

Apparate.

A. Berg, Sicherheitsventil für Wasserstrahlpumpen. Der App., Fig. 14, verhindert den Eintritt von W. in das evakuierte Gefäß, erhält das in demselben bereits vorhandene Vakuum u. stellt die Wrkg. der Pumpe wieder her, sobald der ursprüngliche Druck in der Wasserleitung wieder vorhanden ist. Das Ventil besteht aus einem Zylinder *A* von ca. 55 mm Durchmesser und 200 mm Höhe, welcher unten ein zur Pumpe führendes Ansatzrohr *a* trägt. Oben ist der Zylinder zur Röhre *B* erweitert, welche einen geschliffenen Tubus *b* trägt. Der obere Teil des Zylinders endigt in einen flachen, geschliffenen Teil *c*, welcher in der Mitte durchbohrt ist. Auf diesem Teil *c* liegt eine ebenfalls durchbohrte Kautschukscheibe *d* und auf dieser eine kleine Glasglocke *e*, deren Ränder gleichfalls geschliffen sind. In dem Zylinder *A* befindet sich ein Schwimmer *C*, dessen Schaft *f* durch *c* und *d* hindurchgeht und im Zustande der Ruhe fast die Spitze der Glasglocke *e* berührt. In dem Tubus *b* haftet das Reservoir *D*, welches ein zu dem zu evakuierenden Gefäß führendes Ansatzrohr *g* trägt. Der obere Teil des Reservoirs *D* ist wie bei *c* abgeschliffen und durchbohrt und trägt eine durchbohrte Gummischeibe und eine kleine Glaskappe *h*, in die ein Glasstab eingeschmolzen ist, damit die Kappe sich nicht seitwärts verschieben kann.

Sobald der Hahn der Pumpe geöffnet ist, wird *A* evakuiert, u. der äußere Druck preßt *e* auf *c* u. bewirkt einen vollständigen Verschuß. Die Luft der zu evakuierenden Gefäße entweicht ohne Schwierigkeit bei *h*. Sobald der Druck in der Wasserleitung nachläßt, und W. in den Zylinder *A* eintritt, wird die Kappe *h* auf die Gummischeibe gedrückt, u. die Verb. mit den zu evakuierenden Gefäßen hört auf. Das W. steigt in *A* mehr oder weniger hoch und hebt den Schwimmer in die Höhe, welcher schließlich die Kappe *e* abhebt u. so der Luft einen Zutritt zur Pumpe gewährt. Sobald der normale Druck in der Wasserleitung wieder hergestellt ist, wird das W. aus *A* wieder herausgesaugt, die Kappe *e* schließt sich wieder, und die Pumpe wirkt wie zuvor. — Der App. ist von CROISAT, rue de la Loubière 18, Marseille, konstruiert worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 621—23. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

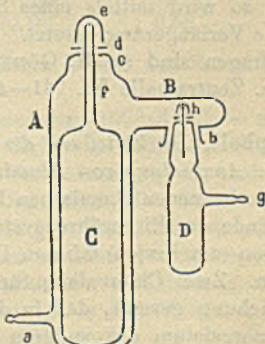


Fig. 14.

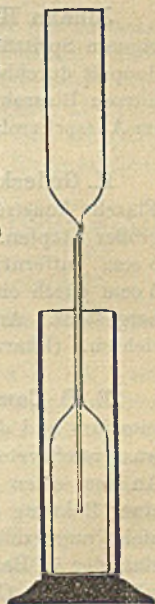


Fig. 15.

H. G. Anders, Praktischer Pycnometertrichter. Empfehlenswert für ein Pycnometer von 50 ccm und den dazu gehörigen Trichter (vgl. Fig. 15) sind folgende

Maße: Lichte Weite des Pyknometerhalses 3,0 mm, ganzer Durchmesser des Pyknometerhalses 4,3 mm, lichte Weite und ganzer Durchmesser des Trichterrohres 1,7, bzw. 2,2 mm. Das Abflußrohr des Trichters muß mit einem kleinen Knicke versehen sein, um überschüssiger Fl. freien Austritt aus dem Pyknometerhalse zu ermöglichen. — Der Trichter wird hergestellt von der Glasbläserei des Inst. für Gärungsgewerbe, Berlin. (Wchschr. f. Brauerei 28. 284—85. 24/6. Berlin. Versuchs- u. Lehrbrauerei. Analyt. Lab.)
PINNER.

J. F. Sacher, *Über die einfachste Ablesevorrichtung für Büretten*. Das Prinzip der „Ringmarke“ GOETZES (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 373; C. 1911. I. 1665) hat Vf. schon vor Jahren angewandt, indem er ein zugeschnittenes Reagensglas von passender Weite mit einem als Marke dienenden Haar umband und über die Bürette schob. — Der SCHELLBACHSche Streifen an der Bürettenrückwand ist für sehr genaue Ablesungen nicht tauglich, da der abzulesende Punkt, nämlich der scheinbare Berührungspunkt des Streifens mit seinem vergrößerten Spiegelbild, in den verhältnismäßig breiten dunklen Flüssigkeitsmeniscus fällt; es können dadurch Ablesungsfehler bis zu 0,1 ccm entstehen. — Schwimmer schweben infolge unrichtiger Dimensionierung häufig nicht senkrecht und haften oft an der Bürettenwandung.

Der einfachste Behelf zur richtigen Ablesung ist ein kleiner, an die Rückwand der Bürette angelegter Spiegel, wobei man den Flüssigkeitsmeniscus in der Bürette mit seinem Spiegelbild genau ausrichtet. Besonders scharfe Ablesungen erreicht man, wenn man in den Spiegel eine feine horizontale Linie einritz und den unteren Rand des Flüssigkeitsmeniscus mit seinem Spiegelbild und der Linie ausrichtet. (Chem.-Ztg. 35. 622—23. 10/6.)
HÖHN.

Johann Hain, *Selbsttätige Spritzflasche*. Die besonders für ätzende Fl. geeignete Spritzflasche besteht aus einem Rundkolben mit ganz kurzem Hals, einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, einem heberartigen Ausspritzrohr und einem kurzen Blasrohr. Neigt man die gefüllte Flasche nach vorn, so saugt sich die Fl. im Ausspritzrohr von selbst an. Abbildung im Original. (Chem.-Ztg. 35. 697. 27/6.)

HÖHN.

H. Gödecker, *Flasche, um Salvarsanlösung luftdicht abzuschließen*. Vf. hat eine Flasche konstruiert, um Lsgg. luftdicht abzuschließen, u. zwar mittels verschieden großer Stopfen. Die Flasche ist so eingerichtet, daß 20 ccm Fl. hineingehen; sind 5 ccm entfernt, so wird mittels eines Stopfens abgeschlossen, der die fehlenden 5 ccm durch eine Verlängerung ersetzt. Die Flasche wird von der Firma R. ROSE hergestellt. Anfragen sind an H. GÖDECKER-Berlin N. 39, Torfstraße 22III, zu richten. (Pharm. Zentralhalle 52. 741—42. 13/7. Berlin.)
STEINHORST.

E. D. Campbell, *Die Verteilung des Schwefelwasserstoffs in einem großen Laboratorium und die Anwendung von Aluminiumhähnen*. Beschreibung des Schwefelwasserstoffsystems im neuen chemischen Laboratorium der Universität von Michigan. An dem einen Ende des Eisenröhrensystems findet sich je ein Aluminiumhahn mit einer Bohrung von (am besten) 0,5 mm Durchmesser. Al wird von trockenem H₂S nicht angegriffen. Zwei Chlorcalciumtürme sind mittels Zweiweghähnen so miteinander in Beziehung gesetzt, daß in dem einen Turm das Gas getrocknet wird, während das Chlorcalcium des anderen Turmes herausgenommen und regeneriert werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 947—48. Juni. Ann Arbor. Mich.)

BLOCH.

O. Dreibrödt *Trennungsapparat nach Prof. Dr. O. Lueddecke*. Der App. hat Ähnlichkeit mit einem Weinglas, dessen oberer erweiterter Teil auf angeschliffenen schrägen Flächen gut in den hohlen Fuß hineinpaßt. Die untere Öffnung des

oberen Teiles kann durch einen eingeschliffenen, von einer Capillare durchzogenen Stopfen verschlossen werden. Das Gesteinspulver kommt in den unteren Teil, dann wird die schwere Fl. aufgegossen, der App. mit einem aufgeschliffenen Deckel bedeckt und tüchtig geschüttelt. Die am Gesteinspulver haftende Luft wird unter dem Rezipienten einer Luftpumpe entfernt und so vollständige Trennung erzielt. Der abgetrennte Teil kann dann nach Einsetzen des Stopfens leicht mit dem oberen Teil des App. abgehoben werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 425—26. 1/7. Leipzig.) ETZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore William Richards, *Die Fundamenteigenschaften der Elemente*. Zusammenfassender Vortrag über Atomgewicht, Kompressibilität und Reaktionswärme und die Methoden ihrer exakten Best. Alle diese Eigenschaften sind periodische Funktionen, unterscheiden sich aber durch die Länge ihrer Perioden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1201—18. Juni. [14/6.*] FARADAY Lecture, gehalten in der Chemical Society.) FRANZ.

James Irvine Orme Masson, *Die Löslichkeit von Elektrolyten in wässrigen Lösungen*. Teil I. *Löslichkeit von Salzen in den entsprechenden Säuren*. Aus den Löslichkeiten von NaCl u. BaCl₂ in HCl verschiedener Konzentration bei 30° und ebenso von AgNO₃ und Ba(NO₃)₂ in HNO₃ ließ sich die Formel: $-\frac{da}{db} =$

$k_0 + k \frac{a}{b}$ ableiten, in welcher a und b bezw. die Grammole Säure und Salz per 1 l Lsg. bei 30° bedeuten, und k_0 und k zwei Konstanten sind, die mit beträchtlicher Genauigkeit die Abnahme der Löslichkeit der Salze bei steigender Säurekonzentration wiedergibt. Diese Gleichung enthält die ENGELSche Regel (vgl. ARMSTRONG, EYRE, Proc. Royal Soc. London 84. Serie A. 123; C. 1910. II. 1016), welche nur für die Chloride innerhalb kleiner Säurekonzentrationen sich als gültig erwies, als speziellen Fall, wenn nämlich $k_0 = 1$ u. $k = 0$ wird. Im besonderen wurde erhalten:

	HCl—NaCl	HCl—BaCl ₂	HNO ₃ —Ba(NO ₃) ₂	HNO ₃ —AgNO ₃
k_0	0,95 (0,84)	1,71 (1,79)	2,12	0,40
k	0,18 (0,30)	0,19 (0,18)	0,68	0,46

wobei die für 0° geltenden eingeklammerten Werte aus ENGELSchen Messungen berechnet wurden.

Für die D. der Lsgg., S , gilt die Gleichung: $1000(S-1) = ma + nb$, wenn m und n Konstanten sind, die nach $m = M_a/\delta - \alpha$ und $n = M_b/\delta - \beta$, berechnet werden, wobei $\delta = D$. des W. bei der Versuchstemp., M_a und M_b Mol.-Geww., α und β Mol.-Volumen der gel. Säure u. Salz sind. Die Gültigkeit der Gleichung beweist sofort, daß die *Mol.-Volumina* der gel. Stoffe unabhängig von ihrer Konzentration sind. Bei sehr hohen Säurekonzentrationen auftretende Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die Annahme der Unabhängigkeit der D. des W. von der Ggw. gel. Stoffe nicht mehr zutrifft. Das Mol.-Volumen des W., γ , findet man, wenn w die Konzentration ist, aus der Gleichung: $\gamma w + \alpha a + \beta b = 1000$, wo α , β , γ konstant sind, und z. B. für HCl—BaCl₂, bezw. 21,7; 33,8; 17,9 betragen. Das nach dieser Gleichung berechnete *molekulare Lösungsvolumen des W.* ist in der Reihe des: Ba(NO₃)₂ 18,1; BaCl₂ 17,9; NaCl 17,7; AgNO₃ 17,3, hat also die umgekehrte Größenordnung wie die Löslichkeit der Salze. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1132—39. Juni. Melbourne. Univ.) FRANZ.

K. R. Koch, *Über die äußere Reibung tropfbarer Flüssigkeiten*. Die Abhandl. bringt einen Beitrag zur Lsg. der Frage, ob die Reibung von Fl. an festen Oberflächen lediglich innere Reibung ist, oder ob auch Gleitung stattfindet. Frühere Verss. hatten dem Vf. gezeigt, daß die Reibung eines Metalles gegen Glas innerhalb eines Elektrolyten dadurch stark beeinflußt wird, daß das Metall kathodisch oder anodisch polarisiert wird. Der Vf. untersucht nun, ob auch die sogenannte innere Reibung durch kathodische oder anodische Polarisation des Metalles, an dem die Fl. vorbeistreicht, verändert wird. Die Verss. wurden nach zwei Methoden angestellt. Einmal floß angesäuertes W. durch ein capillares Pt-Rohr, welches mit dem positiven oder negativen Pol verbunden werden konnte, ein anderes Mal wurde die Dämpfung einer in W. schwingenden Metallplatte beobachtet. In keinem Fall wurde ein Einfluß der Polarisation festgestellt. Daraus kann man schließen, daß die äußere Reibung der Fl. gegen ihre innere nicht in Betracht kommt. (Ann. der Physik [4] 35. 613—16. 11/7. [28/5.] Stuttgart. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

G. Szivessy und K. Schäfer, *Über die Erhöhung des elektrischen Leitvermögens bei flüssigen Dielektrika durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht*. Daß fl. Dielektrika durch ultraviolette Bestrahlung erhöhte Leitfähigkeit erhalten, ist bereits durch STARK und STEUBING qualitativ gezeigt worden (Physikal. Ztschr. 9. 481; C. 1908. II. 750). Zur quantitativen Unters. wählt der Vf. Paraffinöl, das durch einen lang andauernden elektrischen Strom vollständig gereinigt wurde. Das Öl wurde zwischen die Platten eines Kondensators gebracht und konnte durch ein Quarzfenster von einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt werden. Zur Strommessung diente ein Elektrometer. Nach Einschaltung der Spannung sank im Dunkeln zunächst die Stromstärke bis zu einem konstanten Endwert. Dann wurde die Lampe eingeschaltet und ein deutliches Steigen der Stromstärke beobachtet, das wiederum erst nach einiger Zeit zu einem konstanten Strom führt. Nach Ausschaltung der Lichtquelle nahm die Stromstärke wieder allmählich ab bis zum Anfangswert. Die hierzu erforderliche Zeit ist stets viel größer als die, die während der Belichtung bis zur Erzielung des konstanten Stromes verstreicht. Der durch Belichtung erzeugte Ionisationsstrom wächst mit steigender Spannung, jedoch weniger als diese und nähert sich einem konstanten Sättigungsstrom. Sein Wert ist unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Die Wrkg. des ultravioletten Lichtes auf die Leitfähigkeit des fl. Dielektrikums ähnelt also vollständig der Einw. der Röntgen- und γ -Strahlen. (Ann. der Physik [4] 35. 511—23. 11/7. [20/4.] Stuttgart. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

Alfred Benrath, *Über photochemische Reaktionen in wässrigen Lösungen*. I. Photolyse organischer Verbindungen. Wasserhaltiger Äther erleidet am Sonnenlicht keine Veränderung. Ester werden durch Sonnenlicht verseift. Aus Brombenzol und W. entsteht am Sonnenlicht Phenol, aus Benzylchlorid Benzylalkohol, aus Äthylbromid A. Chloressigsäure liefert bei gleicher Behandlung Glykolsäure, Dichloressigsäure Glyoxylsäure, Trichloressigsäure Chlf. und CO₂. Chloroform zerfällt mit W. oder mit absol. A. am Licht primär in Ameisensäure, die weiter zerfällt. Tetrachlorkohlenstoff zerfällt in CO₂ und HCl, Chloralhydrat in Formaldehyd und CO₂.

II. Oxydationsreaktionen. Methylalkohol liefert mit W. bei Ggw. von Ferrichlorid Formaldehyd, bei Ggw. von Ferrinitrat CO₂ und H₂O. Ferner wurde das Verhalten einiger SS. bei Ggw. von Ferrisalzen am Sonnenlicht studiert. Milchsäure liefert Acetaldehyd und CO₂, primär wahrscheinlich Brenztraubensäure, α -Phenylmilchsäure liefert Acetophenon und CO₂, Mandelsäure Benzaldehyd und

CO₂, Citronensäure Aceton und CO₂, Äpfelsäure Acetaldehyd und CO₂, Weinsäure CO₂, Formaldehyd, Glyoxylsäure und Glyoxal.

III. Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen. Vf. stellt zunächst experimentell fest, daß man die Geschwindigkeit von Rkk., bei denen kein flüchtiger Elektrolyt gebildet wird, aus der Änderung der Leitfähigkeit mit großer Annäherung ermitteln kann, wenn man die Anfangskonzentration kleiner als normal wählt. Er zeigt dann nach dieser Methode, daß die Reduktion von FeCl₃ durch A., die Verseifung von Chlf. oder Methylacetat oder Chlorossigsäure reine Lichtreaktionen sind. Außerdem wurde bestimmt, in welchem Grade Lösungsmittel die chemisch wirksamen Strahlen der Quarzlampe absorbieren. Es ergibt sich, daß KW-stoffe und Ester nahezu alle wirksamen Strahlen absorbieren, während hydroxylhaltige Substanzen in hohem Grade durchlässig sind. Die Durchlässigkeit der Alkohole sinkt mit steigendem Mol.-Gew. und steigt mit wachsender Anzahl der Hydroxylgruppen. (LIEBIGS Ann. 382. 222—35. 4/7. [8/5.] Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Erich Baisch, *Versuche zur Prüfung des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes im Bereich kurzer Wellenlängen.* Das WIEN-PLANCKsche Verschiebungsgesetz ist bisher nur für längere Wellen mit dem Bolometer geprüft und bestätigt worden. Der Vf. untersucht seine Gültigkeit im Bereich kurzer Wellenlängen durch photographische Aufnahme kleiner, aus dem schwarzen Körper herausgeblendeter Spektralbezirke bei verschiedenen Temp. und Ausmessung der Schwärzung. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Die Verss. erstrecken sich auf Wellenlängen von 0,5—0,33 μ und Temp. von 1200—1500° abs. Die Konstante c_2 der PLANCKschen Gleichung erwies sich als hinreichend konstant; ihr Mittelwert weicht um 2,6% von den Resultaten früherer Forscher, die mit langen Wellen gearbeitet haben, ab. Die Differenz ist eher auf die Methode zu schieben, als daß eine Abweichung vom Strahlungsgesetz gefolgert werden darf. (Ann. der Physik [4] 35. 543—90. 11/7. [25/5.] Würzburg. Physik. Inst. der Univ. u. Greifswald.) SACKUR.

