig. Traubenzuckerlsg. erfordert im App. bei 25° etwa 6¼ Stdn. Als Vorteile des neuen Apparates sind hervorzuheben: Vermeidung einer Berührung des Gärungsgemisches mit dem Quecksilber, Dichtung durch Glasschliff, Verwendung von einheitlichem Material und direkte Ätzung der Skala auf dem Instrument. Zu beziehen ist der App. durch NIGGLI & CIE., Zürich III. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 531—33. 20/8.)
KEMPE.

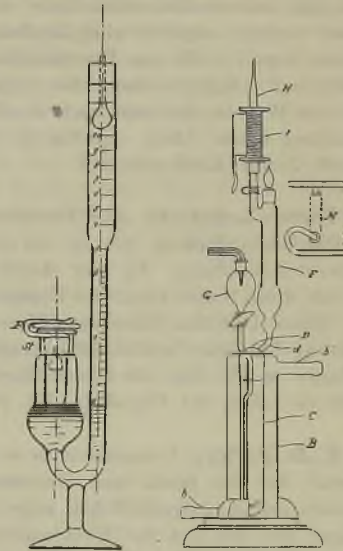


Fig. 20.

Fig. 21.

Otis D. Swett, *Apparat zur Bestimmung von Arsen*. Der in Figur 21 abgebildete App. hat den Vorzug, handlich und leicht transportierbar zu sein. In dem mit den seitlichen Ansätzen *b* u. *b'* versehenen, 4 cm weiten und 14 cm hohen Gefäße *B* befindet sich das innere Gefäß *C* von 18 mm innerem Durchmesser, das unten geschlossen ist, und in dessen oberes, konisch erweitertes Ende der unten offene Glasstopfen *D* eingeschliffen ist. Das Trockenrohr *F* steht durch *d* mit dem Inneren des Stopfens *D* in Verbindung und durch einen Schliff und Klammer mit dem Brennrohr *H* (Durchmesser 6, bzw. 4 mm), das durch die Heizvorrichtung *I* erhitzt wird. Zur Benutzung des App. für die MARSsche Probe bringt man As-freies Zn in *C* u. läßt durch den 5 cem fassenden Trichter *G* die S. einfließen. Das Trockenrohr *F* wird mit CaCl_2 gefüllt. Zur Anwendung der Methoden von GUTZEIT, RITSERT, FLÜCKIGER, LOHMANN füllt man das

Trockenrohr mit Watte und Bleiacetatpapier und ersetzt das Heizrohr durch das gebogene Rohr *M* (Durchmesser 5—7 mm). Das Gefäß *B* dient zur Regulierung der Temp. der Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 962—65. August. Washington, D. C. GEORGE WASHINGTON UNIV.) PINNER.

Paul Funke & Co., *Neues Optikbutyrometer (DRGM)*. Das Butyrometer hat ein zentrisches Lumen; das Skalenrohr ist an der Rückseite abgeflacht. Dadurch wird die runde Fettsäule in der Breite der Flachbutyrometer gesehen u. gestattet ein besseres Ablesen. Auskunft bei PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H., Berlin N 4, Chausseestr. 10. Eine exzentrische Anlage des Lumens verursacht ungleiche Spannung in der Glasröhre und damit leichteres Zerbrechen des Butyrometers (vergl. LOBECK, Pharm. Zentralhalle **51**. 107; C. **1910**. I. 1181). (Milch-Ztg. **39**. 411. 27/8.) RÜHLE.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Über das Volumen von Quecksilbermeniscen*. Bei *gasvolumetrische Messungen* ist das Volumen des Quecksilbermeniscus häufig nicht mehr gegen das Volumen des Gases zu vernachlässigen. Deswegen haben die Vf. die Frage untersucht, ob das Volumen des Meniscus eindeutig durch Rohrweite und Meniscushöhe bestimmt ist. Die sehr sorgfältig ausgeführten Verss., bei denen das Vol. des Meniscus durch die Quecksilberschiebung in einem mit dem Meniscus kommunizierenden Rohr und die Höhe mittels eines Sphärometers bestimmt wurde, ergaben eine Bejahung dieser Frage. Die Ergebnisse werden für Röhren von 14—24 mm Durchmesser und für Meniscushöhen von 1,6—2,6 mm tabellarisch wiedergegeben. Sie zeigen einen kleinen systematischen Gang gegenüber den Werten, die man nach der Formel von LOHNSTEIN (vgl. das folgende Ref.) berechnen kann. (Ann. der Physik [4] **33**. 291—95. 30/8. [16/6.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Theod. Lohnstein, *Zur Berechnung von Quecksilbermeniscen*. Zur Berechnung von Oberflächenformen, wie sie ein Quecksilbermeniscus besitzt, dient eine partielle Differentialgleichung, die nur durch ein Näherungsverf. integriert werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Formel stimmt nicht völlig mit der Erfahrung überein. Diese Differenz kann zwei Ursachen haben. Erstens nämlich ist die zur Berechnung benutzte Capillaritätskonstante des Quecksilbers nicht genau bekannt, und zweitens weicht die die Quecksilberkuppe begrenzende Kante von einer idealen Linie ab. (Ann. der Physik [4] **33**. 296—307. 30/8. [16/6.]) SACKUR.

F. B. Porter, *Genauigkeit beim Nehmen und Vorbereiten gemischter Düngerproben*. An der Hand von Untersuchungsergebnissen, die Vf. in verschiedenen Tabellen zusammengestellt hat, zeigt er, wie die Ergebnisse der Unters. gemischter Dünger von der Art der Probenahme und der Vorbereitung der Proben für die Unters. abhängen. Um etwaige Fehler bei der Probenahme möglichst gering werden zu lassen, empfiehlt Vf. ein Verf. des Mischens und Siebens, das dem von BAILEY (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 163) zum Probenehmen von Kohlen vorgeschlagenen nachgebildet ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 148—53. April. Atlanta, Ga. Swift Fertilizer Works, Chem. Lab.) HELLE.

Fr. Fichter und Naima Sahlbom, *Die Capillaranalyse kolloidaler Lösungen*. Vgl. GOPPELSROEDER, Verh. d. Naturf.-Ges. z. Basel **19**. Nr. 2. 1; C. **1908**. I. 760. Bei der Capillaranalyse werden positive Kolloide im Papierstreifen (meist SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 598) an der Eintauchgrenze gefüllt. (Ferrioxyd, Chromioxyd, Aluminiumoxyd, Zirkondioxyd, Thoriumdioxyd, Cerioxyd, Cuprioxyd, Ruthenioxyd.)

Der Vers. gelingt mit genügend dicken, nicht mit S. gewaschenen Papieren an der Luft, mit dünnen Papieren nur unter Ausschluß der Verdunstung. Im einzelnen verhält sich jede Papiersorte, selbst jede Papierlieferung verschieden. Negative Kolloide steigen ungefällt mit dem Wasser empor (Berlinerblau, Cupriferrocyamid, Uranylferrocyamid, Selen, Gold, Silber, Molybdänblau, Vanadinsäure, Arsentrisulfid, Antimontrisulfid). Die *Fällung positiver Kolloide* tritt in *Capillaren aus Jenaer Glas* bei einem Durchmesser von 0,15 mm und darunter regelmäßig ein u. ist der mikroskopischen Beobachtung zugänglich. Die Fällung ist eine Folge der beim Aufstieg in den Capillaren erzeugten EMK. der Filtration, die dem hydrostatischen Druck, also der Steighöhe direkt proportional ist. Sie erzeugt eine negative Ladung der Capillarenwandung und flockt daher die positiv geladenen Kolloidteilchen aus. Die Fällungsspannung für GRAHAMsche Eisenoxydlsgg. wird bestimmt; die Werte nehmen mit der Konzentration der Lsg. rasch ab. Aus dem kritischen Durchmesser der Glascapillaren berechnet sich die sehr niedrige Spannung von 0,67 Volt, die aber mit den direkt gemessenen und auf obige Verdünnung extrapolierten Werten ungefähr übereinstimmt. Statt die Lsg. im Papier aufsteigen zu lassen, kann man sie mit Papierbrei schütteln.

Die ungenügende Fällung nicht fertig dialysierter Lsgg. positiver Kolloide ist auf den Einfluß der hydrolytisch freigewordenen S. zurückzuführen. Die Säuren wirken einerseits durch Erhöhung der „Fällungsspannung“, wie besondere Verss. zeigen, andererseits durch Peptisation von bereits gefälltem Nd. Verd., mehr oder weniger hydrolysierte Salzlsgg. werden auf dem Capillarstreifen zerlegt in unzersetztes, nach oben wanderndes Salz und kolloidales, unten ausfallendes Hydroxyd. Bei steigender Verdünnung bekommt man immer geringeren Anstieg („Hydrolysentreppen“, wie sie z. B. Rutheniumchloridlsgg. sehr hübsch geben). Die Lsgg. basischer Farbstoffe verhalten sich vollkommen analog. Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich verwenden zur Unters. des Verlaufes der *Dialyse positiver Kolloide*, zur Unters. von *Papieren* und zur Untersuchung des *Hydrolysengrades von Salzlösungen*. (Verh. d. Naturf.-Ges. in Basel 21. 1—24. 2/5. [April.] Basel. Sep. v. Vf.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Bolland, *Die Eintauchmethode krystallinischer chemischer Individuen in der analytischen Praxis*. Vf. berichtet über die Zweckmäßigkeit und allgemeine Anwendbarkeit in analytischer Praxis der Eintauchmethode zur angenäherten *Best. der Brechungsexponenten krystallinischer Individuen*. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 513—16. 15/7. Krakau.)
V. ZAWIDZKI.

Leonardo Martinotti, *Polychromblau und Toluidinblau* (vgl. folgendes Ref.). Der Vf. empfiehlt für histologische Färbezwecke eine alkal. Lsg. von *Toluidinblau*, die man erhält, indem man die wss. Lsg. dieses Farbstoffs (1 g) mit Lithiumcarbonat (0,5 g) versetzt. Diese Farblsg. kann in fast allen Fällen angewandt werden, in denen man sonst Polychromblau wählt. Eine derartige alkal. Lsg. (1%), in der Kälte mit einer 1%ig. Eosinlsg. versetzt und 24 Stdn. sich überlassen, gibt einen Nd.; die methylalkoh. Lsg. des getrockneten Nd. kann nach der Färbemethode von MAY-GRÜNWARD oder JENNER gebraucht werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 24—29. 30/6. 1910. [Oktober 1909.] Bologna. Histolog. Inst. d. Univ.)
BUGGE.

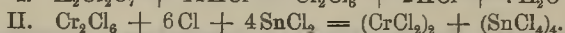
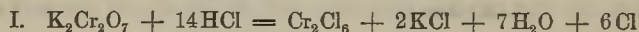
Leonardo Martinotti, *Die Färbung mit Hämatein* (vgl. vorst. Ref.). Vorschriften zur Darst. von histologischen Farbstofflsgg. mit *Hämatoxylin* und *Hämatein*, sowie Angaben über Technik und Resultate der Färbung mit diesen Lsgg. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 30—33. 30/6. 1910. [Oktober 1909.] Bologna. Histolog. Inst. d. Univ.)
BUGGE.