W. H. Keesom, *Spektrophotometrische Untersuchung der Opalescenz eines ein-komponentigen Stoffes in der Nähe des kritischen Zustandes.* Zur Erklärung der Opalescenz in der Nähe des kritischen Punktes gibt es mehrere Theorien; die jüngste stammt von SMOLUCHOWSKI (Ann. der Physik [4] 25. 205; C. 1908. I. 1662) und führt die Opalescenz auf Dichteunterschiede zurück, die sich nach der statistischen Theorie berechnen lassen. Diese Theorie wird durch Verss., die der Vf. gemeinsam mit KAMERLINGH ONNES bereits vor einigen Jahren angestellt hat, ausgezeichnet bestätigt. Zu den Verss. diente Äthylen; das senkrecht zum einfallenden Licht zerstreute Licht wurde spektrophotometrisch mit dem von der gleichen Lichtquelle ausgehenden durch polarisierende Prismen geschwächte Licht verglichen. Es ergab sich, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes, wie es die Theorie verlangt, etwa umgekehrt proportional dem Unterschied von Beobachtungs- und kritischer Temp. ist. Der Vergleich der Intensitäten zweier verschiedener emittierter Wellenlängen (der D- u. F-Linie) zeigte ferner, daß die Lichtzerstreuung von Teilchen herrührt, die klein sind gegen die Wellenlänge. Schließlich wurde auch die gesamte Intensität des zerstreuten Lichtes mit der des einfallenden verglichen. Alle Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von SMOLUCHOWSKI. (Ann. der Physik [4] 35. 591—98. 11/7. [12/5.] Leiden. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

E. Goldstein, *Über die Untersuchung der Emissionsspektren fester aromatischer Substanzen mit dem Ultraviolettfilter.* (Physikal. Ztschr. 12. 614—20. 1/8. [20/5.] — C. 1911. II. 342.) BUSCH.

A. Eucken, *Wärmelehre I.* Bericht über Fortschritte bis Juni 1911; Grundlagen der Thermodynamik und ihre direkten Anwendungen (mit Ausnahme von Thermochemie, Temperaturmessung u. spezifische Wärme); Wärmeleitung. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 105—14. 1/7.) BLOCH.

Theodore W. Richards und **J. Howard Mathews**, *Eine Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme in ihrer Anwendung auf Wasser.* Die Methode benutzt die adiabatische calorimetrische Messung (vgl. RICHARDS, JESSE und RICHARDS, BURGESS, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 268. 431; C. 1910. I. 1587. 2059) unter Anwendung eines modifizierten KAHLENBERG'schen Verdampfers, den Fig. 16 zeigt. *AB* ist ein versilbertes DEWAR'sches Gefäß, das den oben mit einem

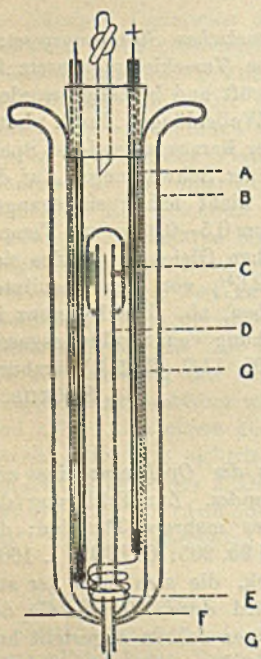


Fig. 16.

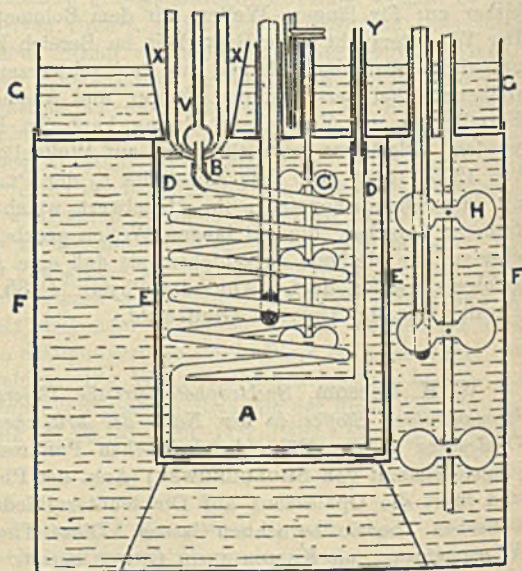


Fig. 17.

Hahn versehenen Heizraum umschließt. Die Verdampfung wird durch elektrische Heizung bewirkt. Das Dampfauströmungsrohr *D* besitzt zwei Schutzrohre *C* und *E*, die das Mitreißen von fl. Wassertropfen verhindern sollen, eins (*C*) am oberen Ende, das andere (*E*) so nahe wie möglich dem W. des Calorimeters. An *G* wird das Kondensiergefäß befestigt, *F* ist der Wasserspiegel im Calorimeter. Fig. 17 zeigt dies selbst. Der Verdampfer *V* ist durch ein weites Loch *XX* in den Deckel *G* eingesetzt; bei *B* ist das Kondensiergefäß *A* befestigt, welches in das im eigentlichen Calorimeter *D* befindliche W. eintaucht. Zwischen *E* und *F* befindet sich verd. Alkali, in welches H_2SO_4 so eingetropt wird, daß die Temp.

im Außengefäß mit der inneren Schritt hält. Das Rühren wird durch *C* und *H* bewirkt. So konnte man der steigenden Temp. im Innern innerhalb $0,05^{\circ}$ folgen. — Die Verdampfungswärme von 1 wahren g *W.* ergab sich zu $538,9 \text{ cal}_{21}^{\circ}$ oder $2,251 \text{ Kilojoule pro g. 1 g-Mol.}$ braucht demnach $9,707 \text{ cal}_{21}^{\circ}$ oder $40,54 \text{ Kilojoule}$, wenn die Verdampfung bei 100° vor sich geht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33.** 863—88. Juni. Cambridge, Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

C. Zenghelis, Einige chemische Vorlesungsversuche. 1. Demonstration des Faradayschen Gesetzes. Vf. benutzt hierzu einen App., der aus 2 Paar Röhren *AB* und *A'B'* besteht, von denen je 2 durch 2 Hähne kommunizieren. In jede Röhre wird bei offenem Hahn eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von geeigneten Alkalisalzen, z. B. Kalium- und Natriumsulfat hineingetan, Lackmus oder Phenolphthalein zugefügt u. durch beide Röhrenpaare ein ziemlich starker Strom geleitet. Bei Verwendung von Lackmus werden die die Kathode enthaltenden Röhren blau, die anderen rot, bei Phenolphthalein rot, bezw. farblos. Schließt man nun beide Hähne, unterbricht den Strom und mischt die Inhalte der Röhren *A* und *B'*, bezw. *B* und *A'*, so nehmen die Lsgg. die ursprüngliche Farbe wieder an. — 2. Versuch zur Veranschaulichung der positiven sowie der negativen Katalyse und der Säurestärke. Hierzu kann man sehr zweckmäßig die von LANDOLT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19.** 1317; **20.** 745) untersuchte Rk. der Jodsäure auf schweflige S. benutzen, deren Ende sich sehr scharf durch die plötzliche Abscheidung von J konstatieren läßt, und die durch Ggw. von SS. beschleunigt, durch Quecksilbersalze, Cyanverbb. etc. bedeutend verzögert wird. — 3. Entzündung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdämpfen mit Stickoxyd. Man füllt einen $1\frac{1}{2}$ —2 l fassenden, weithalsigen Kolben mit Stickoxyd, deckt mit einer Glasplatte zu, gießt 1—2 ccm CS_2 hinein, erwärmt auf dem Sandbad zum Sieden des CS_2 und entzündet nach einigen Sekunden. — 4. Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdämpfen in Sauerstoff. In sehr ruhiger Weise kann man diesen Vers. in folgender Weise ausführen: Eine gewöhnliche Musterflasche für chemische Präparate wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein 4—5 cm langes, 1 cm breites Messing- oder besser Silber- oder Porzellanrohr, durch die zweite ein engeres umgebogenes, in die erste Bohrung wieder hineingehendes Messingröhrchen, das mit einem Sauerstoffgasometer in Verb. steht. Man setzt den App. mit CS_2 auf ein Wasserbad, entzündet den CS_2 -Dampf, wenn er die Öffnung des App. erreicht u. leitet Sauerstoff hinzu; die Dämpfe brennen mit einer langen, äußerst intensiven hellblauen Farbe.

5. Nachweis der hohen Temp. bei der Verbrennung von Aluminium in Sauerstoff. (Vgl. die früheren Mitteilungen: Elektrochem. Ztschr. **10.** 109; Ztschr. f. physik. Ch. **46.** 287; C. **1903.** II. 649; **1904.** I. 425.) Bei den Verss. ist es ratsam, blaue Augengläser zu verwenden. — 6. Verss. mit Wasserstoff. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34.** 2046; Ztschr. f. anal. Ch. **49.** 730; C. **1901.** II. 443; **1910.** II. 1778.) Löst man 1 g Molybdäntrioxyd in verd. NaOH, fügt verd. HCl in geringem Überschuß hinzu und verd. die Lsg. mit W. auf 200 ccm, so kann man mit diesem Reagens 1. nachweisen, daß der H in statu nascendi stärker reduzierend wirkt als gewöhnlicher, da es nur durch ersteren sofort zum blauen Molybdänmolybdat reduziert wird, 2. daß Pt und Pd H okkludieren, und daß der okkludierte H wie in statu nascendi wirkt und 3. kann man damit H im allgemeinen nachweisen, indem man durch eine gebogene Glasröhre, in die man ein Platindrabtnetz bringt, H in die warme Molybdänlsg. leitet, wobei die Lsg. bald blau wird. Bringt man etwas Zinnfolie in konz. HCl und bringt einen Tropfen in das Molybdänsäurereagens, so tritt sofort Blaufärbung ein (Nachweis von kaum $0,000001 \text{ g Zinn}$). — 7. Eine empfindliche Reaktion auf Quecksilber. Vgl. die früher (Ztschr. f. anal. Ch. **43.**

504; C. 1904. II. 1760), zum Nachweis von Hg in ganz geringen Mengen im Harn benutzte Methode. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 137—42. Mai. Athen.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

Lancelot Salisbury Bagster, *Über die Eigenschaften binärer Gemische einiger verflüssigten Gase.* (Vgl. STEELE, BAGSTER, Journ. Chem. Soc. London 97. 2607; C. 1911. I. 788.) Es wurden die *Gefrierpunktskurven binärer Gemische von fl. Schwefelwasserstoff und fl. Bromwasserstoff, bezw. Jodwasserstoff* in einem im Original abgebildeten App. bestimmt. HBr wurde durch Erhitzen von KBr mit Phosphorsäurelsg. dargestellt, welch letztere zu einem dicken Sirup konzentriert worden war. Beide Kurven sind von der gleichen Art, keine zeigt die charakteristische Gestalt für eine Verb. In keiner Kurve ist ein eutektischer Punkt vorhanden, beide verlaufen kontinuierlich u. nach der Form eines Systems, in welchem die feste Phase aus Mischkrystallen besteht. Der Zusatz von HJ hat eine viel stärkere Depression des Gefrierpunktes von H₂S zur Folge als der Zusatz von HBr. Das System mit HBr bestätigt den Schluß von TSAKALOTOS (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 667; C. 1910. I. 1479), daß ein Minimum in der Dampfdruckkurve eines binären Gemisches nicht notwendigerweise die B. von Verb. anzeigen muß. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1218—23. Juni. Univ. Melbourne.)
BLOCH.

James M. Bell und Alexander L. Feild, *Die Verteilung von Ammoniak*

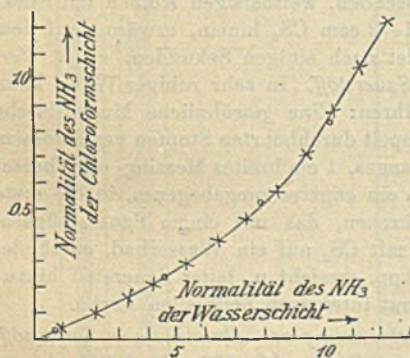


Fig. 18.

zwischen Wasser und Chloroform. Vff. haben die Verteilung bei 25° in Lsgg. sehr verschiedener Konzentration gemessen. Die Resultate zeigt Fig. 18. Der Verteilungskoeffizient sinkt von ca. 24 in sehr verd. Lsgg. bis zu 10 in sehr konz. Lsgg. Die Ggw. von NH₄Cl beeinflusst die Verteilung kaum. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 940—43. Juni. Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina.)
PINNER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Die zweite und dritte Dissoziationskonstante der Orthophosphorsäure.* Mittels einer Platinwasserstoffelektrode wurde unter Eliminierung des Diffusions-

potentials die Wasserstoffionenkonzentration von Phosphatlsgg. bestimmt, die auf 10 Millimol H₃PO₄, R Millimol NaOH in 100 ccm enthalten. Die gefundenen Werte:

R	[H] gef.	[H] ber.
10,0 (NaH ₂ PO ₄)	1,0—2,0 × 10 ⁻⁴	1,2 × 10 ⁻⁴
20,0 (Na ₂ HPO ₄)	1,5 × 10 ⁻⁹	
25,0	2,9 × 10 ⁻¹²	4,0 × 10 ⁻¹²
30,0 (Na ₃ PO ₄)	5,9 × 10 ⁻¹³	5,0 × 10 ⁻¹³

(vgl. auch SALM, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 471; C. 1907. I. 502) müßten sich nun aus den Konzentrationen und der zweiten und dritten Dissoziationskonstante der *Phosphorsäure* berechnen lassen. Die letzteren sind von ABBOTT u. BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 730; C. 1909. II. 893) bestimmt worden. Hieraus erhält

man für [H] des NaH_2PO_4 einen richtigen Wert, für [H] des Na_2HPO_4 aber einen zu kleinen. Da letzterer von k_2 und k_3 , jener aber nur von k_2 abhängt, und bei kleineren [H] die Abweichungen noch größer werden, so wurde k_3 aus den Versuchsdaten, den Dissoziationsgraden und k_2 neu berechnet, wobei als mittlerer Wert $k_3 = 3,0 \times 10^{-12}$ erhalten wurde, der zur Ableitung der berechneten [H] benutzt wurde. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1224—30. Juni. Liverpool. Univ. The MUSPRATT Lab.)

FRANZ.

E. C. Sullivan, *Wechselwirkung zwischen Silicaten und verdünnten Salzlösungen*. In der als Bulletin 312 des U. St. Geological Survey erschienenen Arbeit wird aus der Literatur gezeigt, daß chemische u. physikalische Vorgänge, Wechselzersetzung und Absorption, beim Austausch der in Silicaten und Salzlsgg. enthaltenen Basen eine Rolle spielen. Bei den eigenen Verss. des Vf. wurden die gepulverten getrockneten Mineralien mit der Salzlsg. vom doppelten Gewicht in gut verschließbare Flaschen gebracht und durchgeschüttelt. Von geringem Einfluß war, ob die Berührung wenige Stunden oder wenige Tage dauerte. Albit, Augit, Granat, Kaolin, Muskovit, Orthoklas wurden mit verd. Kupfersulfat, letzterer außerdem mit den verschiedensten Salzlsgg. behandelt, worüber eine Tabelle orientiert. Kaolin wurde noch der Einw. von Zn- u. Fe-Sulfat ausgesetzt. Sind basische Salze im Nd. zugegen, so gehen weit mehr in Lsg. als dem Metalläquivalent entspricht, besonders löst Goldchlorid viel mehr Basen, als man nach dem Metallnd. erwarten könnte. Verd. Salzlsgg. zersetzen Orthoklas und lösen in demselben Grade Basen heraus, wie Kohlensäure. Orthoklas und besonders die Alkalisilicate beschleunigen die Oxydation des Ferrosulfats durch den O der Luft. Die Ergebnisse der Behandlung von Kaolin mit Cu-, Zn- und Fe-Sulfat und reinem W. werden gleichfalls in Tabellenform gegeben, es zeigte sich dabei, wie bei den übrigen Verss., daß die Absorption, also mechanische Oberflächenanziehung nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. 71 g feinst gepulvertes Fensterglas 10 Tage lang mit 100 g 1%ig. CuSO_4 -Lsg. behandelt, nahmen eine von der ursprünglichen abweichende Farbe an. Der Auszug mit HCl ergab eine Lsg., die 0,0056 Cu und 0,0057 g Ba-Sulfat enthält, dies entspricht $4\text{Cu} : 1,1\text{SO}_4$. Im allgemeinen ist der in nahezu äquivalenten Mengen erfolgende Basenaustausch bei der Wechselzersetzung von Silicaten und Salzlsgg. eine überwiegend chemische Rk. (Sprechsaal 44. 410—11. 13/6.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Über einige Eigenschaften des salpêtresäuren Kalis*. Versetzt man eine konz. Lsg. von KNO_3 in W. mit Methylalkohol, so erhält man eine reichliche Abscheidung eines fast körnigen Nd. von reinem KNO_3 . Da Ätzkali durch Methylalkohol aus seiner wss. Lsg. nicht ausgefällt wird, hat man somit ein Trennungsverf. von KNO_3 u. KOH. Das Verhalten von NaNO_3 ist ein völlig anderes. (Chem.-Ztg. 35. 773—74. 15/6. Brünn. Lab. f. chem. Technologie I an d. deutschen techn. Hochschule.)

STEINHORST.