Sándor Bálint, *Botanisch-mikrotechnische Notizen*. Angabe von Färbungsmethoden, die sich zum *Plasmodesmennachweis* in mit 2%ig. wss. Formalin konserviertem Material bewährt haben, und eines Einschlußmediums, das an Stelle von Glycerin und Glyceringelatine benutzt werden soll und bessere Lichtbrechungsverhältnisse aufweist. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 243—47. 30/8. [14/4.] Budapest. Photo-Biolog. Sektion d. Kgl. Ungar. Ampelolog. Zentralanstalt.) KEMPE.

F. W. Schmidt, *Die Aufhebung der Formalinhärtung anatomischer und histologischer Präparate und eine darauf basierende neue Methode der differenzierenden Silberfärbung*. Zum Enthärten der Präparate wird eine Lsg. von AgNO_3 1 : 100 oder Citronensäure 1 : 10 verwendet. Die sukzessive Enthärtung durch Citronensäure und danach mit Silbernitrat ergibt eine differenzierte Färbung der Präparate. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 214—18. 30/8. [18/5.]) KEMPE.

L. Neumayer, *Die Verwendung von Celluloid in der mikroskopischen Technik*. Statt der von M. HEIDENHAIN benutzten Glimmerplatten zur Massenfärbung von Schnitten, verwendet Vf. Celluloidplatten. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 234 bis 238. 30/8. [21/5.] München.) KEMPE.

Fernand Repiton, *Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in freier Form oder in Form von Sulfaten*. Allgemeine Methode. Prinzip. Man fixiert die Schwefelsäure durch überschüssiges BaCl_2 und bestimmt den Überschuß desselben mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in stark ammoniakal. Lsg. Die ammoniakal. Lsg. (1 : 2) enthält eine Lsg. von CaCl_2 , welche CO_2 als CaCO_3 binden soll; auch das anzuwendende dest. W. enthält CaCl_2 . Man bringt die Lsg. des Sulfats oder der freien Schwefelsäure nach Zusatz von HCl zum Kochen, gibt zur h. Fl. eine bekannte Menge (A) von $\frac{1}{4}$ -n. BaCl_2 -Lsg., die genau äquivalent ist — Volumen zu Volumen — einer äquivalenten Lsg. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kocht neuerdings 5 Min., gießt in einen Kolben mit 150 ccm-Marke einen großen Überschuß von NH_3 (1 : 2) mit CaCl_2 und fügt dann eine genügende Menge B von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu, um die zuerst eingeführte Menge BaCl_2 (A) Volumen zu Volumen abzusättigen; man schüttelt, erhitzt, verschließt hermetisch und läßt erkalten. Wenn die Temp. des Wasserbades gleich der (zu notierenden) Anfangstemp. ist, füllt man bis zur Marke 150 auf, filtriert und mißt 50 ccm des Filtrates ab. Darin titriert man das überschüssige $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit HCl und SnCl_2 zurück nach:



Als Indicator verwendet man in der stark salzsauren Lsg. eine konstante Menge Mercurichlorid (0,1 HgCl_2), welches zu Kalomel reduziert wird. Zuerst titriert man die Lsg. des SnCl_2 blind, um zu sehen, welche Konstante einzuführen ist, um eine sehr leichte Trübung zu bewirken, und zwar mit dem gleichen Volumen Lsg. und W. und unter Zusatz von Marmorstücken, da das sich entwickelnde CO_2 jede Oxydationswrkg. auf SnCl_2 verhindert. Die Konstante (einige Tropfen) sei n ccm. Die Lsg. des SnCl_2 ist jedesmal auf eine bekannte Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einzustellen. Unter dem Einfluß des SnCl_2 färbt sich die gelbe Fl. dunkelgrün, hellgrün, blaugrün, dann beginnt man die Trübung von Kalomel wahrzunehmen. Hätte man z. B. 5 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und N ccm SnCl_2 gebraucht, so wäre der Titer der SnCl_2 -Lsg. zu berechnen aus: $\frac{5 \text{ ccm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{(N-n) \text{ ccm}} = X \text{ ccm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Während der Einstellung der SnCl_2 -Lsg. filtriert man die Versuchsprobe. Man bringt sie in einen ähnlichen Kolben, von gleichem Volumen, gleiche Menge HgCl_2 , Marmor etc. wie für die

Titerstellung, gießt in kleinen Portionen die SnCl_2 -Lsg. zu und schüttelt. Hätte man y cem SnCl_2 -Lsg. gebraucht für 50 cem Filtrat, also $3y$ für das Gesamtvolumen, so wäre:

$$3y \times \frac{5 \text{ cem } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{(N-n) \text{ cem}} = b \text{ cem } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7; \quad B - b = M,$$

und da A und B gleich sind (Volumen zu Volumen), so wäre $A - M$ cem S^\ominus cem BaCl_2 , welche in BaSO_4 umgewandelt wurden. Da $\text{BaCl}_2 = \frac{1}{4}n$ ist, so erhält man leicht den Wert an H_2SO_4 , S oder SO_3 .

Die Methode ist sehr rasch u. genau, es wird stets unter den genau gleichen Bedingungen (Volumen, Temp., Konstante für HgCl_2 , Korrektion) gearbeitet u. allgemein anwendbar, selbst bei gefärbten Sulfaten. Bei Anwendung von überschüssiger HCl ist die Reduktion von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ absolut ohne Wärmezufuhr. (Moniteur scient. [4] 24. I. 382—84. Juni.)
BLOCH.

F. B. Carpenter, *Die Bestimmung von Phosphorsäure nach dem offiziellen volumetrischen Verfahren*. Nach des Vfs. Erfahrungen ist das offizielle volumetrische Verf. zur Best. von Phosphorsäure nicht unter allen Bedingungen ganz zuverlässig; es sollte daher nur zur Anwendung kommen, wenn gleichzeitig Kontrollbest. mit Normalmustern ausgeführt werden, nach denen jeder Untersucher die zur Erlangung richtiger Ergebnisse erforderlichen Versuchsbedingungen feststellen kann. Daß das Verf. für bestimmte Zwecke brauchbar ist, durfte nicht dazu führen, es zum offiziellen zu machen, zumal wenn man bedenkt, was von dem Ausfall der danach gemachten Bestst. abhängt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 157—58. April.)

HELLE.

C. F. Hagedorn, *Einheitliche Untersuchungsmethoden für Phosphatgesteine*. Eine im Jahre 1908 von der National Fertilizer Association eingesetzte Kommission hat sowohl in diesem, als auch im verflossenen Jahre Muster natürlicher Phosphate an ungefähr 50 Chemiker verschickt mit der Aufforderung, darin Feuchtigkeit, Phosphorsäure, Eisen- und Aluminiumoxyd nach den in den einzelnen Laboratorien üblichen Methoden zu bestimmen und über die Ergebnisse zu berichten. Auf Grund der bisher eingegangenen Berichte ist es jedoch noch nicht zur Aufstellung von Vorschriften für allgemein zu empfehlende Untersuchungsmethoden gekommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 158—59. April.)

HELLE.

William C. Ferguson, *Die Bestimmung von Kupfer in Blasen- und Gar-kupfer*. Vf. empfiehlt die im Laboratorium der NICHOLS COPPER Co. ausgearbeitete Methode der Kupferbest., die sich als recht genau bewährt hat, zu allgemeiner Anwendung. Allerdings muß man, um genaue Ergebnisse zu erzielen, sowohl bei der Probenahme und der Vorbereitung der Probe, als auch beim Abmessen der zur Analyse gelangenden Kupferlsg. besondere Sorgfalt walten lassen; Vf. läßt sich darüber des Näheren aus und beschreibt auch eine automatische Meßpipette mit Wasserkühlung, mit der die zur Analyse nötige Menge Cu -Lsg. entnommen wird. — 80 g der sorgfältig genommenen Probe (Bohrspäne) übergießt man in einem 2 l-Kolben mit einem k. Gemisch aus 80 cem H_2SO_4 (D. 1,84), 200 cem HNO_3 (D. 1,42) u. 500 cem W.; zur Ausfällung etwa vorhandenen Silbers wird etwas überschüssige n. NaCl -Lsg. zugegeben (größerer Überschuß ist jedoch zu vermeiden). Nach Aufsetzen eines Kühlers erhitzt man die Fl. langsam zum Sieden und erhält darin 1 Stde. lang; nach dem Abkühlen ($\frac{1}{2}$ Stde.) wird unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln zur Marke aufgefüllt, dann durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Mittels der erwähnten automatischen Pipette werden nun 50 cem der Lsg., entsprechend 2 g Kupfer, in ein zur Elektrolyse dienendes zylinderförmiges Gefäß von

180 ccm Inhalt gegeben, darin mit 5 ccm gesättigter NH_4NO_3 -Lsg. versetzt und alsdann auf 125 ccm aufgefüllt. Man elektrolysiert nun mit einem Platindraht als Anode und mit einem Zylinder von Platin-Iridiumblech als Kathode bei einer Stromstärke von 0,33 Amp. pro qm; nach 20-stdg. Elektrolyse wäscht man die Kathode erst mit W., dann mit A. ab, trocknet sie schnell über der Flamme eines Bunsenbrenners und wägt.

Zur Best. des Cu im Garkupfer werden 5 g Bohrspäne in einem Gemisch von 10,5 ccm HNO_3 , 4,5 ccm H_2SO_4 und 35 ccm W. in einem (im Original abgebildeten) eigenartig gestalteten Gefäße auf der heißen Platte des Dampfapp. gel., die Lsg. wird auf 200 ccm verd., mit 5 g NH_4NO_3 versetzt u. etwa 22 Stdn. lang bei einer Stromstärke von 0,47 Amp. pro qm elektrolysiert; als Kathode dient ein Platinzylinder von 25 Quadrat Zoll Oberfläche, als Anode eine Spirale von Platindraht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 187—95. Mai. [18/3.]) HELLE.

R. C. Benner, *Eine Schnellmethode zur elektrolytischen Bestimmung von Kupfer in Kupfererzen.* 0,5—1,0 g des Erzes, das keine die nachfolgende Elektrolyse beeinflussenden Elemente enthalten darf, werden in HNO_3 oder Königswasser gel.; in letzterem Falle oder bei Ggw. von Pb wird der Lsg konz. H_2SO_4 zugesetzt u. bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht, der Rest der S. wird mit NH_3 neutralisiert, und alsdann gibt man 3 ccm HNO_3 dazu. Ist kein H_2SO_4 -Zusatz nötig gewesen, so dampft man die Lsg. sogleich bis auf 3 ccm ein. In beiden Fällen verd. man nunmehr auf 75 ccm u. elektrolysiert die nicht filtrierte Lsg. (Filtration ist nur nötig, wenn sich der Nd. nicht absetzen will) mittels eines Stromes von 8—10 Amp. und 3—4 Volt unter Verwendung einer Platinnetzkatode. Ist der Kupfernd. schwarz oder dunkel gefärbt, so wird er in HNO_3 gel. und nochmals niedergeschlagen.

Kupferschlacken behandelt man wegen ihres Gehaltes an SiO_2 zuerst mit HNO_3 , dann mit HF und H_2SO_4 ; die Lsg. wird nach dem Abrauchen der H_2SO_4 wie die Erzlsg. behandelt. Störende Metalle, wie As, Sb, Pb und Bi, müssen vor der Elektrolyse entfernt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 195—96. Mai. [8/3.] Tucson, Univ. of Arizona.) HELLE.

I. Majewski, *Über die Kupferbestimmung in Pyriten.* Vf. bespricht die bei Pyritanalysen angewandte Methode von FRESSENIUS zur Best. des Kupfergehaltes u. schlägt vor, auf Grund zahlreicher Erfahrungen, die zeitraubende Vorbehandlung der Proben mit Salz- und Salpetersäure durch die einfachere Schmelzung derselben mit Kaliumpyrosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, im Verhältnis 1 : 6 zu ersetzen. Es wird dadurch sehr viel an Zeit gespart. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 597—601. 15/7. Lowicz. Fabriks-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Maurice Nicloux, *Über eine Methode zur völligen Absorption von Chloroformdämpfen aus Luft und nachherige Bestimmung des Chloroforms.* Bei den früher (S. 332. 678) mitgeteilten Respirationsverss. wurde folgende Best. von Chloroform angewendet. Die aspirierte Chlf.-haltige Luft passiert durch eine Waschflasche u. tritt von unten in eine 1 m lange, 30 mm weite, mit 3—5 mm großen Glaskugeln gefüllte Glasröhre, in die von oben A. (200—300 ccm pro Stde.) fließt. In dem abfließenden A. finden sich 97% des aspirierten Chlf., das mit h., alkoh. KOH zers. und nach MOHR titriert wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 561—67. 20/6. [3/5.]) GUGGENHEIM.

Jean Bertheaume, *Chlorplatinate und Perjodide des Di- und Trimethylamins.* — Kritik ihrer Verwendung zur Trennung dieser Basen. (Kurzes Ref. nach C. r.

d. l'Acad. des sciences S. 110.) Nachzutragen ist folgendes. Bei 20° lösen 100 g 80%ig. A. 0,700 g Dimethylamin- und 0,491 g Trimethylaminchlorplatinat. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 117—22. 1/8.)
DÜSTERBEHN.

G. Fendler und W. Stüber, *Zur chemischen Wertbestimmung apparatloser Formaldehydesinfektionsverfahren, insbesondere des Autanverfahrens. Zur Best. des aus Autan sich entwickelnden Formaldehyds* benutzen Vff. einen Glasballon von ca. 75 l Inhalt mit möglichst weiter Öffnung (sog. Säureballon). Als Verschluss dient ein Gummistopfen, durch dessen enge Bohrung ein langer Draht geführt ist, welcher an seinem unteren Ende einen aus Hartgummi bestehenden Träger für das Formaldehydentwicklungsgefäß besitzt. Dieses letztere ist ein zylindrischer, dünnwandiger, daher leichter Glasbecher mit einem ungefähren Fassungsvermögen von 110 ccm. In den Becher wird das abgewogene, gut gemischte Autangemisch in einer Menge von 5 g gebracht und darauf wieder im Verhältnis mit der für die jeweilige Autanpackung vorgeschriebenen Wassermenge beschickt. Die Apparatur wird sofort in den Ballon gebracht, mit dem Gummistopfen fest verschlossen; vorher wird der Ballon mit 3 l W. versehen. Man überläßt das Ganze nach eingetretener Rk. 3 Stdn. sich selbst, zieht dann den Draht so weit heraus, daß der Becher sich dicht unter dem Stopfen befindet, und schwenkt nun den Ballon kurze Zeit um seine Vertikalachse, um etwa noch nicht vom W. absorbierte Formaldehyddämpfe zu l. Man schüttelt dann den Inhalt des Ballons tüchtig durch, nachdem man vorher den Stopfen mit Becher durch einen nicht durchbohrten Stopfen ersetzt hatte, und bestimmt den Gehalt der im Ballon enthaltenen Formaldehydsg. nach der Jodmethode. Die entwickelte Wassermenge läßt sich aus dem Gewichtsverlust des Bechers mit Inhalt vor und nach der Entw. des Formaldehyds erfahren.

Vff. erwähnen die Vorverss. durch die sie zu der geschilderten Methode gelangt sind, und erörtern die Frage, ob bei der Wertbestimmung des Autanverf. die direkte oder indirekte Methode vorzuziehen ist. Sie stellen fest, daß die von AUERBACH und PLÜDDEMANN (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 195; C. 1909. I. 689. 1043), wie von KALÄHNE u. STRUNK (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 63. 378; C. 1910. I. 293) gegen das direkte Verf. der Wertbest. des Autans gemachten Einwände nicht stichhaltig und die indirekten Verf. nicht nur außerordentlich umständlich sind, sondern auch eine Anzahl schwer oder gar nicht zu vermeidender Fehlerquellen in sich schließen. Insbesondere werden derartige Fehlerquellen bei dem Verf. von AUERBACH und PLÜDDEMANN nachgewiesen.

Bei dem von Vff. ausgearbeiteten Verf. ist die Art des Entwicklungsgefäßes sowohl im Kleinvers., als auch beim Vers. im Großen von Einfluß auf die Menge des verdampften Formaldehyds und W. Wählt man für den Vers. mit 5 g Autan geeignete Entwicklungsgefäße, so wird die gleiche Wärmekonzentration erreicht, wie bei den Verss. mit ganzen Autanpackungen. Die von einigen Autoren gegen das direkte Verf. der Autanwertbest. gemachten theoretischen Einwände sind daher hinfällig.

Es wurde eine Anzahl von Autanpackungen hinsichtlich ihrer Zus. und der von ihnen entwickelten Mengen von Formaldehyd und Wasserdampf nach dem Verf. der Vff. untersucht. Die Formaldehydausbeute betrug bei den verschiedenen Packungen 1,98—2,8 g, die Ausbeute an Wasserdampf 13,5—17,3 g pro cbm Raum. Für die Wertbest. hat sich, sowohl was seine leichte Ausführbarkeit, als auch die Ergebnisse anbetrifft, dieses Verf. durchaus bewährt. Insbesondere lieferte es bei Kontrollverss. stets praktisch übereinstimmende Werte im Gegensatz zu der LOCKEMANN-CRONERSchen Methode (Desinfektion 2. 595—670. 724; C. 1909. II. 1581; 1910. I. 59. 203), welche nach den eigenen Verss. dieser Autoren Abweichungen

von über 50% in der Formaldehydausbeute ergab. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 66. 177—214. 27/7. Berlin. Städt. Unters.-Amt für hygien. u. gewerbl. Zwecke.) PROSKAUER.

Amatore de Giacomo, Eine mikrochemische Methode zur Erkennung des Guanins in den Geweben. Es wird die Rk. von BURIAN benutzt. Die Schnitte werden mit einer frisch aus Sulfanilsäure, NaNO_2 und Schwefelsäure (im Original steht Sulphosäure) hergestellten Diazobenzolsulfosäurelsg. behandelt. Nach Entfernen des überschüssigen Reagens und Zugabe von Natronlauge macht sich die Anwesenheit von Purinkörpern durch eine gelbrote Färbung bemerkbar, während das übrige Gewebe nur eine blaßgelbe Farbe hat. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 257—59. 30/8. [4/6.] Neapel. Inst. f. allgem. Pathologie d. Kgl. Univ.) KEMPE.

L. Lematte, Physikalische Analyse der Peptone. Neues Kryoskop. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad des sciences, s. C. 1909. I. 1270 [LEMATTE u. SAVÈS].) Nachzutragen ist die Beschreibung des neuen *Kryoskops* (Fig. 22). Das Kryoskop besteht aus dem Verdunstungsapp. *E*, dem Äthervorratsgefäß *I*, welches 50—60 ccm Ä. faßt, dem schichtweise mit Watte und P_2O_5 gefüllten Trockenzylinder *J*, der Aufhängevorrichtung des Thermometers mit Gegengewicht *MNR* u. der Wasserstrahlpumpe *T*. Der Verdunstungsapp. *E* besteht aus einem dünnwandigen Reagensrohr *A*, welches sich in einem Kupferrohr *B* befindet; der Zwischenraum von etwa 2 mm zwischen den beiden Röhren ist mit Ä. ausgefüllt. Die kupferne Röhre *B* steckt in einer gestrickten, baumwollenen Hülle *G*, welche dazu dient, dem Ä., der durch die durchlöchernte Röhre *H* auf sie gelangt, eine große Verdampfungsoberfläche zu bieten. Das Ganze ist von einem gläsernen Mantel *E* umgeben, der oben durch eine Metallarmierung *F* geschlossen ist. Am unteren Ende steht dieser Mantel *E* durch die gebogene Röhre *C* mit dem Trockenzylinder *J* in Verbindung. Die Seitenstutze *T* führt zur Pumpe. — Man nimmt das Reagensrohr *A* heraus, beschickt es mit so viel der betreffenden Fl., daß die Thermometerkugel in derselben völlig untertaucht, bringt es an seinen Platz zurück, setzt den aus Nickeldraht bestehenden Rührer *D* ein, hängt das Thermometer auf und schraubt es bei *N* fest. Man öffnet jetzt den Hahn *O* und läßt Äther auf die Baumwollhülle fließen; sobald ein Überschuß von Ä. in *C* sich zeigt, läßt man die Pumpe laufen, wodurch der Ä. rasch verdampft und zusammen mit dem bei *Q* eintretenden Luftstrom vom *W.* der Pumpe fortgeführt wird. Sobald der überschüssige Ä. in *G* verdampft ist, läßt man neuen Ä. aus *I* nachfließen und wiederholt dies nach Bedarf. Man liest schließlich das Thermometer mit Hilfe der beweglichen Lupe *K* ab. — Das neue Kryoskop ermöglicht die Ausführung der Best. in 8—10 Minuten, verbraucht für jede Best. nur 20—30 ccm Ä., ist, da die Ätherdämpfe nicht ins Freie gelangen, nicht feuergefährlich und erlaubt die Ausführung einer ganzen Reihe von Bestst.

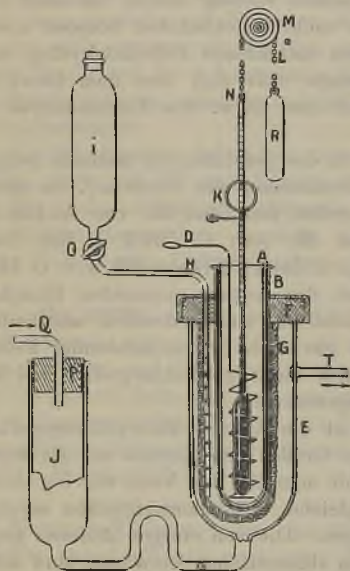


Fig. 22.

hintereinander, da jedesmal nur das Thermometer entfernt und das Reagensrohr A neu beschickt zu werden braucht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 328—37. Juni.)

DÜSTERBEHN.

A. Goldsobel und E. Sonnenberg, *Über die sogenannte Nylandersche Probe auf Traubenzucker*. Vf. hatten die von BÖTTGER entdeckte (1867) u. von NYLANDER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 8. 175; C. 84. 330) modifizierte qualitative Rk. auf Traubenzucker (Schwärzung basischer Wismutsalze in Ggw. von Alkalien) näher studiert und geben folgende Vorschrift zu ihrer Ausführung: Je 20 cem der zu prüfenden und der mit 10 Tln. W. verdünnten Fl. werden im ERLÉNMEYERSCHEN Kolben mit je 2 cem des NYLANDERSCHEN Wismutreagens (mit 8% oder zweckmäßiger 12,5% NaOH) versetzt, die Kolben mit Rückflußkühler verbunden, und die Mischungen 10 Min. lang auf einem Sandbade erhitzt. Hierauf werden die Ndd. heiß filtriert, mehrmals mit W. durchgewaschen und auf geringste Schwärzung geprüft. Der Kontrollversuch mit verd. ursprünglicher Lsg. ist notwendig, da die betreffende Rk. bereits bei einem Zuckergehalt von 5% versagt. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 571—84. 15/7. Warschau-Lodz. Privatlab.) v. ZAWIDZKI.