Gregory P. Baxter, Arthur C. Boylston, Edward Mueller, N. Henry Black und Philip B. Goode, *Das Brechungsvermögen der Halogensalze von Lithium, Natrium und Kalium in wässriger Lösung*. Vff. geben folgende Zahlen ($p = \% \text{ Salz in Lsg.}$, $m = \text{g-Mol im l}$, $n = \text{Brechungsvermögen für Na-Licht}$, $k = \text{spezifische Brechung des Salzes in Lsg.}$, $Mk = \text{molekulares Brechungsvermögen}$):

I. LiCl, $M = 42,40$.

p	m	D.	n	k	Mk
0,6254	0,1477	1,000 68	1,333 88	0,2093	8,88
0,9688	0,2292	1,002 71	1,334 60	0,2088	8,86

<i>p</i>	<i>m</i>	D.	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>Mk</i>
1,4114	0,3347	1,005 11	1,335 55	0,2106	8,93
2,7703	0,6621	1,013 11	1,338 42	0,2068	8,77
5,7352	1,393	1,029 66	1,344 65	0,2073	8,79
6,5965	1,610	1,034 84	1,346 53	0,2071	8,78
10,5860	2,643	1,058 32	1,354 94	0,2049	8,69
13,1099	3,315	1,072 99	1,360 24	0,2045	8,67

II. NaCl, $M = 58,46$.

0,5280	0,0904	1,000 79	1,333 42	0,1605	9,38
0,9980	0,1715	1,004 13	1,334 17	0,1558	9,11
1,1068	0,1903	1,004 77	1,334 38	0,1592	9,31
5,3562	0,9486	1,034 88	1,341 69	0,1584	9,26
14,344	2,704	1,101 46	1,357 47	0,1582	9,23

III. KCl, $M = 74,56$.

0,9466	0,1274	1,003 03	1,333 76	0,1544	11,51
0,9769	0,1315	1,0032	1,333 80	0,1520	11,34
1,0013	0,1348	1,0036	1,333 88	0,1516	11,31
2,4297	0,3299	1,0122	1,335 77	0,1539	11,48
4,8340	0,6667	1,0282	1,338 96	0,1500	11,19
7,1699	1,0031	1,0430	1,342 15	0,1518	11,32
9,5004	1,349	1,058 14	1,345 28	0,1520	11,34
17,898	2,679	1,1160	1,356 87	0,1516	11,27
21,770	3,341	1,1441	1,362 33	0,1513	11,28

IV. LiBr, $M = 86,86$.

0,1980	0,0228	0,9984	1,332 73	0,1370	11,90
0,3328	0,0383	0,9995	1,333 00	0,1418	12,32
0,8136	0,0939	1,0028	1,333 69	0,1440	12,51
1,6802	0,1952	1,0092	1,334 99	0,1419	12,32
3,5637	0,4198	1,0233	1,337 88	0,1407	12,22
6,1940	0,7441	1,043 35	1,342 00	0,1408	12,23
14,966	1,922	1,1153	1,356 62	0,1405	12,20
32,55	4,829	1,2889	1,391 94	0,1407	12,22

V. NaBr, $M = 102,92$.

0,4857	0,0472	1,000 74	1,333 11	0,1233	12,69
0,9110	0,0888	1,0041	1,333 70	0,1227	12,62
1,9817	0,1949	1,0123	1,335 22	0,1262	12,98
2,9218	0,2895	1,0198	1,336 49	0,1246	12,82
4,5543	0,4570	1,032 68	1,338 83	0,1255	12,81
6,5288	0,6655	1,0490	1,341 59	0,1241	12,77
7,2055	0,7382	1,0544	1,342 57	0,1247	12,83
17,261	1,920	1,144 79	1,358 22	0,1245	12,81
46,06	6,716	1,5005	1,418 41	0,1237	12,73

VI. KBr, $M = 119,02$.

0,3786	0,0318	0,999 71	1,332 92	0,1277	15,22
0,9874	0,0832	1,003 96	1,333 70	0,1277	15,22
1,4297	0,1210	1,007 18	1,334 08	0,1237	14,73
2,9364	0,2512	1,018 29	1,335 96	0,1247	14,84
3,6692	0,3155	1,023 73	1,336 84	0,1251	14,89

<i>p</i>	<i>m</i>	D.	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>Mk</i>
4,4552	0,3852	1,029 41	1,337 77	0,1254	14,92
8,8542	0,7907	1,063 17	1,343 27	0,1254	14,92
10,7475	0,9799	1,078 81	1,345 75	0,1247	14,84
21,017	2,061	1,167 18	1,359 84	0,1251	14,89

VII. LiJ, $M = 133,86$.

1,1083	0,0832	1,005 09	1,334 24	0,1463	19,59
2,1422	0,1621	1,012 82	1,335 80	0,1422	19,04
4,9689	0,3838	1,034 05	1,340 33	0,1432	19,17
12,3103	1,007	1,094 90	1,353 11	0,1417	18,97
15,4751	1,298	1,122 91	1,359 08	0,1419	18,99

VIII. NaJ, $M = 149,92$.

0,5723	0,0382	1,001 54	1,333 33	0,1289	19,32
0,7125	0,0476	1,002 58	1,333 52	0,1291	19,36
3,7111	0,2540	1,025 88	1,337 93	0,1302	19,52
6,8272	0,4789	1,051 52	1,342 78	0,1300	19,48
18,4384	1,425	1,158 08	1,362 81	0,1295	19,42
30,418	2,621	1,291 56	1,387 83	0,1292	19,36

IX. KJ, $M = 166,02$.

0,4379	0,0264	1,000 45	1,333 06	0,1263	20,97
0,9151	0,0553	1,003 82	1,333 67	0,1274	21,15
2,3607	0,1442	1,014 19	1,335 54	0,1304	21,64
3,1122	0,1912	1,019 86	1,336 58	0,1305	21,67
5,1029	0,3181	1,035 15	1,339 27	0,1295	21,50
8,5864	0,5497	1,062 82	1,344 22	0,1295	21,50
25,604	1,881	1,2200	1,371 94	0,1289	21,40.

Die Inkremente der D. und der Brechungsindices der Lsgg. obiger Salze bei 25° verringern sich langsam mit steigender Konzentration. Sie sind sehr nahe additiv bei gleichen Konzentrationen, besonders in verd. Lsgg. — Die Refraktionskonstanten einer Komponente einer Lsg., berechnet unter der Voraussetzung, daß die spez. Brechung der anderen Komponente konstant und gleich der der reinen Substanz bleibt, geben sämtlich nicht ganz konstante Werte. Die spez. Brechung, berechnet nach der Formel von LORENTZ und LORENZ unter der Voraussetzung, daß die Brechung des W. in Lsg. sich nicht ändert, zeigt sehr nahe konstante Werte, wächst jedoch bei steigender Verdünnung. — Die molekulare Brechung aller neun Salze ist in allen Konzentrationen sehr nahe additiv. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 901—22. Juni. Cambridge, Mass. HARVARD College. Chem. Lab.)
PINNER.

Gregory Paul Baxter, *Volumänderungen bei der Auflösung der Halogensalze der Alkalien in Wasser*. Vf. gibt in Tabellen die *Volumina der wss. Lsgg. der Alkalisalze*, die teils aus neuen Bestst. der DD. (vgl. vorst. Ref.), teils nach den Verss. von BUCHANAN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 21. 25; C. 1905. I. 1454; 1906. I. 640) berechnet sind. Die Werte sind in Fig. 19 graphisch dargestellt. Von Interesse ist besonders, daß bei 5 der untersuchten Salze das Volumen der Lsg. größer ist, als die Summe der Volumina von W. und Salz, d. h., daß Expansion stattgefunden hat. Diese Fälle beschränken sich auf Salze des Li u. Cs. LiCl ist das einzige dieser Salze, das Volumkontraktion aufweist. Die Volumänderungen pro g-Mol sind für CsCl +6,70 (g-molekulare Konz. 7,62), für CsBr +0,32 (Konz. 4,22), für CsJ + 10,25 (Konz. 2,86). Die Kontraktionsvergrößerung

bei wachsender Verd. zeigt sich am stärksten bei den Chloriden, am schwächsten bei den Jodiden. Vf. bespricht die Erklärungsverss. der in Frage kommenden Erscheinungen. Offenbar

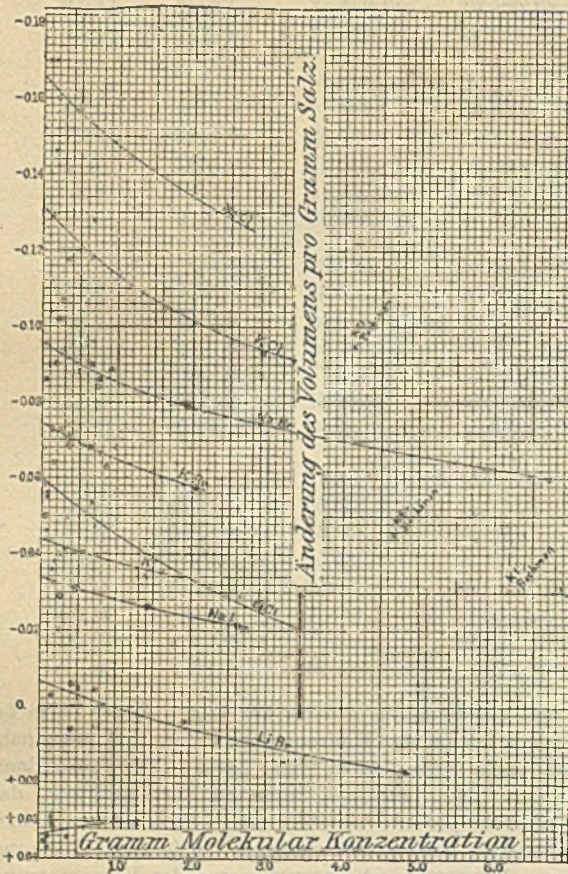


Fig. 19.

setzen sich die beobachteten Änderungen aus einer Kontraktion u. einer Expansion zusammen. Auf der Basis der RICHARDSSchen Hypothese der Kompressibilität der Atome u. der Hydratation nimmt Vf. an, daß bei der Lsg. das Salz in weitem Umfange von der durch die chemische Affinität und durch die Kohäsion bewirkten Kompression frei wird, daß andererseits bei der Vereinigung der Ionen, wie der Moleküle mit W. sowohl die hydratisierte Substanz, wie das W. Kompression erleiden. Die letztere Wrkg. ändert sich mit der Kompressibilität der betreffenden Substanzen, wie mit ihrer gegenseitigen Affinität. — Die Volumänderung bei der B. der Ionen aus den Elementen, gemessen durch die Summe der Volumänderungen bei der B. des festen Salzes und bei der Auflösung, ist eine additive Eigenschaft. Der Anteil der Polymerisation des W. bei der Änderung ist ungewiß und wahrscheinlich wesentlich von der Temp. abhängig. Bei der angewandten Versuchstemp. ist diese Wrkg. wohl nur gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 922—40. Juni. Cambridge, Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.)

PINNER.

H. C. Cooper und T. S. Fuller, *Über die künstliche Krystallisation von Bariumsulfat*. Die Vf. haben Bariumsulfatkrystalle erhalten durch Krystallisation aus geschmolzenen Lösungsmitteln, nämlich aus BaCl_2 u. aus Na_2SO_4 . BaCl_2 (10 g) l. im Platintiegel BaSO_4 (8 g) langsam unter beständigem Rühren bei 1150° . Die bei 12-stündigem Stehen der erkalteten M. mit W. erhaltenen charakteristischen *Barytkrystalle* nehmen eine geringe Menge BaCl_2 auf (Mischkrystallbildung?). Auch das wasserfreie Na_2SO_4 (10 g) findet sich in geringer Menge in dem schließlich bei 1130° erhaltenen Baryt. Die Krystalle sind so groß, daß sie den Tiegel ausfüllen; mit größeren Apparaten wird man sie wohl so groß erhalten können, wie sie in der

Natur vorkommen. Eine etwa 10%ige Lsg. von BaSO_4 in Na_2SO_4 ergab Krystalle, welche sich nach dem Waschen, entgegen LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 746; C. 97. I. 84), bei spektroskopischer Prüfung als praktisch Na-frei erwiesen. — U. Mk. sind die künstlichen Barytkrystalle nach A. A. KLEIN lang, tafelig u. farblos; sie zeigen häufig Ansätze zu Parallelverwachsung, parallele Auslöschung, ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zur Längsrichtung; Brechung nahe der des Monobromnaphthalins. Sie sind orthorhombisch, und alle diese Beobachtungen stimmen mit den von GROTH bei natürlichem Baryt gemachten überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 845—47. Juni. [8/4.] Univ. Syracuse, N.-Y.)

BLOCH.

Otto Holmberg, *Beiträge zur Kenntnis des Holmiums.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 226—35. 7/8. [13/5.] — C. 1910. II. 866.)

BLOCH.

Ernst Müller, *Die Farbe der Silberpartikelchen in kolloidalen Ag-Lösungen, berechnet aus der Mieschen Theorie.* (Vgl. MIE, Ann. der Physik [4] 25. 377; C. 1908. I. 1257.) MIE hat die Farbe und Lichtintensität kolloider Goldteilchen aus ihrer Größe und den optischen Konstanten des Metalles berechnet. Der Vf. führt diese Aufgabe für kolloide Ag-Teilchen verschiedener Größe durch, unter Benutzung der optischen Konstanten, wie sie von HAGEN und RUBENS für Ag bestimmt wurden. (Ann. der Physik [4] 8. 1.) Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen und Kurven mitgeteilt. Es ergibt sich, daß die ganz groben Teilchen einer kolloidalen Ag-Lsg. im Ultramikroskop rot aussehen müssen. Je kleiner die Teilchen werden, um so mehr rückt ihre Farbe nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums; gleichzeitig wird sie immer reiner, und ihre Intensität immer größer. Bereits Teilchen von $80 \mu\mu$ sind intensiv blau. Die Lichtintensität gleich großer Goldteilchen ist viel kleiner. (Ann. der Physik [4] 35. 500—10. 11/7. [26/3.] Sternberg.)

SACKUR.

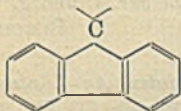
Theodore W. Richards, *Über die Möglichkeit einer festen Lösung von Wasser in Krystallen.* Es wird auseinandergesetzt, daß nicht nur Einschluß, sondern auch feste Lösung des Lösungsmittels in Krystallen bei genauem, quantitativem Arbeiten zu berücksichtigen ist. Solche feste Lsgg. können weder leicht bestimmt, noch leicht hintangehalten werden. Von neuem wird der Schluß gezogen (vgl. auch Proc. Am. Phil. Soc. 42. 28; Ztschr. f. physik. Ch. 46. 189; C. 1904. I. 423), daß die festen Körper, welche sich aus einer Umgebung mit anderen Substanzen, z. B. einer Lsg., ausscheiden, nicht mit Vorteil zu einer genauen quantitativen Unters. zu verwenden sind, wenn sie nicht einer besonderen Behandlung unterzogen werden. Diese Betrachtungen erklären wohl die anormalen Resultate von PERDUE u. HULETT (Journ. of Physical Chem. 15. 155; C. 1911. I. 1496) bei Cadmiumsulfat. Es liegt deshalb auch kein Grund vor, aus ihren Resultaten auf einen Fehler in dem angenommenen Atomgewicht von Cadmium zu schließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 888—93. Juni. [8/4.] Chem. Lab. HARVARD Coll. Cambridge, Mass.)

BLOCH.

Organische Chemie.

H. Standinger und O. Kupfer, *Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten.* Bisher sind nur solche Methylenderivate bekannt, deren zweiwertiges C-Atom mit einem anderen Element oder mit einem C-Atom doppelt gebunden ist, z. B. CO, HCN etc. Verb., deren zweiwertiges C-Atom mit zwei anderen Elementen oder mit zwei C-Atomen verbunden ist, wie Methylen oder Dichlormethylen, sind bisher nicht erhalten worden, obgleich häufig Methylenderivate als Zwischenprodd. an-

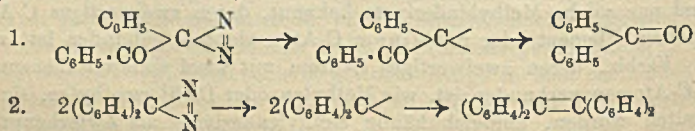
zunehmen sind. Die Vff. haben versucht, zu Methylenderivaten zu gelangen, indem sie verd. Dämpfe von verschiedenen Substanzen (bei 15–20 mm Druck) mittels einer glühenden Platinspirale erhitzten und die heißen Dämpfe rasch auf -20° oder -80° abkühlten. In den von den Vff. untersuchten Fällen konnten die einfachen Methylenverb. nicht erhalten werden, sondern geben, wenn sie primär entstehen, durch Polymerisation in Äthylenderivate oder durch Additionsrkk. in Methanderivate über. — *Tetraphenyläthyl*en erwies sich unter den Versuchsbedingungen als sehr beständig. — *Tetrachloräthyl*en zerfällt unter teilweiser Cl-Abspaltung und B. von *Hexachloräthan*. Aus *Benzylchlorid* entsteht *Stilben*, aus *Benzalchlorid* *Tolandichlorid* und aus *Diphenylchlormethan* *Tetraphenyläthyl*en. *Orthoameisensäureester*,



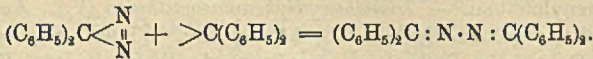
der unter Alkoholabspaltung Dioxymethylen, $>C(O\cdot CH_3)_2$, geben sollte, ist unter den Versuchsbedingungen beständig. Das im folgenden Referat beschriebene *Hydrazinfluoren*on, bei dessen Zers. ein Methylenderivat von nebenstehender Formel zu erwarten wäre, gibt *Dibiphenyläthyl*en. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2194–97. 22/7. [10/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Standinger und O. Kupfer, Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen. (Vgl. auch das vorhergehende Ref.) Von CURTIUS u. seinen Mitarbeitern werden die primären Einwirkungsprodd. von Hydrazin auf gewöhnliche Aldehyde und Ketone als normale Hydrazone (I.) aufgefaßt, während den Reaktionsprodd. aus Hydrazin u. Benzil, bzw. α -Ketonsäureestern die Hydrazimethylenformel (II.) erteilt wird. Nach den Vff. liegt für eine verschiedene Formulierung der Hydrazineinwirkungsprodd. aus den oben genannten Verb. kein Grund vor, da die Unterschiede, welche zu der verschiedenen Formulierung geführt haben, zum Teil gradueller, nicht prinzipieller Natur sind, zum Teil sich in einfacher Weise erklären lassen. Die Hydrazineinwirkungsprodd. sind also einheitlich nach Formel I. oder nach Formel II. zu formulieren. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln kann noch nicht getroffen werden. Die Vff. bevorzugen die erstere, da sich die unten erwähnten Azomethylen-derivate durch Reduktion nicht wieder in Hydrazoderivate überführen, und sich auch alle sonstigen Rkk. mit dieser Formel leicht erklären lassen. — Die verschiedene Formulierung der Hydrazineinwirkungsprodd. ist vor allem durch ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation mit HgO veranlaßt worden. Nach den Vers. der Vff. bestehen aber hier keine Unterschiede; alle Hydrazinderivate liefern bei der Oxydation monomolekulare Azomethylen-verb., die sich allerdings durch ihre Beständigkeit und die Art ihres Zerfalles unterscheiden. Die Oxydation des Fluorenhydrazons führt zu dem *Diphenylazomethylen* (IV.), das in Aussehen und Eigenschaften dem *Phenylbenzoylazomethylen* (III. SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2345; C. 1909. II. 352) gleicht, und die des *Dimethoxybenzophenonhydrazons* zu dem *Dimethoxydiphenylazomethylen* (V.). Dementsprechend kommen den Oxydationsprodd. des Benzalhydrazons, des Acetophenonhydrazons und des Benzophenonhydrazons die Formeln VI., VII. u. VIII. zu. — Die Zers. der Azomethylen-verb. führt entweder zu stickstofffreien oder zu stickstoffhaltigen Prodd. Die B. der ersteren erklärt sich durch die primäre B. von Methylenderivaten, die sich dann entweder umlagern (Schema 1) oder polymerisieren (Schema 2):

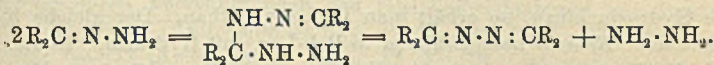


Als stickstoffhaltige Körper entstehen aus Azomethylenverb. in anderen Fällen leicht Ketazine, deren B. in folgender Weise zu erklären ist:

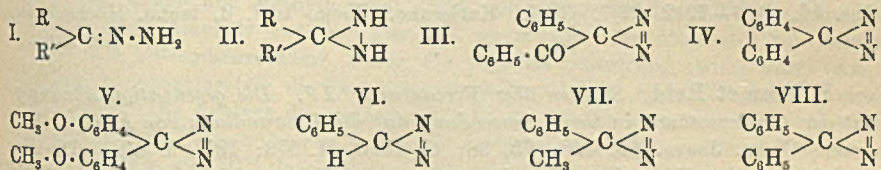


Ein Ketazin entsteht stets, wenn die Anlagerung des Azokörpers an das Methylenderivat schneller verläuft als die Zers. des ersteren. Wie bei der Zers., so unterscheiden sich die Azomethylenkörper auch bei sonstigen Rkk. sehr stark. So werden mit J die verschiedenartigsten Verb. erhalten. Immer wirkt aber J primär so ein, daß sich aus der Azoverb. unter Stickstoffabspaltung ein Methylenderivat bildet, wie überhaupt eine ganze Reihe von Umsetzungen der Azomethylenverb. auf die primäre Entstehung von Methylenderivaten zurückzuführen ist.