K. E. Skärblom, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz und des Markgehaltes der Rüben*. Vf. befürwortet die allgemeine Einführung der Trockensubstanz- und Markbest. Als bequemes Verf. für die erstere ist die Trocknung der auf einer Nickelschale ausgebreiteten Rübenbreiprobe im Vakuumofen zu empfehlen. Das Prinzip für die Best. des Rübenmarkes ergibt sich aus der vorgeschlagenen Definition, nach welcher als Mark diejenigen Bestandteile der Rübe zu bezeichnen sind, die beim Auswaschen der Probe mit möglichst wenig, höchstens 90° w. W. bis zum Aufhören der Zuckerrk. im Filtrat ungel. bleiben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 931—51. September. Schladen.) FRANZ.

H. Quantin, *Prüfung von Handelshonig auf Invertzucker*. Die Anwesenheit von Furfurol in einem h. hergestellten Honig ist kein Beweis für einen Zusatz von Invertzucker, da bei der üblichen Art des Erhitzens auch in reinem Honig Furfurol entsteht. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 299—301. 15/8. Havre.) FRANZ.

F. Filsinger und W. Bötticher, *Über die Bestimmung des Schalengehalts im Kakao*. Das Verf. von GOSKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußm. 19. 154; C. 1910. I. 1186) ist zur quantitativen Schalenbest. im Kakaopulver nicht geeignet; auch die Annahme GOSKES, daß 6% Schalengehalt als natürliches, nicht zu vermeidendes V. angesehen werden müßten, trifft nicht zu. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 311—12. 30/8. [29/7.] Dresden.) RÜHLE.

Otto Hübner, *Der Fettgehalt der Kakaopulver*. Es wird unter Aufnahme eines Vorschlages von MATTHES (Schokoladen- u. Zuckerwarenindustrie 1907. II. Nr. 37) vorgeschlagen, 3 Kakaotypen aufzustellen: fettreichen mit mehr als 30% Fett, schwach entölt mit 20—30% und schärfer entölt mit weniger als 20% und ganz allgemein die Kennzeichnung des Fettgehalts, mit einer Fehlergrenze von $\pm 1\frac{1}{2}\%$, zu verlangen (vgl. TSCHAPLOWITZ, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußm. 19. 207; C. 1910. I. 1295). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 313—15. 30/8. [31/7.] Charlottenburg.) RÜHLE.

Albert Florence, *Klinisches Reagens für Urobilin, Urobilinogen und Blut*. Zu 2—3 cem Harn wird das Doppelte des aus 50 g Pyridin, 50 g Chlf., 50 g A. und 7,5 g Zn-Acetat hergestellten Reagenses gegeben. Grüne Fluoreszenz deutet auf die Anwesenheit von Urobilin, allmähliche Fluoreszenz auf Urobilinogen, grünliche

Färbung mit nachfolgender Fluorescenz auf *Biliverdin*, Rotfärbung auf *Blut*. Die gefärbten Lsgg. geben Bandenspektren von großer Reinheit. Die Farbintensität der Lsg. läßt approximativ auf die Pigmentmenge schließen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 160. 16/8. Lyon.)
GUGGENHEIM.

Alexander Palladin, *Über eine einfache quantitative Trypsinbestimmung und das Fermentgesetz des Trypsins*. Die von Vf. benutzte von GRÜTZNER angegebene Methode beruht darauf, daß das mit Spritblau bläulich gefärbte Fibrin bei der Lsg. von äußerst geringen Fibrinmengen die Fl. blau färbt. Aus der mehr oder weniger starken Färbung läßt sich die Schnelligkeit der Verdauung u. demgemäß der relative Fermentgehalt der Lsgg. schnell und sicher bestimmen. Die Methode wird von keiner anderen quantitativen übertroffen. Das sog. Fermentgesetz des Trypsins lautet genau so wie das von GRÜTZNER festgestellte des Pepsins. Handelt es sich nämlich um die Verdauung von festem Eiweiß (oder Leim) und sorgt man dafür, daß möglichst alle Störungen und Hemmungen vermieden werden u. stets eine gleichgroße Fläche Eiweiß dem Ferment dargeboten wird, so sind die verdauten Eiweißmengen proportional der Kubikwurzel aus dem Quadrat der Fermentmengen. Verdaut man wie gewöhnlich, indem man das zerkleinerte Eiweiß einfach in die Verdauungslsg. bringt, oder nach Mett, so gilt ziemlich genau das SCHÜTZ-BORISSOWSche Quadratwurzelgesetz; in diesen Fällen bewirken nämlich Hemmungen, Verkleinerung der zu verdauenden Eiweißoberfläche u. a., daß in einer bestimmten Zeit weniger verdaut wird, als nach dem GRÜTZNERSchen Gesetz verdaut werden sollte. Ist dagegen das zu verdauende Eiweiß gelöst, so zeigt sich bei den angewandten Versuchsbedingungen eine direkte Proportionalität zwischen den Fermentmengen u. den von ihnen gelösten Eiweißmengen. Die n-fache Menge Ferment arbeitet n-mal so schnell wie die einfache. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 137. 337—64. 6/9. Tübingen. Phys. Inst. d. Univ.)
RONA.

Frehse, *Färbung der Öle durch Auramin*. Auf folgende Weise weist Vf. das Auramin nach: Zu 1 cem des verdächtigen Öles fügt man 20 cem alkoh. NaOH (80 g im l) und etwas Zinkstaub, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler kochen, schüttelt nach dem Erkalten mit 20 cem Bzn., gibt 50 cem W. zu, trennt die Benzinschicht und verdampft das Bzn. Der Rückstand wird mit Eg. aufgenommen u. gibt eine schön blaue Färbung. Ist die Menge des Auramins gering, so behandelt man eine größere Menge Öl mit konz. A. und verfährt mit dieser alkoh. Lsg. wie angegeben. (Ann. des Falsifications 3. 293—94. Juli. Lyon.)
HEIDUSCHKA.

Doemens, *Über die Bieruntersuchung nach Balling*. Vf. prüft die von BALLING für die *Bieranalyse* gegebenen Zahlen und Vorschriften theoretisch u. experimentell nach und findet, daß sie ungenaue Werte ergeben. Der Kohlensäuregehalt des Bieres bewirkt eine nicht zu vernachlässigende Erhöhung der D. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 417—19. 27/8. 428—30. 3/9.)
PINNER.

Albert Florence, *Bestimmung der hämaphischen Pigmente*. Zur Best. der hämaphischen Pigmente des Harns wird dieser mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt und mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens Aceton extrahiert. Das Acetonextrakt wird mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gewaschen, mit gepulvertem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entwässert und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand enthält nur eine geringe Menge wirkliches Urobilin (l. in Chlf.). Die Hauptmenge bildet ein rotes Pigment, ll. in W. und A., unl. in Ä., Chlf., CS_2 , Bzl., ohne Bandenspektrum und ohne fluorescierender Rk. mit Zn-Salzen. — Vf. hält es für unrichtig, die Fluorescenzk. des Urobilins als Indicator für das Vork. der hämaphischen Pigmente zu betrachten, denn Urobilin

kommt in vielen pathologischen Harnen vor, denen die anderen hämaphetischen Pigmente fehlen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 161—63. 16/8. Lyon.) GUGGENHEIM.

Léon Debourdeaux, *Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten*. (Vgl. F. PANCIER, S. 691.) Vf. weist darauf hin, daß etwa 10% des im Opium enthaltenen Morphins in W. und A. unl. sind und erst durch Zusatz von gelöschem Kalk freigemacht werden. Vf. fordert daher, daß zur Best. des Morphingehaltes im Opium verschiedene Verff. gewählt werden, je nachdem ob ein Präparat vorliegt, welches Opium als solches oder einen wss. oder alkoh. Auszug von Opium enthält. Im ersteren Falle ist das Opium mit W. unter Zusatz von gelöschem Kalk, im letzteren Falle mit reinem W. zu extrahieren. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 382—85. Juli. Analyt. Lab. von Poulenc frères.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbart, *Über die Sydenhamsche Opiumtinktur*. (Vgl. F. PANCIER, S. 691.) Vf. zeigt, daß die Differenz in dem Morphingehalt dieser Tinktur und des zur Herst. derselben benutzten Opiums darauf zurückzuführen ist, daß 100 g des 30%ig. A. dem Opium u. Safran etwa 8,8 g l. Substanz entzogen haben. 100 g SYDENHAMscher Opiumtinktur bestehen also unter Hinzurechnung der äth. Öle aus rund 91 g 30%ig. A. und 9 g l. Substanz. Um den vorgeschriebenen Morphingehalt von 1% zu erhalten, braucht man nur die Opiummenge um 7—8% zu erhöhen, was einem Zusatz von Morphinchlorhydrat vorzuziehen ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 105—9. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Luigi Ermanno Cavazza, *Gerbstoffe und Farben. Mikrochemische Untersuchungen*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 59; C. 1909. II. 1386.) Für die Unters. der *Farbstoffe* in Blättern, Blüten und Früchten der Pflanzen ist eine genaue mikrochemische Unterscheidung der *Gerbstoffe* von Wichtigkeit, da sich von diesen eine große Anzahl von Pflanzenfarbstoffen ableiten. Der Vf. gibt eine Klassifizierung der Pflanzenfarbstoffe und eine systematische Übersicht der Farbrkk., welche die Gerbstoffe mit anorganischen Reagenzien (FeCl_3 , NH_4VO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc.) geben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 34—40. 30/6. 1910. [Oktober 1909—März 1910.] Alba.) BUGGE.

Technische Chemie.

Deeleman, *Die Trinkwassersterilisation mittels ultravioletter Strahlen und ein neuer fahrbarer Trinkwasserbereiter für den Feldgebrauch*. Zur Erzeugung der ultravioletten Strahlen bedient sich Vf. der Quecksilberlampe der Quarzlampengesellschaft in Hanau. Das durch die glühende Metaldampfsäule zwischen den zwei Quecksilberelektroden der Lampe erzeugte Licht wird von einem nur wenige cm langen Quarzrohr von H-Form, dem sogen. „Brenner“, gebildet. Der Brenner neuester Konstruktion (Unterwasserbrenner) befindet sich in einem beständig von der Fl. durchströmten Glasgefäß. Um W. und andere lichtdurchlässige Fll. in unmittelbarer Berührung des Brenners zu behandeln, ist das Leuchtrohr, in dem der Lichtbogen zwischen den Quecksilberpolen übergeht, mit einem zweiten Quarzmantel umgeben, damit der Lichtbogen und das ihn umschließende Leuchtrohr die erforderliche hohe Strahlungstemp. behält. Die Quarzlampengesellschaft bringt gegenwärtig zur Sterilisation von Fll. ein Modell mit 110 Volt und mit etwa 6 cm Länge des Lichtbogens, u. ein zweites Modell mit 220 Volt u. etwa 13 cm Lichtbogen in den Handel. Die Brenner funktionieren nur bei Gleichstrom. Zwischen Lampe u. Netzspannung wird ein Spezial-Vorschalte-Widerstand eingeschoben, der

den beim Zünden erfolgenden momentanen Kurzschluß auffängt und die kurz nach dem Einschalten auftretende höhere Stromstärke automatisch reguliert. Die Menge der Strahlen nimmt mit der Stromstärke zu. Die Lebensdauer der Quarzlampe ist theoretisch unbegrenzt. NOGIER und BILLON-DAGUERRE haben Modifikationen dieser Lampen hergestellt; der letztere setzt an Stelle der Quecksilberlampe CROOKESche oder GEISSLERSche Röhren mit CO- oder CS₂-Füllung, deren chemische Wrkgg. 25-mal stärker, als die der Hg-Lampen sind. Die Strahlen sind von außerordentlich kurzer Wellenlänge und haben eine so starke baktericide Wrkgg., daß sie zur augenblicklichen Sterilisierung von Fl. benutzt werden können. Es werden mit der BILLON-DAGUERRESchen Lampe dieselben Wirkungen mit ganz erheblich niedrigerem Elektrizitätsverbrauch (5 Ampère und 5–6 Volt) erzielt.