Das verschiedene Verhalten der Hydrazinderivate beim Erhitzen gibt keine Veranlassung zur doppelten Formulierung. Alle Hydrazone zerfallen primär in Ketazine, deren B. auf die primäre Anlagerung eines Mol. Hydrazon an ein zweites erklärt werden kann:



Die Ketazine lassen sich dann weiter durch Erhitzen mit Hydrazin zu Methanderivaten reduzieren. Unter Umständen kann das Hydrazin, das bei der Ketazinsbildung entsteht, diese Reduktion ausüben, so daß man aus dem Hydrazon direkt das Methanderivat erhält. Es hängt also nur von den Versuchsbedingungen ab, ob man das Ketazin oder das Methanderivat erhält.



Bisbenzylketazin, $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (CURTIUS, KASTNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 227; C. 1911. I. 1133.) Beim Erhitzen des Benzylhydrazons auf 240° unter 14 mm Druck, F. 195—196°. — *Fluorenonhydrazon*, $(C_6H_4)_2C : N \cdot NH_2$. Aus Fluorenon u. Hydrazin in A. Krystalle aus A., F. 149—150°. — *Benzaldiphenylenmethylenketazin*, $C_{30}H_{14}N_2$. Aus dem Hydrazon und Benzaldehyd in A. Krystalle aus A., F. 82 bis 84° . — Beim Erhitzen des Hydrazons auf 200° unter 18 mm Druck wird das Ketazin des Fluorenon (F. 259°) erhalten. — Beim Erhitzen von Fluorenonketazin oder von Fluorenon mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 200° entsteht Fluoren. — *Diphenylenazomethylen* (IV.). Aus Fluorenonhydrazon in Bzl. mittels gelbem HgO . Tiefrote Nadeln aus PAe., F. 94—95°; zers. sich bei 159—160°; meist ll. Gibt beim Erhitzen mit Bzl. oder Ä. auf 130—140° das von GRAEBE beschriebene Dibiphenyläthylen. Der gleiche KW-stoff entsteht aus dem Azokörper bei der Einw. von J auf die alkoh. Lsg oder beim Einleiten von HBr in die sd. Xylollsg. Der Azokörper wird beim Schütteln seiner Bzl.-Lsg. mit Sauerstoff nicht verändert. Er wird weder durch Aluminiumamalgam in Ä., noch durch k. alkoh. Schwefelammoniumlsg. reduziert. Beim Kochen entsteht der GRAEBESCHE KW-stoff. Beim Kochen der in A. gelösten Azoverb. mit Zinkstaub und NaOH entsteht Fluoren.

Dimethoxybenzophenonhydrazon, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Aus Dimethoxybenzophenon und Hydrazin in A. bei 170° . Tafelförmige Krystalle aus A., F. 84—86°. — *Dimethoxydiphenylbenzylketazin*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Krystalle aus A., F. 173—174°. — *Ketazin des Dimethoxybenzophenons*, $C_{30}H_{28}O_4N_2$. Beim Erhitzen des Hydrazons auf 280°

unter 20 mm Druck oder durch Oxydation des Hydrazons in A. mittels J. Hellviolette Nadeln aus A., F. 124—125°. Gibt beim Erhitzen mit Hydrazin auf 200° Dimethoxydiphenylmethan. — *Dimethoxydiphenylazomethylen* (V.). Aus dem Hydrazon in Bzl. mittels gelbem HgO in CO₂-Atmosphäre. Violette Krystalle aus PAe., F. 103—104°. Geht beim Stehen an der Luft oder beim 1/2-stdg. Kochen seiner Bzl.-Lsg. in das Ketazin über. Gibt beim 6-stdg. Erhitzen seiner Bzl.-Lsg. in einem mit CO₂ gefüllten Rohr auf 150° das von GATTERMANN beschriebene Tetramethoxytetraphenyläthylen. Liefert beim Schütteln seiner Bzl.-Lsg. mit Sauerstoff Dimethoxybenzophenon. — Das *Hydrazon des Michlerschen Ketons* gibt bei 8-tägigem Schütteln seiner Bzl.-Lsg. mit HgO, sowie bei 3-stdg. Erhitzen auf 280° unter 14 mm Druck das von WIELAND (S. 141) beschriebene *Ketazin*. Rotbraune Krystalle aus Xylol, F. 253°. Das *Ketazin* liefert mit Hydrazin bei 200° das Tetramethyldiaminodiphenylmethan. — Beim Erhitzen von *Benzophenon* mit überschüssigem Hydrazin auf 200° entsteht quantitativ *Diphenylmethan*. Den gleichen KW-stoff geben unter gleichen Bedingungen *Benzophenonanil* und *Benzophenonphenylhydrazon*. *Benzophenonhydrazon* in Bzl. wird bei 200° nicht verändert. Setzt man dagegen der Lsg. noch Hydrazin hinzu, so erhält man *Diphenylmethan*. Der gleiche KW-stoff entsteht aus dem *Ketazin* beim Erhitzen in Bzl.-Lsg. mit Hydrazin. Hieraus ergibt sich, daß die Hydrazone nur durch die Einw. von überschüssigem Hydrazin in KW-stoffe übergeführt werden. — Das nach CURTIUS u. RAUTERBERG dargestellte *Diphenylazomethylen* (VIII.) geht beim Erhitzen auf 150° vollständig in das *Ketazin* über und wird durch O nicht verändert. — Beim Erhitzen von Benzalazin oder Benzaldehyd mit überschüssigem Hydrazin auf 200° entsteht quantitativ *Toluol*. Eine primäre B. von Stilben tritt bei dieser Rk. nicht ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2197—2212. 22/7. [12/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

E. Emmet Reid, *Studien über Veresterung. IV. Die gegenseitige Abhängigkeit der Grenzzustände in ihrer Anwendung auf die Umwandlung von Estern*. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 43. 489; 45. 38; C. 1910. II. 973; 1911. I. 648.) Die Betrachtungen des Vf. stellen eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Vorgänge der Veresterung und Umsetzung von Estern dar. Man kann den beim Erhitzen einer S. mit einem Alkohol, bezw. des betreffenden Esters mit W. sich einstellenden Endzustand auffassen als das Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Säureradikal einerseits und den ·OH- und ·OR-Gruppen andererseits. So ist z. B. im Falle des Essigesters, wo das Gleichgewicht bei 66,57% Ester u. 33,43% S liegt (MENSCHUTKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1728; 11. 1507):

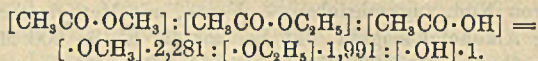
$$\frac{\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OH}} = \frac{66,57}{33,43} = \frac{1,991}{1}$$

Diese Zahl, 1,991, ist die Quadratwurzel der Gleichgewichtskonstante k in: $\frac{x^2}{(A-x)(B-x)} = k$, wo A und B die Anfangskonz. von S. und A. sind und x die Menge des Esters beim Gleichgewicht. Sind S. und A. nicht in äquivalenten Mengen vorhanden, und benutzt man zur Berechnung die vorhandenen Konz. der ·OH- und ·OC₂H₅-Gruppen (gleichgültig ob diese aus W., S., A. oder Ester stammen), so ergibt sich:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OH}]} = \frac{[\cdot\text{OC}_2\text{H}_5]\cdot 66,57}{[\cdot\text{OH}]\cdot 33,43} = \frac{[\cdot\text{OC}_2\text{H}_5]\cdot 1,991}{[\cdot\text{OH}]\cdot 1}$$

Für Methylacetat berechnet sich aus den Zahlen von MENSCHUTKIN der Wert

2,281. Das Gleichgewicht zwischen Essigsäure, Äthyl- und Methylalkohol u. den entsprechenden Estern ist also durch die Gleichung gegeben:



Daraus ergibt sich ferner, daß bei direkter Umsetzung von Methylacetat mit Äthylalkohol und umgekehrt das Gleichgewicht gegeben ist durch:



Die Verteilungskoeffizienten verschiedener Alkohole bei der Veresterung mit Essigsäure, berechnet nach den Verss. von MENSCHUTKIN (l. c.) sind: *Methylalkohol* 2,281, *Äthylalkohol* 1,991, *Propylalkohol* 2,016, *n-Butylalkohol* 2,058, *Isobutylalkohol* 0,266, *Octylalkohol* 2,615, *Cetylalkohol* 4,099, *Allylalkohol* 1,464, *Benzylalkohol* 1,548, *Zimtalkohol* 1,820. Die entsprechenden Zahlen für die Verteilung verschiedener SS. auf Äthylalkohol, berechnet nach den Gleichgewichtsbest. von BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILES (Ann. Chim. et Phys. [3] 65. 234; 66. 5; 68. 225) MENSCHUTKIN (l. c.) und LICHTZ (Amer. Chem. Journ. 17. 27; 18. 590) sind folgende: *Essigsäure* 1,991, *Chloressigsäure* 2,190, *Dichloressigsäure* 2,475, *Trichloressigsäure* 2,846, *Buttersäure* 2,356, *Weinsäure* 1,995, *Bernsteinsäure* 1,941, *Valeriansäure* 1,924, *Stearinsäure* 2,577, *Brenzweinsäure* 2,049, *Suberinsäure* 1,916, *Sebacinsäure* 1,967, *Citronensäure* 1,995, *Benzoessäure* 1,991.

Vf. prüfte die Verteilung zweier Alkohole auf eine S. mit Hilfe der Umwandlung von Äthyl- und Methylbenzoat durch die entsprechenden Alkohole, die Verteilung eines Alkohols zwischen zwei SS. am Beispiel der Äthylester von Benzoesäure und p-Brombenzoessäure, ferner die doppelte Umsetzung zweier Ester (Äthylbenzoat u. Benzylacetat), die Verteilung einer S. zwischen einem Alkohol und einem Mercaptan. Die Analyse der entstehenden Prodd. wurde meist durch Best. der DD. ausgeführt, die Umsetzungen z. T. bei 200—230° vollzogen, da sie ohne Katalysatoren (die ihrerseits wie HCl durch B. von Alkylchloriden störend wirken) bei niedrigen Temp. zu langsam verlaufen.

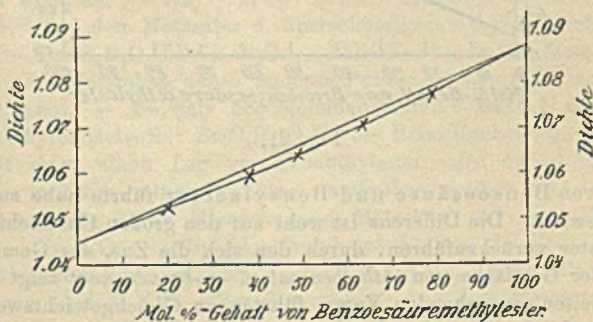
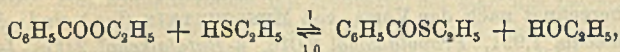


Fig. 20.

Die DD. eines Gemisches von Benzoesäuremethyl- u. -äthylester bei 25° zeigt Fig. 20. Da alle Werte unterhalb der Verbindungslinie der DD. der reinen Verb. liegen, findet bei der Mischung Volumvergrößerung statt. Bei Einw. von Methylalkohol auf Äthylbenzoat und von Äthylalkohol auf Methylbenzoat in Ggw. von HCl waren die erhaltenen Werte nicht in guter Übereinstimmung mit den berech-

neten, was Vf. auf B. von Alkylchloriden zurückführt; erheblich besser war die Übereinstimmung bei Anwendung von Alkoholat als Katalysator. Die Abweichungen werden der B. von Ndd. zugeschrieben. — Verss., mit Methyl ester u. Äthylalkohol und 0,01—0,03 g Alkoholat zeigten, daß bei 25° die Rk. in 200 Minuten praktisch vollständig ist, während nach 20 Minuten die Umsetzung nur zu 78,3% vollzogen ist. — Bei den Verss. ohne Katalysator, bei denen 60—70 Stdn. auf ca. 200° erhitzt wurde, stimmten die gefundenen Estermengen innerhalb der Versuchsfehler mit den berechneten überein. — Die Verss. mit Äthylbenzoat u. Mercaptan einerseits u. Thiolbenzoesäureäthylester u. Äthylalkohol andererseits ergaben zwar eine Umsetzung nach der folgenden Gleichung (die Zahlen bei den Pfeilen bedeuten die relativen Geschwindigkeitskoeffizienten):



doch wurde das Gleichgewicht von keiner Seite erreicht.

Während Verss. über die Verteilung von Benzoyl zwischen Hydroxyl-, Äthoxyl- u. Amidogruppe, welche von Benzamid u. A. ausgingen, zu komplizierten Resultaten führten (vgl. Amer. Chem. Journ. 45. 38; C. 1911. I. 648), ergab die Einw. von NH_3 auf Äthylbenzoat Werte, die einer Umsetzung von 92,88% bei Anwendung äquivalenter Mengen entsprachen. Da nur der Teil des NH_3 in Rk. tritt, der nicht als Benzoat gebunden ist, ergibt ein Vergleich mit den früheren Verss., daß bei 210° 38% des Ammoniumbenzoats in S. u. NH_3 dissoziiert waren. Hierdurch erklärt sich auch die Beobachtung MENSCHUTKINS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 422), daß bei steigender Temp. das Gleichgewicht der Amidbildung sich nach dem Amid zu verschiebt.

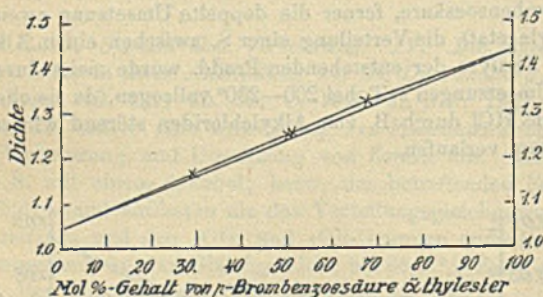
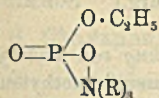


Fig. 21.

Erhitzen von Benzoesäure und Benzylacetat führte nahe zu dem berechneten Gleichgewicht. Die Differenz ist wohl auf den großen Unterschied der $K_p K_p$ der beiden Ester zurückzuführen, durch den sich die Zus. des Gemisches ändert. — Die DD. der Gemische von Äthylbenzoat u. -*p*-brombenzoat zeigt Fig. 21. Die von beiden Seiten ausgehenden Verss. führten zu Gleichgewichtswerten, welche ziemlich gut mit der Theorie übereinstimmten. — Qualitativ wurde ferner die doppelte Umsetzung zwischen Äthylbenzoat und Benzylacetat (B. von Essigester u. Benzylbenzoat) festgestellt. (Amer. Chem. Journ. 45. 479—516. Mai. [März.] Baltimore, Md. JOHNS HOPKINS Univ.) PINNER.

K. Langheld, Über Ester und Amide der Phosphorsäuren. II. Über Versuche zur Darstellung den Lecithinen verwandter Körper. (1. Mitteilung; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1857; C. 1910. II. 287.) Die frühere Annahme, daß Metaphos-

phorsäureäthylester Alkohole u. Amine wahrscheinlich unter B. von Abkömmlingen der Orthophosphorsäure addiert, wird durch die weiteren Unterss. bestätigt. Metaphosphorsäure und ihre Ester scheinen ganz allgemein Alkohole unter B. der entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester anzulagern. — Die Anlagerung von NH_3 und seinen Derivaten geht je nach der Natur der Amine in verschiedener Weise vor sich. Nach den bisherigen Erfahrungen entstehen aus Metaphosphorsäureester u. NH_3 , bezw. primären Aminen Derivate der Iminopyrophosphorsäure, wie $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{NR} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Sekundäre Amine und primäre Basen mit stark sauren Gruppen im Molekül (z. B. Harnstoff) addieren den Ester unter B. von Derivaten der Aminoorthophosphorsäure, wie $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{NHR}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{NR}_1\text{R}_2$. Tertiäre Basen



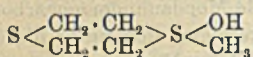
geben Verb. von nebenstehendem Schema. Gegen Säureamide verhält sich der Metaphosphorsäureester indifferent. Aus Metaphosphorsäure selbst werden entsprechende Derivate nicht erhalten. Bei stärkeren Basen entstehen an Stelle der S. die normalen Salze. Von den Aminosäuren

reagieren mit dem Metaphosphorsäureester in Chlf. nur die Monoaminomonocarbonsäuren unter B. löslicher Prodd. Die Dicarbonsäuren vereinigen sich unter diesen Bedingungen nicht mit dem Ester. Serin lagert drei Moleküle Metaester um, von denen zwei leicht abspaltbar sind.

Metaphosphorsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}_2$. Aus Silbermetaphosphat u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in sd. Chlf. oder beim Kochen von P_2O_5 mit absol. Ä. oder beim Erhitzen des Orthophosphorsäurediäthylesters im Vakuum. auf ca. 80° . Nicht destillierbarer Sirup, unl., außer in Chlf., A., Aceton und Eg. — Beim Kochen von Metaphosphorsäure mit überschüssigem, absol. A. entstehen *Mono-* und *Diäthylorthophosphat*, die mit Hilfe ihrer Ba-Salze getrennt werden. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{P} + \text{H}_2\text{O}$ (PELOUZE, LIEBIGS Ann. 6. 129). Krystalle. — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{P})_2$. Krystalle aus 80%ig. A. — Metaphosphorsäureester gibt mit überschüssigem W. bei gewöhnlicher Temp. *Diäthylpyrophosphat*, bei längerem Kochen dagegen *Orthophosphorsäureäthylester*. — *Ba-Salz des Diäthylpyrophosphats*, $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_7\text{P}_2$. Amorph, wl. in W. — Molekulare Mengen Metaphosphorsäureester und A. geben beim Stehen *Diäthylorthophosphat*. — Aus molekularen Mengen Metaester und Äthylenchlorhydrin wird das *Äthylchloräthylorthophosphat* erhalten. — $\text{Ba}[\text{O} \cdot \text{PO} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})]_2$. — *Orthophosphorsäurechloräthylester*. Aus dem Metaester u. überschüssigem Äthylenchlorhydrin auf dem Wasserbade. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{ClP} + \text{H}_2\text{O}$. — Beim Erwärmen des Metaesters mit Benzylalkohol in Chlf. entstehen neben anderen Prodd. *Benzylorthophosphat* und *Äthylbenzylorthophosphat*. — *Ba-Salz der Monobenzylverb.*: $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$. — *Ba-Salz der Äthylbenzylverb.*: $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P})_2$. — Beim Kochen von Äthylchloräthylphosphat mit einer alkoh. Lsg. von Trimethylamin wird das *Äthylcholinphosphat* erhalten, das in Form seines Pt-Salzes (amorpher, gelber Nd.) isoliert wird. — *Glycerinphosphorsäure*. Aus Glycerin und Metaester auf dem Wasserbade. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — *Allylchloräthylphosphat*. Aus Allyljodid, Ag-Metaphosphat u. Äthylenchlorhydrin in Chlf. — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{ClP})_2$. Krystalle. — *Ammoniak-anlagerungsprod.* $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_2$ (Formel s. oben). Aus dem Metaester und NH_3 in Chlf. In W., A. und Chlf. l., sonst unl. Wird durch Alkalien in Äthylphosphat und NH_3 gespalten. — *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NP}_2$. Aus Äthylamin und dem Metaester in Chlf. Glasig erstarrender Sirup, sonstiges Verhalten wie oben. — *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$. Aus Diäthylamin und dem Metaester in Chlf. Eigenschaften wie beim Monoäthylaminderivat. — *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$. Aus Triäthylamin und dem Metaester in Chlf. Eigenschaften wie oben. — *Verb.* $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$ (Formel s. Einleitung). Aus Harnstoff und dem Metaester in Chlf. Sirup; zerfällt beim Kochen mit W. in Harnstoff und Äthylphosphat. — Beim Kochen oder Schütteln von Alanin, Valin und Leucin mit

der Chlf.-Lsg. des Metaesters entstehen Iminopyrophosphorsäurediäthylester (Formel s. Einleitung). Sie bilden beim Eindampfen der Lsgg. glasige Massen, sind in W., A. und Chlf. l. und zerfallen beim Kochen mit W. in Äthylphosphat, etwas Phosphorsäure u. Aminosäuren. — *Alaninverb.*, $C_7H_{17}O_8NP_2$. — *Valinverb.*, $C_6H_{21}O_8NP_2$. — *Leucinverb.*, $C_{10}H_{23}O_8NP_2$. Gibt mit Diäthylamin in Chlf. das Salz $3C_4H_{11}N \cdot C_{10}H_{23}O_8NP_2$. — *Verb.* $C_6H_{13}O_7NP$. Aus Asparaginsäure und Metaester in Chlf. Glasige M., unl. in Chlf.; wird durch Füllen der alkoh. Lsg. mit Ä. gereinigt. — *Verb.* $C_7H_{14}O_7NP$. Aus Glutaminsäure und dem Metaester in Chlf. Eigenschaften wie bei dem Asparaginsäurederivat. — *Verb.* $C_6H_{22}O_{12}NP_3$. Aus Serin und Metaester in sd. Chlf. Wird durch Füllen seiner Chlf.-Lsg. mit Ä. rein erhalten. Wird beim Kochen mit W. in Ggw. von Bleicarbonat zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2076—87. 22/7. [8/6.] Chem. Instst. d. Univ. Breslau u. Würzburg.) SCHMIDT.

Leila Green und Brenda Sutherland, *Über die Zersetzung von Diäthylensulfidmethylsulfidhydroxyd in wässriger Lösung*. Das Diäthylensulfidmethylsulfidhydroxyd (vgl. nebensteh. Formel) wurde aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd



oder mit Bleihydroxyd oder aus dem Sulfat (dargestellt aus dem Jodid u. Silbersulfat) mit Bariumhydroxyd bereitet. Die Lsg. wurde gegen eine etwa $\frac{1}{20}$ -n. HCl-Lsg. mit Methylorange als Indicator titriert und nach der Zers., die am besten bei 55° verläuft, zu verschiedenen Zeiten nach Kühlung der einzelnen Proben mit k. W. wieder titriert. Die Abnahme der Alkalität bildete den Gradmesser für die Zers. Das Resultat ist, daß die Zers. der Verb. in wss. Lsg., welche die B. eines neutralen Öles von der Zus. $C_6H_{10}S_2$ zur Folge hat, eine Rk. zweiter Ordnung mit Rücksicht auf die Sulfidbase ist. Die Verss., bei denen die Lsgg. der Sulfidbase einen Überschuß jeder ihrer Ionen enthielten (Zusatz von NaOH oder Sulfidjodid), gaben Resultate, die in Übereinstimmung stehen mit der Theorie, daß die Rk. zwischen den Ionen verläuft, da ihre Geschwindigkeit proportional der Ionenkonzentration ist. Die bimolekulare Konstante sinkt etwas beim Steigen der anfänglichen totalen Ionenkonzentration; die Wrkg. ist dieselbe, ob sie nun zugefügtem NaOH, Sulfidjodid oder einfach einer Vermehrung des Sulfidhydroxyds selbst zuzuschreiben ist. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1174—78. Juni. Lab. v. MASSON. Univ. Melbourne.) BLOCH.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über die sterische Hinderung*. Vf. konstatiert, daß STEWART (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 195; C. 1911. I. 1045) entgegen seiner früheren Anschauung sich jetzt der Auffassung des Vfs. genähert habe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 143—44. 1/7. Odessa. Univ.) POSNER.

Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart, Robert Wright und Florence Williamson Rea, *Der Einfluß konjugierter Bindungen auf die allgemeine Absorption*. Teil II. *Einige Verbindungen mit offener Kette und einige cyclische Verbindungen*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 451; C. 1911. I. 1413.) Die Unters. der Isomeren: *Methyloxalat, Bernsteinsäure — Pulegon, Carvenon, Dihydrocarvon — Terpinolen, Terpinen, Limonen — Cyanursäureäthylester, Isocyanursäureäthylester* ergibt, daß beim Vorkommen von mehr als einer Doppelbindung immer dasjenige Isomere die größere *allgemeine Absorption* zeigt, das höhere Konjugation besitzt. In der Gruppe der *Ketonsäureäthylester* von der Brenztraubensäure bis zur Acetylbuttersäure konnte kein Anzeichen eines Einflusses räumlicher Konjugation (HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London 95. 1581; C. 1909. II. 1987) auf die Absorption beobachtet werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1262—70. Juni. Queens Univ. of Belfast. The Sir DONALD CURRIE Lab.) FRANZ.

B. Glaßmann, *Theoretische Betrachtungen über das Isomerieproblem der Fumarsäure und Maleinsäure*. (II. Mitteilung.) Vf. gibt in der vorliegenden Arbeit die Erklärung einiger weiterer wichtiger Rkk. der Fumarsäure und Maleinsäure vom Standpunkt derselben theoretischen Betrachtungen wie in der ersten Abhandlung (Pharm. Zentralhalle 52. 275; C. 1911. I. 1197). Auf Grund rein theoretischer Betrachtungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Äthylenbindung, die Hydroxylgruppe und zuweilen auch die Alkylgruppe analog den Halogenen ihr benachbartes Kohlenstoffatom so beeinflussen, daß es zwei Hydroxylgruppen stabil zu binden vermag. Auf Grund dieser Vorstellung nimmt Vf. die Existenzmöglichkeit der ungesättigten malenoiden Dioxy lactonsäuren und der substituierten maleenoiden Bernsteinsäuren an. (Pharm. Zentralhalle 52. 685—88. 29/6. [Mai.] Odessa.) STEINHORST.

G. Chavanne, *Die Oxydationsprodukte der Isobrenzschleimsäure*. Dibrommalein- und Bromoxymaleindialdehyd. Löst man Isobrenzschleimsäure, $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{OH}$, in überschüssiger NaOH und versetzt mit H_2O_2 , so erfolgt Oxydation zu CO_2 , Ameisensäure u. Maleinsäure. — Unter Einw. von 2 Atomen Br in essigsaurer Lsg. verwandelt sich Isobrenzschleimsäure in Monobromisobrenzschleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$, eine Verb., die sich in trockenem überschüssigem Br auflöst unter B. eines Additionsprod. von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_2$: blaßgelbe Prismen aus Ä. + PAe. vom F. 88—90°, wl. in PAe., ll. in Ä. Beim Erhitzen auf 110—120° zerfällt diese Verb. wieder in Br und Monobromisobrenzschleimsäure; mit Eiswasser behandelt, verwandelt sie sich unter Abspaltung von HBr in die schon früher (Ann. Chim. et Phys. [8] 3. 507; C. 1905. I. 374) beschriebene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$: farblose, trikline Prismen aus Ä., die sich bei 150—160° bräunen und bei 175° unter Aufschäumen zersetzen.

Löst man die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_2$ in 2 Atomen Br oder Monobromisobrenzschleimsäure in 4 Atomen Br und versetzt mit etwas W., so resultiert Dibrommaleindialdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CHO}$, Krystalle, F. 34°, $\text{Kp}_{0.25}$ 87—89°. Schüttelt man diesen Aldehyd mit überschüssigem h. W., so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$, und man erhält Bromoxymaleindialdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, weiße Blättchen aus Ä. + PAe., F. 83—83,5°. ll. in W., A., Ä., wl. in PAe. — Acetat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$, zähe Fl., $\text{Kp}_{1.25}$ 118—120°, wl. in W. — Semicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$, weiße Nadeln, die sich bei 198°, ohne zu schm., zers. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$, rote Prismen aus 95%ig. A., Zersetzungspunkt 126—126,5°. — Trioxim, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$, weiße Nadeln aus absol. A., Zersetzungspunkt 94—95°, ll. in W., A., wl. in Ä. — Durch Bromwasser wird sowohl Dibrommalein-, wie Bromoxymaleindialdehyd zu Mucobromsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 185—88. [17/7.*]; Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 264—79. Juli. Brüssel. Univ.-Lab. f. allg. Chemie.) HENLE.

Erich Benary, *Über die Einwirkung von Halogenfettsäurehalogeniden auf Malonester*. II. *Synthese der Tetramsäure*. Die für die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5$, welche bei der Rk. zwischen Chloracetylchlorid und Malonester neben Tetron- α -carbonsäureäthylester entsteht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1079; C. 1907. I. 1249), früher in Betracht gezogenen Formeln haben sich als unwahrscheinlich erwiesen; wohl aber ist die Formel eines γ -Allenoxyl- α, α' -dicarbonsäureesters (I.) mit den Eigenschaften der fraglichen Substanz vereinbar. Mit dieser Formel steht die Unbeständigkeit der Substanz und der leichte Übergang in den Tetron- α -carbonsäureester, wobei das Oxyd W. addiert u. dann aus einer Estergruppe u. der γ -ständigen Hydroxylgruppe Alkohol abspaltet, gut im Einklang. Die früher mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak erhaltenen Derivate sind demnach als Phenyl-

CO₂, NH₃ u. HNO₃. Bei ungenügender Menge Oxydationsmittel konnten Spuren von Ameisensäure u. Glyoxylsäure nachgewiesen werden. — Der Vf. gibt eine Abänderung der Methoden zur *Darst. von Cystin* im Laboratorium. Bei vollständiger Oxydation mit alkal. KMnO₄ geht dieses in Oxalsäure, H₂SO₄, CO₂, Essigsäure und HNO₃, sowie in NH₃ und freien S über. Bei ungenügenden Mengen Oxydationsmittel ließ sich Brenztraubensäure nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 9. 365—74. Juni. [27/4.] Physiol. Lab. Tulane Med. School.)

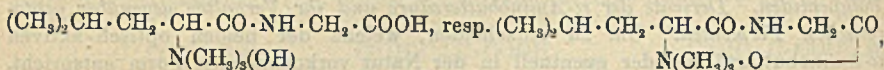
BLOCH.

Emil Aberhalden, Hsing Lang Chang und Erich Wurm, *Synthese von Polypeptiden. Derivate der α-Aminobuttersäure und ihr Verhalten gegenüber peptolytischen Fermenten.* Um zu entscheiden, welche der beiden optisch-aktiven α-Aminobuttersäuren der eventuell in der Natur vorkommenden Form entspricht, untersuchten Vf. die *Einw. von Hefe auf racemische α-Aminobuttersäure*. Es zeigte sich, daß von der Hefezelle in erster Linie die d-Komponente angegriffen wird. Auch das *Verhalten der verschiedenen Formen der Glycylaminobuttersäure gegen Hefepreßsaft* läßt darauf schließen, daß die d-α-Aminobuttersäure als die ev. in der Natur vorkommende Form zu bezeichnen ist. Glycyl-l-aminobuttersäure wird von Hefepreßsaft nicht gespalten, dagegen tritt bei Verwendung von Glycyl-d-aminobuttersäure eine deutliche Veränderung der Anfangsdrehung auf. Das gleiche ist der Fall bei Verwendung des Racemkörpers.

Zur *Zerlegung der α-Aminobuttersäure in ihre optisch-aktiven Komponenten* benutzen Vf. ihre Formylverb. und das Brucinsalz derselben. *Formyl-dl-aminobuttersäure*, C₅H₉O₃N, aus dl-α-Aminobuttersäure und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad. Blättchen aus W., Nadeln aus A., F. gegen 153°, ll. in W. und A., swl. in Bzl., unl. in Chlf., Essigester und Ä. Beim Vermischen der alkoh. Lsg. dieser Verb. und einer alkoh. Lsg. von Brucin scheidet sich das Brucinsalz der Formyl-l-aminobuttersäure ab, während das Salz der d-Verb. gel. bleibt. Aus ihren Brucinsalzen wurden die *Formyl-d-aminobuttersäure*, F. gegen 125°, linksdrehend (ca. 30°), u. die entsprechende l-Verb. gewonnen. Die Formylgruppe läßt sich schon durch Kochen mit W. abspalten. Die aus den Formylverb. gewonnenen aktiven Aminobuttersäuren zeigten das gleiche Drehungsvermögen, wie es E. FISCHER und MOUNEYRAT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2383; C. 1900. II. 844) angeben. — *Dipeptide der α-Aminobuttersäure: Chloracetyl-dl-aminobuttersäure*, C₆H₁₀O₃NCl, aus dl-Aminobuttersäure und Chloracetylchlorid. Blättchen aus Essigester + PAe.; F. 130° (korr.), ll. in A., Ä. und W., unl. in PAe.; gibt mit 25%ig. NH₃ *Glycyl-dl-aminobuttersäure*, C₆H₁₂O₃N₂; Nadeln aus verd. A., F. 231° (korr.), ll. in W., unl. in A. — Die entsprechenden optisch-aktiven Verb. wurden in gleicher Weise aus den aktiven Aminobuttersäuren dargestellt: *Chloracetyl-d-aminobuttersäure*, Nadeln aus A. nach Zusatz von PAe.; F. gegen 119° (korr.), ll. in A., Ä. und W., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -18,14^\circ$ (0,2350 g Substanz in W. zu 10,4525 g Gesamtgewicht). *Glycyl-d-aminobuttersäure*: Nadeln aus verd. A., F. gegen 223° (korr.), ll. in W., swl. in Methylalkohol, unl. in A.; $[\alpha]_D^{20} = -12,24^\circ$ (0,3994 g Substanz in W. zu 6,4526 g Gesamtgewicht). — *Chloracetyl-l-aminobuttersäure*: Nadeln aus Essigäther + PAe. $[\alpha]_D^{20} = +19,00^\circ$ (0,3880 g Substanz in W. zu 6,3364 g Gesamtgewicht); sonst wie die d-Verb. *Glycyl-l-aminobuttersäure*: F. gegen 222° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +18,29^\circ$ (0,3996 g Substanz in W. zu 6,4626 g Gesamtgewicht); sonst wie die d-Verb. — Vf. haben noch versucht, das l-Alanin für die Darst. der d-Brompropionsäure leichter zugänglich zu machen. Vom d-Alanin ausgehend, suchten sie mit Hilfe der WALDENSchen Umkehrung zum l-Alanin zu gelangen. Die Ausbeute war aber nicht gut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 24—36. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und Karl Kautzsch, *Beitrag zur Kenntnis methylierter Polypeptide*. Im Hinblick auf den Zusammenhang, der nach den Befunden von SCHULZE und TRIER (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 46; C. 1910. II. 579) und von ENGELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2662; C. 1910. II. 1610) zwischen Vertretern der Gruppe der Betaine und bestimmten Aminosäuren besteht, hielten es Vff. für notwendig, Verbb. von Aminosäuren mit Körpern vom Charakter der Betaine zu studieren. Sie gingen von Dipeptiden aus, die sie in n. KOH u. Methylalkohol gel. mit Methyljodid behandelten. Das Methyljodid muß bei gewöhnlicher Temp. und ganz allmählich zugegeben werden. Aus dl-Leucylglycin erhielten sie so die *Trimethylleucylglycin*verbindung:



die als *Chlorplatinat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2)_2\cdot\text{PtCl}_6$, abgeschieden wurde. Das Salz kristallisiert aus W. in orangeroten, prismen- oder tafelförmigen Krystallen; zwl. in h. W., swl. in k. W. *Chloraurat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{AuCl}_4$; orangefarbene Prismen aus W., F. ca. 170—172°. *Pikrat*, citronengelbe Säulen aus wss. A., F. 228—229° (korr.), l. in W. und A., zwl. in Aceton, swl. in Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 44—49. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Henri Van Laer, *Über die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke unter dem Einfluß von Säuren*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 249—64. Juli. — C. 1910. II. 1458.)

HENLE.

Thomas Fred Eric Rhead und Richard Vernon Wheeler, *Der Einfluß von Temperatur und Druck auf das Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$* . Die Ausdehnung der Unters. des Gleichgewichts $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ (Journ. Chem. Soc. London 97. 2178; C. 1911. I. 132) auf Verss. bei konstantem Volumen ergibt die volle Gültigkeit von LE CHATELIER'S Theorem. Man kann also mittels dieser Gleichung die aus ihr erhaltenen *k*-Werte auf Abweichungen vom Atmosphärendruck korrigieren und erhält dann unter Berücksichtigung der Fehlerquellen der Temperaturmessung und der Analyse des Gasgemisches für absol. Temp. die folgenden Werte:

<i>T</i>	1073°	1173°	1223°	1273°	1322°	1373°
<i>k</i>	19,85	19,96	20,01	20,04	20,14	20,17.

Dieser Gang der Konstanten mit der Temp. ist eine Folge der Änderung der Reaktionswärme mit der Temp.; korrigiert man diese mittels der spez. Wärmen u. wendet das Theorem für den vorliegenden Fall in der speziellen Form:

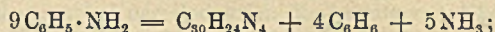
$$(38,055 + 2,02 T - 0,0031 T^2) / 2 T + \ln P + \ln (\text{C}_1^2 / \text{C}_2) = k$$

an, so erhält man für alle Temp. u. Drucke $k = 18,74$, doch dürfte dieser Wert an den Temperaturgrenzen des Systems nicht hinreichend zuverlässig sein. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1140—53. Juni. Altofts.)

FRANZ.

H. D. Gibbs, *Die Verbindungen, welche die rote Färbung des Anilins verursachen*. Teil II. *Die Einwirkung des Sonnenlichts in Abwesenheit von Sauerstoff und oxydierenden Einflüssen. Vergleich mit dem Verhalten des Mono- und Dimethylanilins*. (Forts. von The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 9; C. 1910. II. 558.) Während Phenol in einer N-, H- oder CO_2 -Atmosphäre durch Sonnenlicht nicht angegriffen wird, färbt sich *Anilin*, wenn man es in einem evakuierten Gefäß oder in einer H- oder CO_2 -Atmosphäre dem Sonnenlicht aussetzt, sehr rasch

zunächst gelb und dann rot. Die Färbung beruht auf der B. von *Azophenin*, $C_6H_7(:N \cdot C_6H_5)_2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)_2$; daneben ließen sich NH_3 und C_6H_6 nachweisen. Die Rk. verläuft demnach im Sinne der Gleichung:



andere feste Reaktionsprodd. als *Azophenin* ließen sich nicht isolieren. — Auch *Methylanilin* färbt sich, wenn es in einer H-Atmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, dunkelrot; dagegen zeigte *Dimethylanilin* nach 60-tägiger Belichtung nur eine geringe Verfärbung. Als eins der bei Belichtung des *Monomethylanilins* entstehenden Reaktionsprodd. wurde *Methylamin* nachgewiesen. (*The Philippine Journ. of Science* 5. Section A. 419—37. Dez. 1910. Manila.) HENLE.

Nevil Vincent Sidgwick und Bernard Howell Wilsdon, *Die Leitfähigkeit und Viscosität wässriger Lösungen von Anilinhydrochlorid bei 25°*. In einer $\frac{1}{32}$ -n. Anilinlösung wurde für *Anilinhydrochlorid* bei 25° $\mu_{\infty} = 112,7$ gefunden. Die $\mu\eta$ -Kurve für 0,1—4-n. Lsgg. zeigt bei ca. 2-n. ein Minimum, so daß die Viscositätskorrektion offenbar zu groß ist; dagegen erhält man für $\mu\eta^{1/2}$ (vgl. GREEN, *Journ. Chem. Soc. London* 93. 2023; C. 1909. I. 491) eine stetig fallende Kurve. Auch diese Korrektion bedeutet aber sicher nur eine Annäherung, denn wahrscheinlich wird die Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration durch verschiedene Faktoren beeinflußt. BOUSFIELDS (*Proc. Royal Soc. London* 77. Serie A. 377; C. 1906. I. 1814) Hypothese führt im Falle des *Anilinhydrochlorids* zu unmöglichen Werten. Einige Messungen seien hier angeführt:

Normalität	D.	μ	η
4,1473	1,0970	21,69	3,648
2,7593	1,0685	35,65	2,156
1,4798	1,0383	52,26	1,498
0,6222	1,0168	69,17	1,193
0,10536	1,0037	89,42	1,043.

(*Journ. Chem. Soc. London* 99. 1118—22. Juni. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.) FRANZ.

Nevil Vincent Sidgwick, Percival Pickford und Bernard Howell Wilsdon, *Die Löslichkeit des Anilins in wässrigen Lösungen seines Hydrochlorids*. Gemische bekannter Mengen *Anilin*, W. und *Anilinhydrochlorid* wurden bis zum Eintritt der Homogenität erhitzt und dann die Temp. der beim Abkühlen eintretenden Ausscheidung bestimmt. Hieraus ergeben sich Isothermen, die die Änderung der gegenseitigen Löslichkeit der beiden Fl. mit einer Änderung der Konzentration des Salzes angeben. Um auch die Zus. der Phase angeben zu können, welche mit der gesättigten Fl. im Gleichgewicht ist, wurde für 25° die Verteilung des Hydrochlorids in den beiden Schichten bestimmt. Zu jedem Punkt einer Isotherme ergibt sich so auf derselben ein zweiter zugeordneter, der die zugehörige Gleichgewichtsphase repräsentiert. Berechnet man aus der Löslichkeit des Hydrochlorids bei 25° in W.: 52,1 g; in *Anilin*: 8,89 g Salz in 100 g Lsg. nach der Mischungsregel die Löslichkeit in Gemischen, so erhält man ganz andere Werte als die beobachteten, was mit dem Einfluß der Ionisation und Solvatbildung zusammenhängt. Lsgg. von konstanter Konzentration des Hydrochlorids in Gemischen variabler Mengen *Anilin* und W. zeigen aber Leitfähigkeiten, die der Menge des W. direkt proportional sind, obwohl doch hierbei die großen Änderungen in Viscosität und Solvatbildung (vgl. vorst. Ref.) gar nicht berücksichtigt sind. Es sei hier die Isotherme für 25° angeführt, wobei A., S., W., bezw. die g *Anilin*, Salz und Wasser sind; die dritte

nicht angeführte Komponente ergänzt die beiden anderen zu 100 g; der Verteilungskoeffizient p ist das Verhältnis der Konzentrationen des Salzes in W., C_w , und in Anilin bei 25°:

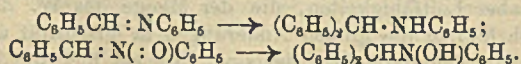
A.	S	W	S	C_w	p
3,681	0,000	14,00	8,884	0,1110	19,30
3,882	1,528	10,84	6,062	0,2039	10,52
4,020	3,020	8,371	3,479	0,2892	6,889
4,378	5,842	6,949	1,912	0,3117	6,388
5,380	11,40	6,238	1,282	0,3361	5,838
7,023	15,83	6,043	0,827 8	0,4246	4,631
11,86	19,02	5,568	0,362 8	0,4594	4,044
31,35	20,15	5,327	0,173 1	0,5514	3,038
49,25	18,20	5,311	0,088 99	0,7126	2,073
59,95	15,55	5,299	0,000 00	1,0247	1,234
				1,1622	1,029
				1,1832	0,9980
				1,3320	0,9087.

(Journ. Chem. Soc. London 99. 1122—32. Juni. Oxford. Magdalen College. DAUBENY
Lab.) FRANZ.

K. Brand, *Über zwei neue Formen des 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluols*. (Vorläufige Mitteilung.) Das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol krystallisiert nach BRAND und ZÖLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3330; C. 1907. II. 796) aus Bzl. in derben, gelben Krystallen. Neben dieser sind jetzt noch eine unbeständige gelbe Form und eine beständige farblose Form aufgefunden worden. Die unbeständigen gelben Krystalle (Nadeln) entstehen immer, wenn man eine h., „krystallkeimfreie“ Lsg. des farblosen oder beständigen gelben Hydroxylamins in Bzl. rasch abkühlt; sie gehen rasch, besonders in Ggw. eines Lösungsmittels, in die farblose oder beständige gelbe Modifikation über. Die beiden letzteren Modifikationen lassen sich durch Lösen in Bzl., Abscheidung der labilen Modifikation und Impfen ineinander überführen. Diese Umwandlung wird auch durch Impfen der h. Bzl.-Lsgg. mit einem Krystall der gewünschten Form beim langsamen Erkalten erreicht. Die beständige gelbe Form schm. bei 117—117,5°. Die farblose Form geht beim Erhitzen zunächst bei ca. 105° in die gelbe über und schm. dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 114,5—115° oder auch bei 117—117,5°. Der F. der labilen gelben Modifikation konnte bisher nicht mit Sicherheit bestimmt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2045—47. 22/7. [3/7.] Gießen. Physik.-chem. Lab.) SCHMIDT.

A. Angeli, L. Alessandri und M. Aiazzi-Mancini, *Untersuchungen über die N-Phenyläther der Oxime*. Den N-Alkyläthern der Oxime wird meist die Formel

$\text{RCH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{NR}$ zugeschrieben, doch kommt ihnen nach ihrem Verhalten eher die Formel $\text{RCH} : \text{N}(: \text{O})\text{R}$ zu. Vff. haben daher auf diese Verb. das BARBIER-GRIGNARDsche Reagens einwirken gelassen analog den Verss. von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2691) mit den Kondensationsprodd. von Aldehyden und Aminen. Die betreffenden Rkk. verlaufen, analog mit Phenylmagnesiumbromid z. B. nach dem Schema:



Neben dem Hydroxylaminprod. entsteht eine um 2H ärmere Verb., F. 214°,

infolge einer durch das BARBIER-GRIGNARD'sche Reagens bedingte Oxydation; dieselbe Verb. entsteht auch aus dem Hydroxylaminprod. durch HgO oder durch Benzaldehyd in Ggw. von Luft. Die Verb., F. 214°, gibt bei der Oxydation Benzophenon und Nitrobenzol, bei der Reduktion die bereits von BUSCH (l. c.) beschriebene Verb. $(C_6H_5)_2CHNHC_6H_5$. Analog liefert der Äther, $C_6H_5CH:N(O)CH_2C_6H_5$, das Hydroxylamin, $(C_6H_5)_2CH \cdot N(OH)CH_2C_6H_5$.

Experimenteller Teil. a) Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf den N-Phenyläther des Benzaldoxims. Man fügt zu 1 Mol. des gut getrockneten fein gepulverten N-Phenylbenzaldoxims in viel Ä. unter Eiskühlung eine äquimolekulare Menge von Magnesiumäthyljodid in Ä., läßt 1 Stde. kochen, säuert mit verd. H_2SO_4 an und erhält so nach Verjagen des Ä. das *Hydroxylaminprod.* $C_{15}H_{17}ON$, farblose Prismen (aus A.), am Licht sich gelb färbend, F. 127°, ll. in Ä., wl. in A.; gibt mit w. $KMnO_4$ -Lsg. *Nitrosobenzol*. Dieselbe Verb. entstand unter analogen Umständen bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid neben geringen Mengen einer gelben Verb. $C_{15}H_{15}ON$ (aus Ä. oder A.), F. 214°, ziemlich beständig gegen $KMnO_4$. Dieselbe Verb. entsteht auch aus dem Hydroxylaminprod., F. 127° (0,6 g in Ä.), durch die gleiche Menge von frisch bereitetem, gelbem HgO, ferner beim 5-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen der Verb., F. 127°, und Phenylmagnesiumbromid (noch rascher mit Äthylmagnesiumjodid). Die B. der Verb., F. 214°, wurde auch beobachtet bei Einw. von etwas überschüssigem Benzaldehyd auf 1 g des Hydroxylaminprod., ferner auch bei der Oxydation mit H_2O_2 . Mit Chromsäure liefern die Verb., F. 214° u. F. 127°, beide Benzophenon. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure bildet die Verb. F. 127° den Körper $C_{15}H_{17}N$, fast farblose Kryställchen (aus PAe.), F. 56°; gegen Aluminiumamalgam ist das Hydroxylaminprod. beständig, die Verb. F. 214° dagegen liefert damit die bereits von BUSCH (l. c.) beschriebene Base. Mit Äthylmagnesiumjodid reagierte die Verb. F. 214° nicht. Mit Zn und Chlorammonium ergab der N-Phenyläther des Benzaldoxims *Benzalanilin*, die Verb. F. 214° dagegen einen in seiner Natur noch näher aufzuklärenden Körper, F. 83°. — Das β -Dibenzylhydroxylamin ergab mit Quecksilberoxyd den in der Literatur bereits beschriebenen *N-Benzyläther des Benzaldoxims*, F. 82°. Dieser Äther lieferte mit Phenylmagnesiumbromid eine Verb. $C_{20}H_{19}ON$, weiße M. (aus PAe.), F. 105°, zl. in Ä., beständig gegen $KMnO_4$. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert die Verb. F. 105° ebenfalls einen um 2H ärmeren Körper $C_{20}H_{17}ON$, Krystalle (aus Ä.), F. 159°, der bei der Oxydation mit Chromsäure Benzaldehyd und Benzophenon ergab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 546—55. 23/4. Florenz. Chem.-Pharm. Lab. des R. Ist. di Studi Superiori.)

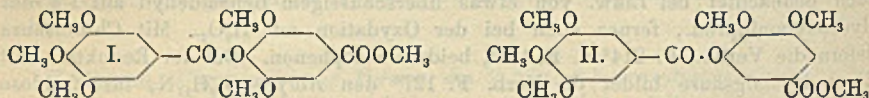
ROTH-Cöthen.

Julius Tafel und Wilhelm Schepss, *Über die elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd.* (Vgl. dazu KAUFMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 2. 365; 4. 461; LAW, Journ. Chem. Soc. London 89. 1512—20; 91. 748; 99. 1113; C. 1907. I. 339. 340; II. 325 und S. 449.) Es war zu erwarten, daß entsprechend den Befunden am Methylisoamylketon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3146; C. 1909. II. 1211) auch bei Aldehyden durch Elektrolyse an Cadmiumkathoden eine vollständigere Reduktion der Aldehydgruppe zu erzielen sei als an anderen Kathoden. Die Vff. haben den *Anisaldehyd* in wss.-alkoh. H_2SO_4 der elektrolytischen Reduktion an Cadmiumkathoden unterworfen und den Einfluß der Strombedingungen, der Temp. und des Kathodenmaterials, insbesondere auf die Ausbeute an *p-Methylanisol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, festgestellt. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Aus den Verss. der Vff. ergibt sich, daß die vollständige Reduktion der Aldehydgruppe an Cadmium in ungleich höherem Maße stattfindet als an anderen Kathoden; es wurden unter den von LAW angewandten Strom- und Temperaturverhältnissen bis zu 37% der theoretischen Menge Methyl-

anisol erhalten. Die Ausbeute wird durch Erhöhung der Stromdichte und Stromkonzentration, wobei aber ein zu hohes Ansteigen der Temp. zu vermeiden ist, bis auf 60% gesteigert. Die B. von *Anisalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, ist im Gegensatz zu den von LAW am Kupfer erhaltenen Ergebnissen am Cadmium gering. Neben den genannten Verbb. entsteht etwas Harz und ein Gemenge hochsd. Substanzen, welches die beiden *Hydroanisoin*e, *Dimethoxystilben* und wahrscheinlich auch *Dimethoxyäbenzyl* enthält. Die Gesamtmenge dieser bimolekularen Prodd. hängt sehr von der Temp. ab und wächst stark mit steigender Temp. Sie erweist sich dagegen bei 35° von der Stromdichte in ziemlich weiten Grenzen unabhängig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2148—54. 22/7. [8/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

F. Mauthner, *Die Synthese des Pentamethyldigallussäuremethylesters*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (vgl. S. 213) versucht Vf. die Synthese der vollständig alkylirten Digallussäuren. Der Theorie nach sind zwei vollständig alkylirte Digallussäuren (I. und II.) möglich, und zwar soll die von NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628; C. 1910. I. 1604) aus dem Tanningemenge isolierte Digallussäure der Formel II. entsprechen. Vf. hat jetzt die der Formel I. entsprechende alkylirte Digallussäure synthetisch dargestellt. Die der Formel II. entsprechende S. soll später synthetisiert werden.



Pentamethyldigallussäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (I.). Aus Syringasäuremethylester, Trimethylgallussäurechlorid und Natronlauge beim Schütteln. Farblose Nadelchen aus Bzl. und PAe., F. 169—170°, ll. in A. und Bzl., unl. in Lg. u. PAe. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Trimethylgallussäure u. Syringasäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 140—43. 1/7. [3/4.] Budapest. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

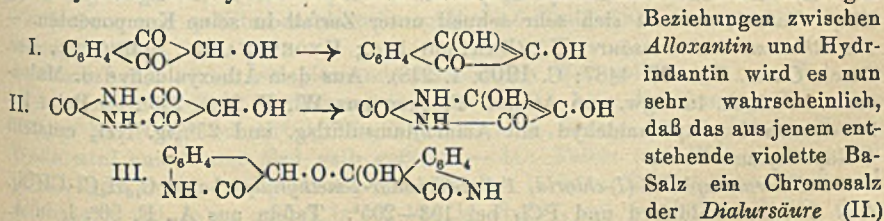
Emil Abderhalden und Louis Baumann, *Derivate von Aminosäuren*. IV. Mitteilung. *Verbindungen mit Glycerin*. (III. Mitteilung vgl. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 69; C. 1910. I. 1356.) Von dem früher beschriebenen (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 53; C. 1910. I. 1354) *Glycerinmonotyrosinäther* wurde das *Kupfersalz*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Cu}$, dargestellt. Kristalle aus W. Der Glycerinmonotyrosinäther gibt mit MILLONS Reagens in der Kälte Rotfärbung. Auch die Kresolglycerinäther, die in analoger Weise wie die Glycerinmonotyrosinäther (l. c.) dargestellt wurden, geben die Rk. des Kresols mit FeCl_3 . — *m-Kresolglycerinäther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$; lange Tafeln, F. 65—70° (korr.). — *Chlor-m-kresolglycerinäther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$; Büschel von Nadeln aus Bzl., F. gegen 90° (korr.). — *Glycerindityrosinäther*, $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_2$. In eine Lsg. von 2,3 g Na in 300 ccm absol. A. werden 9 g l-Tyrosin eingetragen, dann eine Lsg. von α, α -Dichlorhydrin in absol. A. hinzugefügt und 1 Stde. gekocht. Der nach Eindampfen unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wird in W. gel. und mit Essigsäure gefällt. Das Rohprodukt reinigt man durch Dialyse gegen W. oder über das Cu-Salz. Amorphe Substanz; F. gegen 275° (korr.) unter Zers., ll. in Alkalien und SS., swl. in W., A. und Ä. Mit MILLONS Reagens Rotfärbung. Cu-Salz, $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cu}$, hellblaue Flocken aus h. W. beim Abkühlen. — *Glycerindiglycyl-l-tyrosinäther*, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{COOH}]_2$, aus Glycyl-l-tyrosin und α, α -Dichlorhydrin in analoger Weise wie die vorige Verb. F. 248°, swl. in W., unl. in A. und Ä.; $[\alpha]_D^{20} = +36,6^\circ$ (0,1296 g Substanz in 5% ig. HCl; Gesamtgewicht der Lsg. 5,3788 g). Mit

MILLONS Reagens weißer Nd., beim Erwärmen Rotfärbung. Cu-Salz, $C_{25}H_{30}O_9N_4Cu$ Krystalle beim Zusatz von A. zur wss. Lsg. — *Glycerintrityrosinäther*, $C_{30}H_{36}O_6N_3 = (C_6H_{10}O_2N) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_{10}O_2N) \cdot CH_2 \cdot O \cdot (C_6H_{10}O_2N)$, aus l-Tyrosin u. Trichlorhydrin. Die Verb. fällt beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Essigsäure in mkr. Nadeln aus. F. gegen 295° (korr.). Salzsaurer Äthylester, $C_{26}H_{47}O_6N_3Cl_3$; F. unscharf gegen 83° . (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 72. 50—57. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

W. Müller, *Fortschritte auf dem Gebiet der Terpen- und Riechstoffchemie*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Terpen- u. Riechstoffchemie vom April 1910 bis April 1911. (*Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie* 4. 77—94. 1/6.) ALEFELD.

H. Standinger und H. W. Klever, *Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen*. Im Anschluß an die Verss. über die Spaltung von Vierlingen (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44. 521; C. 1911. I. 974) haben die Vff. das Verhalten von Terpenen bei höherer Temp. untersucht. Bei der Zers. von Terpentinöl erhielt TILDEN neben höher sd. KW-stoffen geringe Mengen *Isopren*. Dieser KW-stoff wird neben etwas Trimethyläthylen in ca. 60% Ausbeute erhalten, wenn man Dämpfe von Dipenten oder Limonen unter 20—30 mm, bezw. 2—3 mm Druck oder mit N gemischt über eine glühende Platinspirale leitet. Als Nebenprodd. treten Äthylen- und Acetylenkohlenwasserstoffe, sowie zwischen 100° und 150° sd., fl. KW-stoffe auf. Terpentinöl liefert nach diesem Verf. schlechtere Ausbeuten an Isopren als nach der früheren Arbeitsweise. Camphen und Pinen lassen sich nicht oder nur in geringem Grade zu Isopren zersetzen. — Das Verf. läßt sich auch auf andere Verbb. übertragen. So gibt das *Tetramethyldiketocyclobutan* beim Überleiten seiner verd. Dämpfe über eine glühende Platinspirale so glatt *Dimethylketen*, daß sich diese Methode für die Darst. der letzteren Verb. in reinem Zustande eignet. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44. 2212—15. 22/7. [12/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

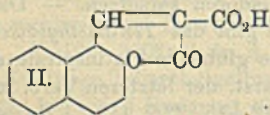
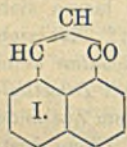
Siegfried Ruhemann, *Triketohydrindenhydrat*. Teil IV. *Hydrindantin* und seine Analogen. Die nähere Unters. der beiden Chromosalze des *Hydrindantins* (*Journ. Chem. Soc. London* 99. 792; C. 1911. I. 1845) hat ergeben, daß das blaue Salz sich vom *2-Oxy-1,3-diketohydrinden* (I.), einem hydrolytischen Spaltungsprod. des Hydrindantins, ableitet. Denn aus der blauen Lsg. scheidet sich beim Ansäuern kein Hydrindantin aus, was erst nach Zusatz von Triketohydrindenhydrat, dem zweiten, in der alkal. Lsg. aber weiter zers. Spaltungsprod., geschieht. Verss. zur Darst. des Oxydiketohydrindens durch Reduktion des Triketohydrindens scheiterten insofern, als das zweifellos entstandene Produkt wegen zu leicht eintretender Oxydation zu Hydrindantin nicht isoliert werden konnte. Bei den engen



ist, die neben Alloxan bei der Hydrolyse des Alloxantins entsteht. Hierher gehört auch das *Isatid* (HELLER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34. 946; C. 1904. I. 1216), dem daher wohl die Formel III. zu geben ist. Bei einem Vers., ein analoges Produkt

aus Dialursäure und Triketohydrindenhydrat zu erhalten, trat Reduktion des Triketons zu Hydrindantin ein. Es gelang auch nicht, durch Reduktion von 2-Oximino-1,3-diketohydrinden mit HJ zum Uramilanalogen zu kommen, weil zuerst hydrolytische Spaltung des Oxims und dann erst Reduktion erfolgte. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1306—10. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Franz Sachs und Percy Bigl, *Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe. IV. Versuche zur Bildung eines Kohlenstoffsechsrings.* (III. Mitteilung: S. 461.) Die Vff. haben versucht, von der 2-Äthoxy-, bezw. 2-Chlormenaphthal-essigsäure aus, sowie von dem Äthyl-2-chlornaphthyläthylketon aus zu Verb. von dem Typus I zu gelangen. Die gesuchten Verb. konnten auf dem eingeschlagenen Wege nicht erhalten werden. — Bei der Darst. des als Ausgangsmaterial dienenden 2-Oxynaphthaldehyds nach GATTERMANN wird als Nebenprod. das entsprechende Hydrobenzamid, $(\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH})_3\text{N}_2$, erhalten. Seine B. ist in der Weise zu erklären, daß die bei Verarbeitung größerer Mengen vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit ein Teil des primär entstehenden Aldimids zum Aldehyd verseifen, der dann mit weiteren Mengen Aldimid reagiert. — Der durch Alkylierung gewonnene Äthoxynaphthaldehyd läßt sich weder mit Essigester nach CLAISEN, noch mit Malonester in Ggw. von organischen Basen nach KNOEVENAGEL in die entsprechende Zimtsäure überführen. Das gleiche Verhalten zeigt der 2-Chlornaphthaldehyd. — Bei der aus dem Chloraldehyd mittels K-Acetat und Acetanhydrid dargestellten Chlormenaphthalsäure tritt unter der Einw. von wasserentziehenden Mitteln kein Ringschluß in Peristellung ein.



2-Oxyhydronaphthalamid, $(\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH})_3\text{N}_2$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des 2-Oxynaphthaldehyds aus β -Naphthol, wasserfreier HCN, ZnCl_2 u. HCl in Ä. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; bleibt bis 312° unver-

ändert, l. in sd. Nitrobenzol (1:150), sonst meist unl.; wird beim Kochen mit konz HCl in NH_3 und Oxynaphthaldehyd gespalten. — 2-Äthoxynaphthaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CHO}$ (BARTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1975; C. 1903. II. 376). Aus dem Oxyaldehyd in A. mittels Diäthylsulfat und Alkali; F. 111° . — Anil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Äthoxyverb. und Anilin in sd. A. Hellgelbe, schiefwinklige Tafeln aus A., F. 73° . Löslichkeit in A. in der Wärme 1:4, in der Kälte 1:25. — Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 91° , meist wl., l. in Eg. in der Wärme in 2 Tln., in der Kälte in 9 Tln.; zersetzt sich an der Luft. — Semicarbazon, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. $214-215^\circ$; l. in Methylalkohol in der Wärme 1:20, in der Kälte 1:60. — Nitril der 2-Äthoxynaphthyl-(1)-oxyessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$. Aus dem Äthoxyaldehyd und wasserfreier HCN in Ggw. von wenig NH_3 . Tafeln, zersetzt sich sehr schnell unter Zerfall in seine Komponenten. — Naphthocumarincarbonsäure (II) (BARTSCH l. c.; KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4487; C. 1905. I. 248). Aus dem Äthoxyaldehyd u. Malonsäure in sd. A. in Ggw. von Anilin. Flocken aus W., F. $234-235^\circ$. — Beim Erhitzen von Oxynaphthaldehyd mit Ammoniumsulfatlsg. und 25%ig. NH_3 entsteht β -Naphthylamin.

2-Chlormenaphthal-(1)-chlorid, 1,1,2-Trichlor-1-methylnaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$. Aus Oxynaphthaldehyd und PCl_5 bei $193-205^\circ$. Tafeln aus A., F. 90° , l. in A. in der Wärme 1:1, in der Kälte 1:5; sonst meist ll. — Dimethylacetal des 2-Chlornaphthaldehyds-(1), $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus dem Trichlorkörper mittels methylalkoh. Na-Methylats bei 100° . Schiefwinklige Prismen aus absol. A., F. 86° . —

2-Chlornaphthaldehyd-(I). Beim Kochen der Trichlorverb. mit Essigsäure. Nadeln aus A., F. 76°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in A., Eg., Lg., unl. in W. Die hellgelbe Lösung in konz. H₂SO₄ wird durch HNO₃ blutrot gefärbt. — *Azin*, C₁₀H₆Cl·CH:N·N:CH·C₁₀H₆Cl. Gelbe Nadeln aus Benzoesäureäthylester, F. 195°, meist fast unl. — *Semicarbazon*, C₁₀H₆Cl·CH:N·NH·CO·NH₂. Nadeln aus absol. A., F. 215°; meist swl. — *2-Chlormenaphthal*-(I)-*essigsäure*, C₁₀H₆Cl·CH:CH·CO₂H. Aus Chlornaphthaldehyd, wasserfreiem K-Acetat u. Acetanhydrid bei 170°. Nadeln aus 75%ig. Essigsäure, F. 176°, swl. in W., Ä., A., PAe., etwas löslicher in Bzl. und 50%ig. Essigsäure, noch leichter l. in Eg. und Toluol. Spaltet bei der Reduktion mit Na-Amalgam Chlor ab. — Ag·C₁₃H₈O₂Cl. In W. swl., färbt sich am Licht violett. — *Amid*, C₁₂H₈Cl·CO·NH₂. Aus NH₃ und dem Chlorid, das man aus obiger S. und PCl₅ erhält. Nadeln aus absol. A., F. 195°.

Bis-2-chlormenaphthal-(I)-*aceton*, CO(CH:CH·C₁₀H₆Cl)₂. B. Aus Chlornaphthaldehyd, Aceton u. konz. H₂SO₄. Gelbe Nadeln aus Benzoesäureäthylester, F. 215°, meist unl., spurenweise l. in Ä. und Chlf. mit gelber Farbe; l. in konz. H₂SO₄ indigblau. — *2-Chlormenaphthal*-(I)-*methyläthylketon*, C₁₀H₆Cl·CH:CH·CO·C₂H₅. Aus Chlornaphthaldehyd u. Methyläthylketon in wss.-alkoh. KOH. Nadeln aus A., F. 74°; ll. in Ä., h. A., Bzl., Chlf. Die rotbraune Lsg. in konz. H₂SO₄ wird durch HNO₃ fast vollständig entfärbt. — *Semicarbazon*, C₁₀H₆ON₂Cl. Nadeln aus Methylalkohol, F. 185°; meist wl. — *ω-Oxy-ω-β-chlor-α-naphthyläthylketon*, C₁₀H₆Cl·CH(OH)·CH₂·CO·C₂H₅. Aus Chlornaphthaldehyd und Methyläthylketon in ganz schwach alkal. Lsg. Schiefwinklige, spitze Doppelpyramiden aus Lg., F. 124°; geht bei der Einw. von wss.-alkoh. Alkalien in das oben beschriebene ungesättigte Keton über. — *ω-β-Chlornaphthyläthylketon*, C₁₀H₆Cl·CH₂·CH₂·CO·C₂H₅. Aus dem ungesättigten Keton mittels Aluminiumamalgam. Zähflüssiges Öl; gibt mit Semicarbazid eine Verb. C₁₀H₆ON₂Cl, die meist ll. ist außer in Lg. und PAe. und keine basischen Eigenschaften besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2091—2106. 22/7. [5/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

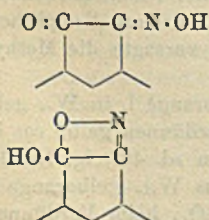
N. Woroshzow, *Die Lichtbeständigkeit methylierter Oxyazofarbstoffe. Über einige Derivate des α-Methoxynaphthalins*. Durch Kuppelung diazotierter Naphthionsäure, bezw. Sulfanilsäure mit Phenol, bezw. α-Naphthol, Aussalzen u. Umkristallisieren aus W. wurden erhalten *1,4-Sulfonaphthalinazophenol*, (SO₃H)⁴·C₁₀H₆·N₂·C₆H₄(OH)⁴ (I.), *1,4-Sulfobenzolazo-α-naphthol*, (SO₃H)⁴·C₆H₄·N₂·C₁₀H₆(OH)⁴ (III.) und *1,4-Sulfonaphthalinazo-α-naphthol*, (SO₃H)⁴·C₁₀H₆·N₂·C₁₀H₆(OH)⁴ (V.). Beim Schütteln der w. alkal. Lsgg. dieser Oxyazoverbb. mit Dimethylsulfat entstehen die entsprechenden Methoxyverb.: (SO₃H)⁴·C₁₀H₆·N₂·C₆H₄(OCH₃)⁴ (II.), (SO₃H)⁴·C₆H₄·N₂·C₁₀H₆(OCH₃)⁴ (IV.) u. (SO₃H)⁴·C₁₀H₆·N₂·C₁₀H₆(OCH₃)⁴ (VI.). Belichtungsverss. mit Färbungen dieser 6 Farbstoffe ergaben, daß die Methylierung von Oxyazofarbstoffen keine Erhöhung der Lichtechtheit zur Folge hat. — Bei Disulfoazobenzolazo-α-naphthol, 6,3,2-Disulfonaphthalinazo-α-naphthol, p-Nitrobenzolazo-β-naphthol-6-sulfosäure und p-Nitrobenzolazo-β-naphthol-3,6-disulfosäure versagte die Methylierungsmethode.

Farbstoff I. bildet seideglänzende Nadeln (aus W.), gelborange l. in W., gelb in A., orange in Eg., bordeauxrot in konz. H₂SO₄, beim Verdünnen gelb; rot in 10%ig. NaOH und sd. 10%ig. Na₂CO₃, unl. in k., orange in sd. 40%ig. NaOH. Wolle wird aus saurem Bad gelb gefärbt. — II.: Tafeln (aus W.), gelborange l. in W., gelb in A., orange in Eg., bordeauxrot in konz. H₂SO₄, beim Verdünnen gelblichrot; unl. in k., gelb l. in sd. 10%ig. NaOH, unl. in 40%ig. NaOH; färbt Wolle gelborange. — III.: Orangerot l. in W., orange in A. und Eg., violett in konz. H₂SO₄, beim Verdünnen rot mit dunklen Flocken; violettrot in 10%ig. NaOH, unl. in k., himbeerrot l. in sd. 40%ig. NaOH; färbt Wolle dunkel orangebraun. —

IV.: Orange l. in W., A. und sd. 10%ig. NaOH, violett in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen rot mit dunklen Flocken; wl. in 40%ig. NaOH mit gelber Farbe; färbt Wolle orange. — V.: Krystallinisch (aus h. W.), braunrot l. in W., rot in A., orangefarbt in Eg., violett in 10%ig. und w. 40%ig. NaOH, blau in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen schließlich schmutzigrot mit braunen Flocken; färbt Wolle braunbordeauxrot. — VI.: Krystalle (aus h. W.), swl. in W. mit Orangefarbe, gelborange in A., gelb in Eg., wl. in sd. 10%ig. NaOH mit hell violetter Farbe, unl. in 40%ig. NaOH; verhält sich gegen H_2SO_4 wie V.; färbt Wolle orange.

Durch Reduktion von 1,4-Sulfonaphthalinazoanisol (II.) mit Zn u. Essigsäure erhält man 1,4-Methoxyaminonaphthalin, $NH_2 \cdot C_{10}H_6(OCH_3)^4$; dunkles Öl. *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}O_2N$, Krystalle (aus A.), F. 180—181°. — 1,4-methoxynaphthalinsulfosaures Na, $Na \cdot C_{11}H_9O_4S = NaO_3S \cdot C_{10}H_6(OCH_3)^4$, aus 1,4-Naphtholsulfosäure in w. alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; leicht verwitternde Blättchen mit $3H_2O$ (aus sd. W.), ll. in W. Ba-Salz, perlmutterglänzende Krystalle, wl. in h., unl. in k. W. — Das Na-Salz gibt mit HNO_3 (D. 1,4) u. Harnstoff bei 0° 1,4-Methoxynitronaphthalin, $C_{11}H_9O_3N = NO_2 \cdot C_{10}H_6(OCH_3)^4$; gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 81°; ll. in organ. Mitteln. — Beim Kochen mit $HCl + SnCl_2$ entsteht 1,4-Methoxyaminonaphthalin. (*Ztschr. f. Farbenindustrie* 10. 169—73. 15/6. Wien. Technol. Gewerbemuseum, Seminar f. Tinktorialchemie.) HÖHN.