Vf. beschreibt den von ihm konstruierten Trinkwasserbereiter näher. (Deutsche militärärztl. Ztschr. **39**. 409–21. 5/6.) PROSKAUER.

Th. Meyer, *Der Kraftverbrauch beim Säureheben*. Das Heben von Schwefelsäure etc. mit Preßluft ist äußerst unökonomisch. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit einer mehrstufigen, mit Elektromotor gekuppelten Turbinenpumpe. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1556–59. 19/8. [26/5.] Offenbach. Vortrag auf der Hauptversammlung des Ver. Deutscher Chem., Würzburg.) HÖHN.

John W. Cobb, *Die Synthese von Glasurmasse, Glas oder anderen komplexen Silicaten*. V. Teil. Die Gemische aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure zu je drei Bestandteilen. Die Verss. wurden wie früher (Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 399; C. **1910**. I. 2142) angegeben ausgeführt. Die Rk. zwischen Na₂CO₃ + CaCO₃ + Al₂O₃ verlief im allgemeinen entsprechend der zwischen Na₂CO₃ + Al₂O₃ und CaCO₃ + Al₂O₃ eintretenden; das Reaktionsprod. entsprach in seinen Eigenschaften den aus den angegebenen Gemischen zweier Oxyde erhaltenen Prodd. Das Gemisch Na₂CO₃ + CaCO₃ + 10SiO₂ gab dagegen ein Reaktionsprod. mit allen Eigenschaften von Glasur- oder Glasmasse, also Nichtflüchtigkeit und Schmelzbarkeit in der Hitze und Widerstandsfähigkeit gegen SS. in der Kälte. Der Eintritt von CaCO₃ in das Gemisch aus Na₂CO₃ + 10SiO₂ verhindert demnach die B. des l. Silicats Na₂O·4SiO₂, ebenso wie der Eintritt von SiO₂ in Na₂CO₃ + CaCO₃ die Angreifbarkeit durch SS. und das Verflüchtigen von Soda aufhebt. Ein Gemisch Na₂SO₄ + CaSO₄ + 10SiO₂ entwickelte bereits bei 930–950° Schwefelsäuredämpfe, also bei niedrigerer Temp. als die Gemische Na₂SO₄ + CaSO₄ und Na₂SO₄ + 10SiO₂ (1080–1100°), CaSO₄ + 10SiO₂ (1000–1020°), wodurch der Nachweis des Entstehens einer richtigen Verb. aus den 3 Bestandteilen geliefert ist. Auch das Gemisch Na₂CO₃ + Al₂O₃ + 10SiO₂ gibt ein schmelzbares, beständiges, gegen SS. widerstandsfähiges Prod.; es ist also eine Verb. anzusprechen, da ein Gemisch Na₂SO₄ + Al₂O₃ + 10SiO₂ bereits bei 935–955° Schwefelsäuredämpfe entwickelt, während dies bei NaSO₄ erst bei 1200 bis 1220°, bei Na₂SO₄ + Al₂O₃ u. bei Na₂SO₄ + 10SiO₂ bei 1110–1130° eintritt. Das Gemisch CaCO₃ + Al₂O₃ + 10SiO₂ gibt bei 1300° ein nichtflüchtiges, säurebeständiges Prod., das aber bei den angewendeten Temp. für Glas- oder Glasurmasse nicht genügend schmelzbar ist. Infolge dieser hohen Bildungstemp. entstehen zunächst durch SS. angreifbare Silicate u. Aluminate, wie sie auch aus den Gemischen Al₂O₃ + 10SiO₂ und CaCO₃ + Al₂O₃ entstehen; wird die Temp. auf 1300° erhöht, so erweicht die M. und wird bis zu 99,7% unl. Die vorübergehende B. von Doppelverb. aus CaO, Al₂O₃ und SiO₂ wird auch durch Erhitzen eines Gemisches CaSO₄ + Al₂O₃ + 10SiO₂ wahrscheinlich gemacht, das bei 1000 bis 1020° Schwefelsäuredämpfe entwickelt, wie ein Gemisch CaSO₄ + 10SiO₂. Es hat sich also ergeben, daß von den 4 möglichen dreifachen Gemischen zwischen

Na_2CO_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 drei eine nichtflüchtige, widerstandsfähige M. geben, daß indessen nur die beiden Na_2CO_3 enthaltenden Gemische außerdem auch schmelzbar waren. Die im vorstehenden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabellen und graphisch in Kurven zusammengefaßt. Beim Erhitzen eines Gemisches $9\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$, das CaO , Al_2O_3 u. SiO_2 etwa im gleichen Verhältnis wie Portlandzement enthält, war bei $1200\text{--}1250^\circ$ praktisch alle SiO_2 und Al_2O_3 l. geworden durch B. von Silicaten u. Aluminaten; die M. besaß also keine zementähnlichen Eigenschaften und enthielt viel freien Kalk.

VI. Teil. Das Gemisch aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure. Das aus dem Gemisch $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2$ entstehende Prod. ist im wesentlichen den aus $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 10\text{SiO}_2$ u. aus $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2$ entstehenden Prodd. ähnlich, indes ist die Schmelzbarkeit höher als bei jedem dieser beiden dreifachen Gemische. Die Unlöslichkeit der M. ist bei $1300\text{--}1400^\circ$ bis auf 99% gestiegen. Um sich den bei der Herst. von Tonwaren üblichen Verhältnissen zu nähern, wurden noch Verss. mit einem Gemisch aus Feldspat, Kalk und Kieselsäure ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + 4\text{SiO}_2$) angestellt; sie ergaben, daß das hierbei erhaltene Prod. dem aus dem vierfachen Gemisch entstandenen sehr ähnlich ist, daß indes bei dem Feldspatgemisch eine höhere Temp. notwendig ist, bis der Kalk unl. geworden ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 608—14. 31/5. [25/4.*]. 799—802. 15/7.) RÜHLE.

W. Pukall, *Fortschritte und fortschrittliche Bestrebungen auf dem Gebiete der Tonindustrie*. Der Vf. schildert zuerst Entw. und gegenwärtigen Stand der Baukeramik (Ziegelsteine, Bauterrakotten, Schamotteindustrie, Kachelöfen), der ordinären Gefäßkeramik, der Fayence, des Steingutes, des Steinzeuges und des Porzellans, danach die wissenschaftliche Tätigkeit auf diesen Gebieten.

Zuletzt bespricht er eigene Verss. über die *einfachen Silicate*, welche auf dem Weg der Fällung aus selbst gefertigtem, nach dem Schema des Metasilicats zusammengesetztem Natronwasserglas und Metallsalzen dargestellt wurden, und bei welchen Verss. sich die Porzellankugelmühle bestens bewährte. Es ist nicht gleichgültig, bei welcher Temp. das Na-Silicat dargestellt wird. — Manche der amorphen Silicate lassen sich durch Erhitzen mit Kochsalz oder anderen geeigneten Chloriden, wie Salmiak, Chlorkalium etc., zur Krystallisation bringen. — Die durch SS. unzersetzbaren Silicate gehen bei der Aufschließung mit Alkalicarbonat nur in den wenigsten Fällen in Carbonate oder Oxyde über, sondern zumeist in einfachere Silicate, welche von SS. leicht in ihre Bestandteile zerlegt werden. Letztere sind im reinen Zustand nicht selten krystallisiert, somit einheitlich. Man gewinnt sie durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. eines Metalloxyds (in Form eines Salzes) mit 4—8 Mol. SiO_2 und 16 Mol. entwässertem Na_2CO_3 im Platintiegel.

Zur *Darst. von Silicaten auf nassem Wege* erschmolz der Vf. reines Natriummetasilicat aus NaHCO_3 und reinem Quarzsand in Plattingefäßen in einer Gasmuffel bei einer Temp., die nicht höher war als zur völligen Auflösung des Sandes erforderlich (etwa Schmelztemp. des Goldes), pulverisierte gröblich und schmolz ein zweites Mal bei derselben Temp. ein. Beim Pulverisieren erhält man lange, seidenglänzende, spießige Krystalle, die sich im W. nicht viel schwerer als Sodakrystalle lösen und CO_2 -frei sind. Die nach dem Filtrieren durch ein Tonfilter krystallklare Lsg. hält sich beliebig lange und kann in jeder Verdünnung unverändert aufbewahrt werden. Mit dieser Lsg. wurden in starker Verdünnung und unter genauer Abmessung der theoretischen Mengen die bekanntesten Silicate dargestellt (Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Fe, Fe_2 , Al, Mn, Ni, Co, Cu u. Pb). Beim Blei bestand der Nd. aus feinen, flimmernden Blättchen. Beim Glühen der Ndd., welche häufig auch nach dem Trocknen auf dem Wasserbade noch wasserhaltig sind, tritt meist

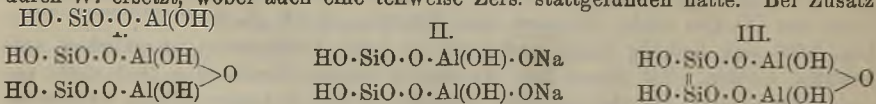
Krystallisation u. mehr oder weniger Schwerlöslichkeit in SS. ein. (Nur Bleisilicat schm. schon bei beginnender Rotglut.)

Genauer beschreibt der Vf. die Verss. mit dem *Aluminiumsilicat* wegen seiner Beziehung zu den Tonen. Das aus Na-Metasilicat und Ammoniakalaun erhaltene Prod. entsprach nicht dem Meta-, sondern mehr dem Orthosilicat, seine Analyse führte zur Formel $3\text{SiO}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Es löst sich in einem beträchtlichen Überschuß von NaOH oder KOH. Erwärmt man diese klare, event. durch das Tonfilter filtrierte Lsg. kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine krystallisierte Verb. $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ ab, welche einige Ähnlichkeit mit der hypothetischen natürlichen Tonsubstanz hat. Die natürliche *Tonsubstanz* (geschlammter Kaolin von Zettlitz oder China clay) löst sich in h. NaOH auf dem Wasserbad in wenigen Tagen und bildet unter Aufnahme von viel Na eine trockene, sandige, in HCl fast vollständig l. M. Diese löst sich in viel h., konz. NaOH und scheidet beim Abkühlen eine kleine Menge der obigen krystallisierten Verb. aus. Feldspat, mit NaOH, H_2O und $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Silberschale bis zum Steifwerden der M. erhitzt, geht ebenfalls leicht in Na-Metasilicat und obigen Zeolith über. Auch bei der direkten Darst. aus reinem Quarzsand, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH u. H_2O bildet er sich. Er bildet weiße, mkr. Kryställchen ohne glänzende Flächen, welche u. Mk. fischrogenartig oder perlenschnurartig erscheinen; er schm. jenseits des SK. 7 (1270°; Temp., bei welcher sich die Salzglasur auf den Steinzeuggefäßen bildet); er ist nicht ganz unl. in h. W., leicht und klar l. in verd. SS.; entläßt beim Glühen 2 Mol. W.; der krystallinische Glührückstand ist auch ll. in verd. HCl.

Aus diesen Beobachtungen scheint sich die Tatsache zu ergeben, daß, wo *Kieselsäure* und *Tonerde*, im freien oder gebundenen Zustand, unter dem Einfluß sehr konzentrierten und überschüssigen heißen Ätzkalkis zusammenkommen, als Endprodukt immer eine Verbindung entsteht, welche auf 1 Molekül Tonerde 2 Moleküle Kieselsäure, 1 Molekül des betreffenden Alkalioxyds und 2 Moleküle Wasser enthält. Kohlensaures Alkali bewirkt eine ähnliche Rk., jedoch erst beim Glühen und Auslaugen der Schmelze mit W. Bei den Erdalkalien dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Im Hinblick auf die *B. der Salzglasur* führt der Vf. an, daß Zettlitzer oder englischer Kaolin mit der 10-fachen Menge Kochsalz geschmolzen, schon bei Silberschmelzhitze (950°) unter H_2O -Verlust und HCl-Entw. nahezu so viel Na_2O aufnehmen, als der B. der obigen Verb. $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ entspricht. Beide Kaoline gehen dabei in eine krystallinische Form über.

Die B. des *Aluminiumnatriumsilicats* bei allen diesen Vorgängen führt zur Annahme, daß es zur *natürlichen Tonsubstanz* in näherer Beziehung steht. Aus dem Verhalten des Kaolins oder Kaolinitis gegen NaOH (Addition von 1 Mol. Na_2O) schließt der Vf., daß die vermutete Anhydridbindung in der Formel I. von ZULKOWSKI (Chem. Ind. 22. 280; C. 99. II. 324) sich löst; als Konstitution des *kaolinsauren Natriums*, $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$, nimmt er danach II. an. Zum Nachweis der Existenz dieser *Aluminiumkieselsäure* laugte er kaolinsaures Na im Soxhletapp. im CO_2 -Strom mit W. aus; nach 11 Tagen war der größte Teil des Alkalis durch W. ersetzt, wobei auch eine teilweise Zers. stattgefunden hatte. Bei Zusatz



von verd. HCl wurde die Substanz zwar nicht vollständig von Na befreit, blieb aber im übrigen unzerstört, und das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ in der bei 100° getrockneten Substanz entsprach ziemlich genau der erwarteten *Aluminiumkiesel-*

oder *Kaolinsäure*, 2SiO_2 , Al_2O_3 , $3\text{H}_2\text{O}$. Der Körper ist trocken oder gepulvert rein weiß, ist frisch gefällt ll. in verd. SS., und fällt auf Zusatz von NH_3 wieder aus; bei 100° getrocknet, ist er wl. in k. SS. Kochende SS. zers. ihn leicht. Mit NaCl bei Silberschmelzhitze gegläht, verhält er sich wie Zettilizer oder englischer Kaolin. An Stelle von Tonsubstanz in eine Porzellanmasse eingerechnet, bildet er eine deutlich bildsame M., welche sich in ein schönes, weißes, transparentes Porzellan verwandelt. Dagegen liefern gleichwertige, aber unverbundene Mengen von SiO_2 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ kein eigentliches Porzellan. Der Kaolinsäure W. zu entziehen u. sie in das Anhydrid, die natürliche Tonsubstanz, überzuführen, gelang bisher nicht. Als Konstitution des Anhydrids hält der Vf. Formel III. für wahrscheinlich mit gegenseitig doppelt gebundenem Si, welche der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht wird als die ZULKOWSKISCHE Formel I.

Beim Eisen, zum Teil auch beim Mangan, sind die Verhältnisse ähnliche, nur ist die Aufnahmefähigkeit für Alkalien nicht mehr so ausgeprägt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2078—2106. 23/7. [4/6.*]; Sprechsaal 43. 440—41. 28/7. 452—54. 4/8. Vortrag vor d. Deutschen Chem. Ges. Berlin-Bunzlau. Keramische Fachschule.)

BLOCH.

Georges Charpy, *Über die „Forcierkrankheit“ im Stahl*. Vf. ist der Ansicht, daß gewisse Erscheinungen, welche er beim Studium der Umwandlungen des Stahles beobachtet hat, der kürzlich von COHEN (Chemisch Weekblad 6. 625; C. 1909. II. 1207) beschriebenen „Forcierkrankheit“ des Sn gleichen. Es gelang dem Vf., auf experimentellem Wege nachzuweisen, daß das vorherige Härten des Stahles, z. B. durch Walzen, die Schnelligkeit, mit welcher der Stahl beim Erhitzen auf $650\text{--}800^\circ$ kristallisiert, in sehr beträchtlichem Maße erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 389—92. [1/8.*])

DÜSTERBEHN.

Carl G. Schwalbe, *Spritgewinnung aus den Ablaugen der Zellstoffabrikation*. Nach allgemeinen Ausführungen über die Darst. von Spiritus aus Holz, Zellstoff u. Abfallungen der Holzzellstoffabrikation geht Vf. auf die Verwertung von *Sulfitcelluloseablauge* nach HUGO WALLIN und GÖSTA EKSTRÖM ein. Nach WALLIN wird die Ablauge direkt mit Kalkschlamm neutralisiert, gut gelüftet, der Kalkschlamm abgetrennt, Hefe zugesetzt und nach vollendeter Gärung der Spiritus abdestilliert. EKSTRÖM verwendet zur Neutralisation den bei der Sulfitzellstoffabrikation abfallenden Kalkschlamm; im übrigen ist sein Verf. dasselbe. Die Ausbeute beträgt nach EKSTRÖM 60 l A. für die Tonne Zellstoff. — Nach den Unterss. des Vfs. enthält der Sulfitspirit bis zu 10% Methylalkohol und zeigt einen eigentümlichen Geruch, der auf die Ggw. größerer Mengen Acetaldehyd und Spuren Furfurol zurückzuführen ist; ferner ist wahrscheinlich Aceton vorhanden, Terpene nur in Spuren. Der Sulfitspirit ist also von Natur vergällt. — Schließlich werden die Aussichten des Verf. für Deutschland diskutiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1537—40. 19/8. [5/7.]) Vortrag vor dem Ver. der Zellstoff- u. Papierchemiker, Goslar, 14/6.)

HÖHN.

Opitz und Schön, *Über das Nachtrocknen des Malzes*. Malz, das beim Lagern W. angezogen hat, läßt sich in besonders konstruierten Nachtrockenapp. von diesem befreien. Das Malz stärker zu trocknen, als es in frisch gedarrtem Zustande ist, ist unmöglich. Das Nachtrocknen verursacht keine unangenehmen Begleiterscheinungen, sondern bewirkt im Gegenteil bei gleicher oder besserer Qualität eine geringe Steigerung der Extraktausbeute. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 425—28. 3/9. Kiel. Lab. u. Betrieb der Schloßbrauerei.)

PINNER.

A. Wlokka, *Beziehungen zwischen Eiweißgehalt, 1000-Korngewicht, Proteinquotient der Gerste und Extraktausbeuten, 1000-Korngewicht und Extraktquotient*

des zugehörigen Malzes. Aus einer großen Anzahl Analysen von Gersten und zugehörigen Malzen schließt Vf., daß bei annähernd gleicher Kornschwere die Extraktausbeute vom Eiweißgehalt abhängig ist, so daß dem höheren Eiweißgehalt der Gerste geringere Extraktausbeuten beim Malze entsprechen. Bei gleichem Eiweißgehalt steigen (unter normalen Bedingungen) die Extraktausbeuten des Malzes mit steigendem 1000-Korngewicht der Gerste. Als Brauereigersten sind daher schwere, eiweißarme Gersten zu fordern. (Wehschr. f. Brauerei 27. 457—63. 10/9. Erfurt. Malzfabrik FRITZ WOLFF.) PINNER.

Ed. Justin-Mueller, *Die Druckfarbenverdickungen in kolloidchemischer Hinsicht*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 233; C. 1910. I. 696) werden die Eigenschaften der im Woll-, Baumwoll- u. Seidendruck verwandten Druckfarbenverdickungen vom kolloidchemischen Standpunkt aus besprochen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 40—42. Juli. [27/5.*].) HENLE.

Heinrich Pudor, *Die japanische Lackindustrie*. Angaben über die geschichtliche Entw. und die verschiedenen Arten der Lackarbeit, von denen 21 angeführt werden. Der Chemismus des japanischen Lackes ist am besten von KORSCHULT und YOSHIDA (Transactions of the Asiatic Society of Japan) dargestellt worden; die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden angeführt. Sie sind: 1. Der rohe Saft des Lackbaumes (*Rhus vernicifera*) enthält eine aus C, H u. O bestehende S. (Laccainsäure), ein Harz (Gummi), N, W. und in Spuren eine fl. S. — 2. Das Trocknen u. Hartwerden des Saftes findet am besten bei 20—27° in feuchter Luft statt; es besteht in der Oxydation der Laccainsäure, die 3. durch den N-haltigen Körper, der ein Albuminoid ist und als Ferment wirkt, verursacht wird. — 4. Die Oxydation tritt ein zwischen 0° und der Gerinnungstemp. von Albumin. — 5. Der Gummi, der dem Gummi arabicum ähnlich ist, scheint als Bindemittel zu wirken; dagegen wirkt er, wenn er beim Trocknen mit W. zusammenkommt, schädlich (Springen des Lacks). — 6. Das Ferment hat die Zus. des Albumins, enthält aber viel weniger N. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 315—21. 30/8. [28/7.] Leipzig.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 225809 vom 21/4. 1909. [20/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222089 vom 10/7. 1908; C. 1910. I. 1997.)

Bergbau-Akt.-Ges. Friedrichssegen, Friedrichssegen a. d. Lahn, *Verfahren zur Aufbereitung carbonathaltiger sulfidischer Erzschlämme*. Um zu erreichen, daß sämtliche Sulfidteilchen mit Öl benetzt werden, wird die Erztrübe beim Einführen in den Spitzkassen gezwungen, eine in einem engen Rohre auf der sich darin stauenden Flüssigkeitssäule schwimmende Ölschicht zu durchströmen.

Kl. 1a. Nr. 225810 vom 9/2. 1910. [21/9. 1910].

Jacobus Jan Willem Hendrik Van der Toorn, Haag, *Verfahren zur Gewinnung des in tonhaltigen Lagern (Kleilagern) vorkommenden Goldes*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die tonartige Erdmasse zur Entziehung der Klebrigkeit und des Anhaftungsvermögens durch Erhitzung zu steinartigen Klumpen geformt wird.

Kl. 8i. Nr. 226090 vom 28/7. 1908. [23/9. 1910].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Regelung der Sauerstoffabgabe aus Perboraten*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch Mischung der trockenen oder gelösten Perborate mit pyrophosphorsauren Alkalisalzen. In der Wärme ist die verzögernde Wrkg. der Pyrophosphate sehr bedeutend, und zwar bedarf es beim Zusatz gleicher Mengen Pyrophosphats einer Erhitzung von 10 bis 15 Min. bei Kochtemp., um den gesamten Sauerstoff auszutreiben, während reines Perborat zwischen 60—70° bereits allen Sauerstoff abgibt.

Kl. 12i. Nr. 225153 vom 22/3. 1908. [21/9. 1910].

Aloys Adrien Naville, Philippe Auguste Guye und **Charles Eugène Guye**, Genf, *Verfahren zur Verarbeitung von in Luft oder sonstigen sauerstoffhaltigen Gasen verteilten Stickstoffoxyden auf konzentrierte Salpetersäure*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die als Absorptionsmittel benutzte Schwefelsäure und die nitrosen Gase nur kurze Zeit in Berührung gelassen werden, worauf die nicht absorbierten Anteile, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme geeigneter beschleunigend wirkender Mittel, einer nochmaligen Oxydation unterworfen werden, um die in ihnen enthaltenen Stickstoffoxyde in die höchste Oxydationsstufe überzuführen, u. daß diese Operationen der kurz dauernden Absorption u. des Wiederoxydierens wiederholt werden. Ferner werden die nitrosen Gase zusammen mit einer (der Menge des als *Salpetersäure* wiedergewinnbaren Stickstoffs entsprechenden) Wassermenge (d. i. 1 Grammmolekül H_2O für 2 Grammatome an Sauerstoff gebundenen Stickstoffs) zur Absorption gebracht, so daß nach dem Abtrennen der Salpetersäure von der Schwefelsäure, unter Zurückleitung der hierbei entstandenen gasförmigen Stickstoffoxyde in die Absorptionsapparate, die Absorptionssäure auf ihre Anfangskonzentration kommt.

Kl. 12i. Nr. 225923 vom 14/9. 1909. [21/9. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Einrichtung zur Erzeugung von Ozon*. Die Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein als Sammelraum für das Kühlwasser des Ozonapp. dienender Behälter derart an die Luft, bezw. Sauerstoffzuleitung angeschlossen ist, daß dem Kühlwasser der in dieser Leitung herrschende Druck mitgeteilt wird, zum Zweck, einen Druckausgleich für die Ozonröhren zu erzielen. Um ein Überreißen von Wasserdampf aus dem Behälter in den Ozonapp. zu verhüten, wird zweckmäßig der Behälter dem App. parallel geschaltet. Eine weitere Vervollkommnung der Einrichtung besteht darin, daß zwischen dem Sammeltrög u. der Wasserkammer des Ozonapp. Verb. geschaffen werden, durch welche ein Kreislauf der Kühlfl. erzielt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 226107 vom 28/10. 1908. [24/9. 1910].

Arnold Rahtjen, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von für die Weiterverarbeitung genügend reinen Gasen, wie schweflige Säure und Kohlensäure neben Ammoniumsalsen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Ammoniak* nicht sofort auf das Ammoniumsals (z. B. Ammoniumsulfat) verarbeitet wird, sondern zunächst mit *Röstgasen* oder Heizgasen unmittelbar oder in Lsgg. oder in Ggw. von Wasserdampf innig gemischt u. darauf erst unter Wiederaustreibung der *schwefligen Säure*, bezw. *Kohlensäure* mit der dem zu gewinnenden Ammoniumsals (z. B. Ammoniumsulfat) entsprechenden S. (z. B. Schwefelsäure) zur Rk. gebracht wird. Das so gewonnene SO_2 -Gas ist durchaus frei von Arsenioxyd oder Staub, wodurch die sonst beim Kontaktverf. häufigen Betriebsstörungen und teuren Reinigungsverfahren vermieden werden. Es gelingt, für ein Molekül der zur Gewinnung von Ammoniumsulfat benutzten Kammer- oder Abfallsäure zwei Moleküle SO_2 zurückzuerhalten, wenn man das Ammoniak in das Bisulfit überführt.

Kl. 12 k. Nr. 225179 vom 15/8. 1907. [22/9. 1910].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines beständigen Calciumcyanamids*. Das Vf. ist dadurch gekennzeichnet, daß dem rohen Calciumcyanamid (Kalkstickstoff, Stickstoffkalk) geringe Mengen animalischer, vegetabilischer oder mineralischer Fette oder Öle oder ähnlicher wasserunlöslicher und in der Wärme zerfließlicher Substanzen zugesetzt werden. Es wird dadurch die Wasseranziehungsfähigkeit (Hygroskopizität) des Materials an sich nicht behoben, wohl aber, anscheinend infolge des Fließens des Fettes, Öles etc. die beim Anziehen des W. eintretende lokale Temperaturerhöhung gemindert; denn ein so zubereitetes Material zieht wohl W. an, dennoch tritt die B., bezw. Abspaltung von Ammoniak nicht ein; mithin wird ein Stickstoffverlust beim Lagern vermieden. Gleichzeitig wird das die Anwendung des technischen Calciumcyanamids als Düngemittel behindernde Stauben der M. behoben.

Kl. 12 o. Nr. 226111 vom 7/6. 1908. [23/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211197 vom 28/12. 1907; C. 1909. II. 81.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Acylderivaten des Ricinusöls*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man zwecks Herst. von Acylderivaten des Ricinusöls die Hydroxylgruppen des Ricinusöls durch Einw. von zur Esterifizierung geeigneten Derivaten der aromatischen einbasischen SS., z. B. deren Chloriden oder Phenoläthern, verestert, statt das Öl durch Einw. von Harnstoffchlorid oder auf andere Weise in den Allophansäureester überzuführen. Die Acylderivate des Ricinusöls haben die Eigenschaft, frei von dem unangenehmen Geschmack und Geruch dieses Öls zu sein und dessen häufig Ekel und Brechen erregende Wrkg. nicht zu besitzen. Die Patentschrift erhält Beispiele für die Darst. von *Benzoylricinusöl* und von *Ricinusölsalicylat* (Öl, unl. in Methyl- und Äthylalkohol; schwerer als W.).

Kl. 12 o. Nr. 226112 vom 8/4. 1909. [24/9. 1910].

Kurt Fankhaenel, Darmstadt, *Verfahren zur Reinigung organischer Substanzen durch Destillation oder Sublimation und nachfolgende Behandlung mit einem die Verunreinigungen aufnehmenden Lösungsmittel*. Es wurde gefunden, daß häufig mit großem Vorteil die Dämpfe des für die Aufnahme der Unreinigkeiten bestimmten Lösungsmittels zum Überblasen der organischen Produkte Verwendung finden können, da hierdurch das Trocknen gespart wird und die zu reinigende Substanz mit dem Lösungsmittel aufs innigste in Berührung kommt, wodurch eine hochgehende Reinigung mit der kleinsten Menge Lösungsmittel erzielt wird. Zur Erzeugung der Dämpfe kann das verunreinigte Lösungsmittel ohne vorherige Reinigung unmittelbar benutzt werden. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. von 96^o/_oig. Anthracen aus 32^o/_oig. Rohanthracen durch Übertreiben mit Pyridindämpfen bei 230°.

Kl. 12 o. Nr. 226226 vom 14/1. 1909. [21/9. 1910].

Kurt Langheld, Kiel, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden aus Aminosäuren* (s. nachstehendes Referat).

Kl. 12 o. Nr. 226227 vom 19/1. 1909. [21/9. 1910.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 226226 vom 14/1. 1909; vorstehend.)

Kurt Langheld, Kiel, *Verfahren zur Gewinnung von Ketonen aus Aminosäuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 392. 2360—74; C. 1909. I. 737; II. 345.)

Nachzutragen ist die Entstehung von *Ketohexamethylen* aus *Aminohexamethylen-carbonsäure* durch Einw. von Natriumhypochlorit.

Kl. 12 p. Nr. 225924 vom 6/8. 1909. [20/9. 1910.]

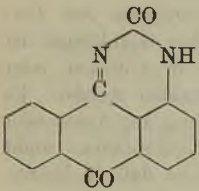
(Zus.-Pat. zu Nr. 220267 vom 6/10. 1908; C. 1910. I. 1200.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von festen Molekularverbindungen aus Hexamethylentetramin und Guajacol*. Es hat sich gezeigt, daß außer dem Hexamethylentetramin triguajacol auch noch andere Molekularverb. aus *Hexamethylentetramin* u. *Guajacol* beständig sind. *Hexamethylentetramin-diguajacol* krystallisiert in Nadeln.

Kl. 12 p. Nr. 225982 vom 11/4. 1908. [20/9. 1910.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 220314 vom 24/3. 1908; C. 1910. I. 1305.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrapyrimidinen und Anthrapyrimidonen*. Es wurde gefunden, daß man, anstatt Säureamide auf α -Aminoanthrachinone einwirken zu lassen, in ganz analoger Weise durch Einw. von Ammoniak auf durch Säureradikale in der Aminogruppe substituierte α -Aminoanthrachinone oder deren Derivate Anthrapyrimidin, bezw. Anthrapyrimidon herstellen kann. — Aus *1-Aminoanthrachinonurethan* (grünlichgelbe Krystalle) erhält man mit 20%ig. Ammoniak bei 150° *1-Anthrapyrimidon* (s. nebenst. Formel) (gelbbraune Nadeln). Ersetzt man das Urethan des α -Aminoanthrachinons durch das Monourethan des 1,4-Diaminoanthrachinons (granatrote Krystalle, erhältlich durch Reduktion des im Patent 167 410, C. 1906. I. 1065, beschriebenen 4-Nitro-1-aminoanthrachinonurethans) oder durch das Urethan des 1-Amino-4-chloranthrachinons (erhältlich durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf 1-Amino-4-chloranthrachinon oder durch Chlorierung von 1-Aminoanthrachinonurethan nach dem Verf. der Patentschrift 199 758, C. 1908. II. 461, so erhält man das *4-Amino-1-anthrapyrimidon* (dunkelbraune Krystalle, Lsg. in Pyridin rot mit gelblicher Fluorescenz). In letzterem Falle bewirkt also das Ammoniak außer der Pyrimidoringbildung noch eine Substitution des Chloratoms durch die Aminogruppe. — *1-Acetylamino-2,4-dibromanthrachinon* (bräunlichgelbe Nadeln, Lsg. in Pyridin gelb) gibt mit 20%ig. Ammoniak bei 160° *4-Amino-2-brom-1- μ -methylanthrapyrimidin* (braunes Pulver, Lsg. in Pyridin gelb mit grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure rot, auf Zusatz von Formalddehyd ebenfalls rot).



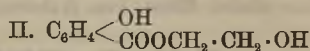
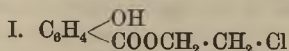
Kl. 12 q. Nr. 225983 vom 19/3. 1909. [23/9. 1910.]

Curt Ehrlich, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Carvacrolphthalein*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Phthalsäureanhydrid mit Carvacrol für sich oder unter Zusatz von Kondensationsmitteln auf 120° nicht wesentlich übersteigende Temp. erhitzt. *Carvacrolphthalein* bildet farblose, durchsichtige Krystalle in Form kurzer, breiter Nadeln, F. 246—247°; in W. unl., in Natronlauge l. mit tiefblauer Farbe. Die Lsgg. in A., sd. Eg. und anderen organ. Lösungsmitteln, z. B. Bzl., sind farblos.

Kl. 12 q. Nr. 225984 vom 13/8. 1909. [22/9. 1910.]

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung des Glykolmonosalicylsäureesters*. Es wurde gefunden, daß der durch Veresterung von Salicylsäure mit Glykolmonochlorhydrin erhältliche *Salicylsäure- β -chloräthylester* (L.) (vgl. Patent 188 571; C. 1907. II. 468) durch Behandlung mit schwach

verseifenden Mitteln, und zwar mit wss. Lsgg. der Salze schwacher SS. glatt in



den therapeutisch wertvollen *Salicylsäuremonoglykolester* (II.) übergeführt werden kann, ohne daß eine nennenswerte Verseifung zu Glykol und Salicylsäure eintritt.

Kl. 18b. Nr. 225832 vom 22/8. 1905. [20/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212294 vom 9/8. 1905; C. 1909. II. 570.)

Gesellschaft für Elektrostahlanlagen, m. b. H., Berlin-Nonnendamm, *Verfahren zum Reinigen von Roheisen unter Verwendung von Eisenoxydverbindungen im elektrischen Induktionsofen*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise zerlegt, daß in einem ersten Ofen nur die Hauptmenge der Verunreinigungen entfernt, also das Eisen nur vorgefrischt wird, während ein Teil des vorgefrischten Metallbades in einen zweiten Induktionsofen abgelassen u. hier weiter raffiniert wird. Es wird so z. B. aus luxemburgischem Roheisen, das 1,8–2% Phosphor u. 0,35% Schwefel enthält, der Phosphor bis auf 0,003% und der Schwefel bis auf die letzten Spuren entfernt. Das Verf. empfiehlt sich daher besonders, wenn man feinere Stahlsorten herstellen will.

Kl. 21r. Nr. 225842 vom 4/9. 1909. [19/9. 1910].

Gesellschaft für elektrisches Licht, m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper*. Das Verf. zur Herst. elektrischer Glühkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenfäden durch Behandlung in Antimon- oder Arsenwasserstoff mit einem Überzug von Antimon oder Arsen versehen werden. Es wurde festgestellt, daß der auf den Kohlenfaden gebrachte Überzug aus Arsen oder Antimon in der luftleer gemachten Birne beim Erglühen des Kohlenfadens nicht flüchtig ist, vielmehr ein Loslösen von Kohleteilchen verhindert, so daß die Brenndauer der Lampe erheblich vergrößert wird.

Kl. 21r. Nr. 226134 vom 1/10. 1909. [24/9. 1910].

Theodor Leuchs, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung einer gut leitenden und hitzebeständigen Elektrodenmasse*. Es werden metallische Bestandteile mit brennbaren und hitzebeständigen Bestandteilen zu einem brennbaren Gemisch vereinigt, das, nachdem es entzündet worden ist, unter der Einw. der durch die eigene Verbrennung entstehenden hohen Temp. sich in ein Pulver verwandelt, wie es für die im übrigen in bekannter Weise auszuführende Elektrodenfabrikation geeignet ist. Es finden als metallische Bestandteile Magnesium, Blei, Platin u. Selen, als hitzebeständige, bezw. die Brennbarkeit bedingende u. befördernde Bestandteile Graphit, Kohlenstoff, Silicium und Schwefel Verwendung.

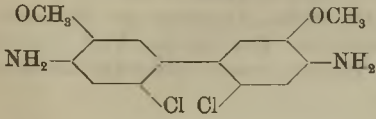
Kl. 22a. Nr. 226002 vom 31/8. 1909. [22/9. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxymonoazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß besonders wertvolle Farbstoffe entstehen, wenn man die Diazoverbb. aus den Sulfosäuren des o-Aminophenols oder deren Homologen u. Substitutionsprodd. mit *Nitro-m-phenylendiamin* oder *Nitro-m-toluylendiamin* kombiniert. Die Anwesenheit der Nitrogruppe im Diaminkern des Moleküls bewirkt eine Verschiebung der Nuance nach Rötlichbraun hin.

Kl. 22a. Nr. 226241 vom 11/8. 1909. [20/9. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur*

Darstellung eines violetten Disazofarbstoffes. Es wurde gefunden, daß die Tetrazoverb. des *Dichloranisidins* (Formel s. nebenstehend), das aus Chlornitrophenoläther, $\text{OCH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1:2:4$, leicht dargestellt werden kann, bei Kombination mit 2 Mol. 2-Naphthol-3:6-disulfosäure einen rötlich-violetten Farbstoff liefert, der sowohl zum



Färben von Wolle, als auch zur Darst. von Pigmentfarben dienen kann. Diese letzteren sind vorzüglich kalk-, wasser- u. ölecht u. wegen ihrer guten Lichtechtheit und reinen rötlichvioletten Nuance von besonderem Werte.

Kl. 22e. Nr. 226244 vom 7/2. 1909. [20/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212858 vom 10/1. 1908; C. 1909. II. 775.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffes.* Es wurde gefunden, daß sich auch das 2:3-Diketodihydrothionaphthen mit dem *Acenaphthenon* kondensieren läßt, wobei ein mit dem Farbstoff des Patents 205377 (C. 1909. I. 605.) identischer Farbstoff entsteht, indem beim Diketodihydrothionaphthen die Kondensation nicht wie beim analog konstituierten Isatin am β -Kohlenstoff, sondern am α -Kohlenstoff erfolgt.

Kl. 22e. Nr. 226319 vom 5/1. 1908. [23/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160817 vom 24/2. 1904; C. 1905. II. 731.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos.* Das Verf. besteht darin, daß man Indigo oder dessen Mono- oder Dihalogensubstitutionsprodd. mit den für die B. höher halogenierter Derivate erforderlichen Mengen Chlor behandelt und die entstandenen Prodd. mit Alkalilauge behandelt. Man gelangt so zu Tri- und Tetrahalogenderivaten des Indigos. Diese letzteren kann man auch in der Weise darstellen, daß man zunächst Mono-, bezw. Dichlorindigo erzeugt, bezw. von diesen ausgeht und dieselben mit weiteren Mengen Chlor behandelt. Ebenso kann man auch von Monobrom-, bezw. Dibromindigo ausgehen und diese mit der für die Herst. eines Tri-, bezw. Tetrahalogenderivates erforderlichen Menge Chlor behandeln und auf diese Weise gemischte Halogenderivate darstellen. Ferner lassen sich der Indigo und seine Mono- und Dihalogenderivate auch durch Indigweiß oder die entsprechenden Indigweißderivate ersetzen, wodurch häufig der Reaktionsverlauf ein glatterer wird.

Kl. 22g. Nr. 225275 vom 24/11. 1908. [24/9. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung bleichbarer Buchdruckschwärzen.* Die aus den Sulfitverb. von schwarzen und blauschwarzen Schwefelfarbstoffen, sowie aus substantiven Baumwollfarbstoffen hergestellten unl. Farblacke geben beim Verreiben mit Buchdruckfirnis Buchdruckschwärze, welche in den damit bedruckten Papieren durch die üblichen Chlorbleichprozesse leicht zerstört werden kann, wodurch ein bequemes Wiederverarbeiten des Papiers möglich ist.

Kl. 22g. Nr. 226003 vom 13/7. 1909. [21/9. 1910].

Robert Hochstetter, Cincinnati, V. St. A., *Mimeographentinte aus Pigmentfarben und Glycerin.* Die Tinte enthält neben den geeigneten Pigmentfarben und Glycerin noch Türkischrotöl. Eine so hergestellte Tinte fließt nicht nur leicht durch das Farbkissen, ohne dasselbe zu verstopfen, sondern trocknet auch schnell auf dem Papier.

Kl. 22i. Nr. 226005 vom 19/1. 1910. [21/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222513 vom 31/3. 1909; C. 1910. I. 123.)

Johannes Stocker und Feodor Lehmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder-, Knochen- und Knorpelleim*. Der bei dem Verf. benutzte Gerbstoff wird durch einen Klebstoff, z. B. Dextrin, ersetzt, ohne daß die Klebfähigkeit des erhaltenen Prod. geringer wird.

Kl. 23b. Nr. 226136 vom 7/1. 1909. [24/9. 1910].

Julius Tanne, Rozniatow, Galizien, und **Gustav Oberländer**, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit, aus Erdörrückständen und Teeren*. Das Ausgangsmaterial wird in dem halben bis gleichen Gewicht Bzn. unter Zusatz von 5–10% Eg. gel., die Lsg. wird abgekühlt und das ausgeschiedene *Paraffin, Ceresin*, bezw. *Ozokerit* abgepreßt. Man erzielt so eine ebenso gute Abscheidung wie mit reinem Eg.

Kl. 23b. Nr. 226137 vom 14/2. 1909. [24/9. 1910].

Fritz Winterstein und Stanislaus Nitsch, Preßburg, *Verfahren zur Gewinnung der festen Bestandteile aus Fetten, Ölen, Paraffin oder anderen fettähnlichen Stoffen unter gleichzeitiger Erhöhung ihres Schmelzpunktes*. Man vermengt das geschmolzene Gemenge mit W., dessen Temp. nur wenig unter dem Erstarrungspunkt des Gemenges liegt. Hierbei findet nicht ein Erstarren der ganzen M. statt, sondern es gehen nur die einen höheren Erstarrungspunkt besitzenden Anteile in feste Form über, während die übrigen fl. bleiben und mit dem W. entfernt werden. Auf diese Weise gewinnt man Krystalle, die einen höheren Erstarrungspunkt als das Ausgangsmaterial besitzen, und die dem geschilderten Vorgange so oft unterworfen werden, bis man ein Prod. von gewünschtem Erstarrungspunkt erhält.

Kl. 24e. Nr. 225732 vom 5/2. 1909. [19/9. 1910].

Dellwik-Fleischer Wassergas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von carburiertem Wassergas*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Wassergas erzeugt und, wenn der Generator hierdurch abgekühlt ist, die Zufuhr des Dampfes abgestellt u. das Carburiermittel zugleich mit einer geringeren Menge vorher erzeugten Wassergases durch den abgekühlten Brennstoff durchgeführt wird.

Kl. 26b. Nr. 226010 vom 3/7. 1909. [24/9. 1910].

Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen m. b. H., Heilbronn, *Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Calciumcarbid*. Es wird die Entw. in zwei Perioden geteilt, und das Gas, welches in jeder Periode erzeugt wird, getrennt aufgefangen. Während der ersten Periode entwickelt sich ein lufthaltiges *Acetylen*, welches z. B. für offene Beleuchtungsflammen, Kraftzwecke u. dgl. Verwendung finden kann, während das während der zweiten Periode entwickelte Gas völlig luftfrei ist.

Kl. 39b. Nr. 226032 vom 20/11. 1908. [24/9. 1910].

Karl Mann und Paul Burmeister, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes*. Das Verf. besteht darin, daß man Knorpel- oder Karagheenoos mit W. erhitzt, die so erhaltene Lsg. filtriert und nach Zusatz von Kalk von neuem erhitzt, worauf nach Zusatz von Sirup, Glycerin und einer geringen Menge Nußöl die M. erkalten gelassen wird.