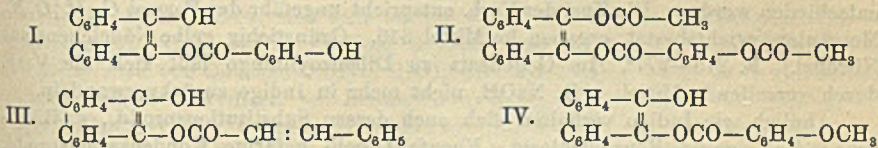
Arnold Reissert, *Ein neuer Weg zur Gewinnung von Acenaphtenchinon aus Acenaphten*. Vf. hat versucht, die Wasserstoffatome der Methylengruppen des Acenaphtens durch stickstoffhaltige Reste zu ersetzen, indem er salpetrige Säure unter verschiedenen Bedingungen auf dasselbe einwirken ließ (vgl. auch DRP. von KALLE & Co. Nr. 228 698; C. 1910. II. 1842). Die salpetrige S. wirkt nur in Ggw. von A., also in Gestalt eines Alkylnitrits, und ferner nur bei Ggw. von HCl und höherer Temp. ein, und zwar treten dabei beide Methylengruppen in Rk., indem eine zur Carbonylgruppe oxydiert wird, während die andere eine Oximinogruppe aufnimmt, u. ein Gemisch zweier isomerer Oxime entsteht. Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung von 4 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Acenaphten in Amylalkohol bei Siedetemp. unter Einleiten von trockenem HCl -Gas erhalten; die salpetrige S. wird, soweit sie nicht in das Acenaphten eintritt, zum größeren Teil zu Stickoxyd, zum kleineren zu Stickoxydul reduziert. Von den beiden Oximen erwies sich das eine als identisch mit dem bekanntesten *Monoxim des Acenaphtenchinons*, $C_{12}H_7O_2N$ (vgl. FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *Gazz. chim. ital.* 33. I. 42; C. 1903. I. 881); der größere Teil bestand aus einer damit isomeren Verb., welche aber in ihrem gesamten Verhalten den Charakter eines Oxims zeigt und leicht, z. B. durch längeres Kochen mit Eg. in das bekannte Oxim übergeht. Ob die beiden Oxime als stereoisomer oder als strukturisomer im Sinne nebenstehender Formeln aufzufassen sind, wurde nicht weiter untersucht. Während



das bekannte, auch aus dem Chinon mit Hydroxylamin erhaltliche Oxim beim Erwärmen mit starken SS., z. B. mit 75%ig. H_2SO_4 , ziemlich glatt unter Abspaltung der Oximinogruppe in *Acenaphtenchinon* übergeht, wandelt sich die isomere Verb. dabei hauptsächlich in Naphthalimid, bezw. dessen Spaltungsprod., Naphthalsäure und NH_3 , um. — Die Trennung der beiden Oxime läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Acidität durch Kochen mit verd. Sodalsg. durchführen, wobei sich das neue Oxim, $C_{12}H_7O_2N$, als schwerer l. erwies; es bildet schwach gelb gefärbte Kryställchen, aus Eg., u. zers. sich bei 207° plötzlich unter schwacher Verpuffung; das bekannte Oxim schm., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 220° oder etwas höher unter Dunkel-

färbung, wird dann wieder fest (wohl Übergang in Naphthalimid) und verflüssigt sich vollständig zwischen 290 und 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1749—52. 8/7. [16/6.] Marburg. Univ.-Lab.) BUSCH.

H. Klinger, I. Über Synthesen durch Sonnenlicht. Im Anschluß an die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1214; C. 98. II. 31) beobachteten Synthesen durch Sonnenlicht hat Vf. jetzt das Verhalten von *Phenanthrenchinon* gegen verschiedene Aldehyde in benzolischer Lsg. unter dem Einfluß der Insolation studiert (vgl. LIEBIGS Ann. 249. 138). Mit Salicylaldehyd liefert Phenanthrenchinon bei 20-tägiger Sonnenbestrahlung *Monosalicylphenanthrenhydrochinon*, $C_{21}H_{14}O_4$ (I.). Weiße Nadeln aus Bzl. oder A., F. 188°, ll. in Ä., Bzl. u. Eg., swl. in PAe. Liefert mit Acetylchlorid *Phenanthrenhydrochinonacetatacetylsalicylat*, $C_{25}H_{18}O_6$ (II.). Weiße Nadeln aus A., F. 151°, ll. in Eg. Oktaederförmige Krystalle vom F. 143° aus Bzl.-A. Analog entsteht mit Benzoesäureanhydrid *Phenanthrenhydrochinonbenzoatbenzoylsalicylat*, $C_{35}H_{22}O_8$ (analog II.). Weiße Nadeln aus Eg. und Bzl., F. 216—217°, ll. in Bzl. und Eg., wl. in A. Das Monosalicylphenanthrenhydrochinon liefert mit Eg. und HNO_3 Phenanthrenchinon und Dinitrosalicylsäure. Aus Phenanthrenchinon und Zimtaldehyd in Bzl. entsteht bei der Insolation *Phenanthrenhydrochinonmonocinnamat*, $C_{23}H_{16}O_3$ (III.). Weiße Krystalle aus Chlf., Bzl. oder Eg., F. 193°. Gelbe Nadeln aus A. Liefert mit Acetylchlorid *Phenanthrenhydrochinonacetatcinnamat*, $C_{27}H_{18}O_4 = C_{12}H_8 \cdot C_2O_2(CO \cdot CH_3)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)$. Farblose Prismen aus verd. Eg. Nadeln aus Ä.-A. oder Chlf.-PAe., F. 154°. — *Dibromid*, $C_{25}H_{18}O_4Br_2$. Weiße



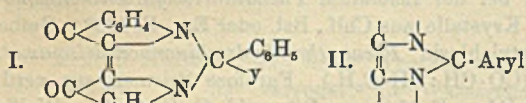
Nadeln aus Chlf., F. 211°. Analog entsteht mit Benzoylchlorid *Phenanthrenhydrochinonbenzoatcinnamat*, $C_{30}H_{20}O_4 = C_{13}H_8 \cdot C_2O_2(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)$. Weiße Krystalle aus Eg., Chlf. oder Bzl.-A., F. 218°. Bei der Sonnenbelichtung von Phenanthrenchinon und Anisaldehyd im Bzl. entsteht *Anisylphenanthrenhydrochinon*, $C_{27}H_{18}O_4$ (IV.). Weiße Flitter aus Aceton. Violettweiße Nadeln aus Eg., F. 232°, wl. in A. und Ä. — *Phenanthrenhydrochinonacetatanisat*, $C_{24}H_{16}O_5 = C_{12}H_8 \cdot C_2H_2 \cdot (CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$, aus vorstehender Verb. mit Acetylchlorid. Farblose, rhombische Tafeln, F. 175°, ll. in Bzl., zwl. in A., swl. in PAe. — *Phenanthrenhydrochinonbenzoatanisat*, $C_{26}H_{20}O_6 = C_{13}H_8 \cdot C_2O_2(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$. Entsteht analog mit Benzoylchlorid und Bzl. Weiße Nadeln, F. 193°, ll. in Bzl., Eg., A. Aus Phenanthrenchinon und Furfurol in Bzl. entsteht im Sonnenlicht *Mono-furfurylphenanthrenhydrochinon*, $C_{19}H_{12}O_4$. Orangefarbige, tetragonale Krystalle, F. 193°. Aus Phenanthrenchinon und Aceton wurden keine isolierbaren Verbb. erhalten. Mit Chloral liefert Phenanthrenchinon eine chlorfreie Verb. vom F. 114 bis 116°. Benzil liefert mit Benzaldehyd am Sonnenlicht Benzoin und eine unbeständige Verb. vom F. 140°, die leicht in Benzil und Benzaldehyd zerfällt. Eine alkoh. Lsg. von *Chloranil* in absol. A. liefert bei der Insolation *Tetrachlorhydrochinon*. (LIEBIGS Ann. 382. 211—21. 4/7. [8/5.] Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Hans Einbeck, Chemie der heterocyclischen Verbindungen. Bericht über Fortschritte im Jahre 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 115 bis 134. 1/7.) BLOCH.

J. v. Braun und W. Sobceki, *Darstellung und Aufspaltung des Dihydroindols*. (Vgl. v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4581; C. 1905. I. 183.) Nach CARRASCO (Gazz. chim. ital. 38. II. 301; C. 1908. II. 1263) wird *Dihydroindol*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ NH \end{array} \right\rangle CH_2$, durch elektrochemische Reduktion des Indols dargestellt.

Die Vf. erhielten wesentlich bessere Ausbeuten, indem sie bei höherer kathodischer Stromdichte als der genannte Autor arbeiteten und die Kathodenfl. nicht kühlten. Die Dihydroverb. ist eine dem Tetrahydrochinolin sehr ähnlich riechende Fl.; Kp. 229—230° (korr.); wl. in W. — *Benzolsulfoverb.*, $C_6H_5N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 133°; wl. in A. — *Benzoylderivat*, $C_6H_5N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus A., F. 118°; ll. in A. — *o-β-Chloräthylbenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Beim Erhitzen von Benzoyldihydroindol mit PCl_5 auf 135—140°. Krystalle aus A., F. 120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2158—61. 22/7. [10/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. Wuth, *Über Indigogelb*. Durch Erhitzen von *Indigo* mit Benzoylchlorid in Ggw. von Kondensationsmitteln, z. B. Metallen oder Metallsalzen, entsteht nicht Dibenzoylindigo, sondern ein durch Verkettung von 1 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Indigo gebildetes *Kondensationsprod.* der mutmaßlichen Formel I. Ob die



mit y bezeichnete 4. Kohlenstoffvalenz durch H, OH oder etwa durch doppelte Bindung mit einem Indogistickstoff abgesättigt ist, konnte noch nicht entschieden werden. Die Zus. der Verb. entspricht ungefähr der Formel $C_{23}H_{14}O_2N_2$, Molekulargewichtsbest. ergaben im Mittel 346. Grünstichig gelbe Nadelchen (aus Nitrobzl.), F. 275—277°. Im Gegensatz zu Dibenzoylindigo läßt sich die Verb. durch verseifende Mittel, z. B. NaOH, nicht mehr in Indigo zurückverwandeln.

Ähnlich wie Indigo verhalten sich auch dessen Substitutionsprodd., z. B. Dibromindigo, gegen Benzoylchlorid. Ebenfalls gelb gefärbte Kondensationsprodd. werden erhalten, wenn man das Benzoylchlorid durch dessen Kernsubstitutionsprodd. oder Benzotrithlorid, Benzalchlorid etc. ersetzt. In färberischer Hinsicht ist die neue Farbstoffgruppe mit dem charakteristischen Ringkomplex II. deshalb von Interesse, weil diese Verbb. die typischen Eigenschaften der Küpenfarbstoffe aufweisen, jedoch nicht mehr wie die als Ausgangsmaterialien dienenden Indigo-derivate blaue Küpenfärbungen liefern, sondern rein grünstichig gelbe Nuancen. — Das oben beschriebene Prod. ist das *Indigogelb 3G* Ciba des Handels. *Cibagelb G* ist ein Bromderivat des Indigogelb 3G Ciba. (Chem.-Ztg. 35. 667. 20/6. Vortrag vor dem Kongreß der Chemikercoloristen, Turin.) HÖHN.

Hartwig Franzen und F. Kraft, *Zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen*. 3. Abhandlung. *Über Eigenschaften der α-Acidylhydrazine, des 1-n-Amino-2,5-diphenyl-3,4-triazols und 1-n-Amino-2,5-dibenzyl-3,4-triazols*. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 193; C. 1908. I. 1897.) Es ist früher gezeigt worden, daß die sogenannten n-amidierten heterocyclischen Verbb. Eigenschaften besitzen, welche von denen der gewöhnlichen sek. asymm. Hydrazine bedeutend abweichen. Vorliegende Arbeit klärt einige Punkte in dem Verhalten der n-amidierten heterocyclischen Verbb. auf und beschreibt einige neue Beispiele. Von den α-Acidylhydrazinen $NH_2-N(R)(COR)$ zeigen die n-amidierten heterocyclischen Verbb. charakteristische Unterschiede; so werden erstere von Quecksilberoxyd angegriffen, letztere nicht.

Wie die gewöhnlichen sekundären asymm. Hydrazine bilden die α-Acidylhydrazine quaternäre Azoniumverbb. — *Jodäthylat des α-Acetylphenylhydrazins*, NH_2-

$N(C_6H_5)(CO \cdot CH_3)(C_2H_5)J$. Aus α -Acetylphenylhydrazin und Jodäthyl im Rohr bei 100° . Gelbliche Krystalle aus A., F. 201° . Dagegen bilden die α -Acidylhydrazine im Gegensatz zu den gewöhnlichen sek. asymm. Hydrazinen kein Hydranon mit Brenztraubensäure. Sonst verhalten sich beide Körperklassen völlig analog. Die Unterschiede, welche sich zwischen den gewöhnlichen sek. asymm. Hydrazinen u. den n-amidierten heterocyclischen Verbb. zeigen, können also nicht auf die saure Eigenschaft des Benzo- oder Naphthoglyoxalins zurückgeführt werden, sondern müssen ihre Ursache in der Art der Bindungen des heterocyclischen Kerns haben. Wegen der übrigen Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden.

Diphenyldihydrotetrazin. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 160° . Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure *1-n-Amino-2,5-diphenyl-3,4-triazol*. Krystalle aus A. F. 258° . — Pikrat. $C_{20}H_{18}O_7N_7$. Gelbe Krystalle aus A., F. 154° . Die Base reagiert nicht mit Quecksilberoxyd, Brenztraubensäure, Acetophenon oder Aceton. —

$$I. \begin{array}{l} N=C(C_6H_5) \\ | \\ N=C(C_6H_5) \end{array} > N-N : CH \cdot C_6H_5$$
 Benzal-n-amino-2,5-diphenyl-3,4-triazol (I). Hydrochlorid. $C_{21}H_{16}N_4, HCl$. Krystalle, F. 175° . Zerfällt beim Umkrystallisieren. — Sulfat.

$(C_{21}H_{16}N_4)_2H_2SO_4$. Farbloser Nd. in alkoh. Lsg., F. 178° . Wird von W. zerlegt. — Nitrat. $C_{21}H_{16}N_4, HNO_3$. Farbloser Nd., F. 166° . — Pikrat. $C_{21}H_{16}N_4, C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 169° . — *Chloroplatinat*. $(C_{21}H_{16}N_4)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbiger Nd., F. 231° . — *1-n-Amino-2,5-dibenzyl-3,4-triazol* reagiert weder mit Quecksilberoxyd, noch mit Brenztraubensäure, Acetophenon oder Aceton. — α, β -Dibenzylphenylhydrazin, $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) - NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzalbenzylphenylhydrazin in A. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farblose, krystallinische M., F. 42° . Zers. sich sehr leicht; sll. in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. $C_{20}H_{21}N_2Cl$. Farblose Krystalle aus A.; F. 186° ; l. in 8 Tln. sd. A. Die Base wird von Quecksilberoxyd, HNO_3 oder Pikrinsäure leicht zu Benzalbenzylphenylhydrazin reoxydiert. — *Benzoylverb.*, $C_{26}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) - N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Farblose Krystalle aus A., F. 107° , sll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) - N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot CH_3$. Farbloses, krystallinisches Pulver aus A., F. 78° , sll. in allen organischen Lösungsmitteln. α, β -Dibenzylphenylhydrazin reagiert nicht mit Kaliumcyanat. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Benzylchlorid und Phenylhydrazin. — *Tribenzylhydrazin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3N - NH(CH_2 \cdot C_6H_5)$. Aus Benzaldibenzylhydrazin u. A. durch Reduktion mit Natriumamalgam oder aus Hydrazinhydrat und Benzylchlorid. — Hydrochlorid. $C_{21}H_{23}N_3Cl$. Nadeln aus A., F. 181° . Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzylchlorid und Hydrazin. — *Benzal-n-amino-2,5-diphenyl-3,4-triazol* liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam das schon bekannte *Diphenyltriazol*, $C_{14}H_{11}N_3 \cdot H_2O$, vom F. 190° . Hydrochlorid. $C_{14}H_{12}N_3Cl$, F. 203° . (Journ. f. prakt. Chem. [2] 84. 122—39. 1/7. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

A. Hantzsch, *Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und ihre Deutung als Valenzisomerie*. (Acridinreihe experimentell bearbeitet von O. K. Hofmann, Pyridinreihe von Spiro Kyropoulos.) Die Zahl der verschiedenfarbigen Acridonium- und N-Methylacridoniumsalze mit farblosen Ionen, sowie die der verschiedenfarbigen Modifikationen eines und desselben Salzes ist so vermehrt worden, daß jetzt alle Farben mit Ausnahme von Blau und Violett vertreten sind. Von den Phenylacridoniumsalzen (I.) ist z. B. das Perchlorat gelb, das Nitrat gelbrot, das saure Sulfat gelb, rot, grün, das Chlorid braungelb ($CHCl_3$ -Verb. gelbbraun), das Bromid braungelb, das Jodid braungelb ($CHCl_3$ -Verb. rot); von den N-Methylphenylacridoniumsalzen (II.) ist das Perchlorat, Nitrat, saure Sulfat gelb, das Nitrit braungelb, das Sulfid gelb, rot, grün, braun, das Fluorid

gelb, grün, das Chlorid gelb, grün (Hydrate grüngelb u. braun), das Bromid braun-gelb, das Rhodanid orange, grün, das Jodid rot. — Polychromie zeigte sich demnach nicht nur bei Haloidsalzen und ausnahmsweise bei Sulfiten, sondern auch bei anderen Sauerstoffsalzen, die nicht, wie die Sulfiten, in tautomeren Formen möglich sind (Phenylacridoniumsulfat). Selbst spezifisch auxochrome Wrkgg. gewisser Anionen (Jod) können die Polychromie obiger Salze nur sekundär beeinflussen. Auch die Jodide würden, gleich den Sulfaten und Sulfiten, in verschiedenfarbigen Formen existieren, wenn sie nicht im freien Zustande spontan in eine einzige, die stabilste Form übergingen. Methylphenylacridoniumjodid erhält man stets rot, Phenylacridoniumjodid nur in Verbindung mit dem Schutzstoff Chlf.; ohne letzteren geht es spontan in die stabile, gelbbraune Form über. — Auch von der Stärke u. dem Substitutionsgrad der Kationen wird die Polychromie nicht beeinflusst, denn sie tritt gleichartig auf bei den Salzen der alkaliähnlichen quaternären Acridoniumbasen, wie bei denen des sehr schwachen tertiären Phenylacridins.

Ein im festen Zustande in verschiedenen polychromen Formen auftretendes Salz bildet in dem gleichen Lösungsmittel identische Lsgg., wenigstens als stabile Endzustände; polychrom sind seine Lsgg. in verschiedenen Medien; z. B. sind die konz. Lsgg. der polychromen Methylphenylacridoniumsulfite in absol. A. rot, in H_2O -haltigem grüngelb, in Amylalkohol grünbraun, in Eg. rot, in Acetylendi- und -tetrachlorid grün, in Acetonitril goldgelb, in Nitromethan gelbbraun, in Nitrobenzol braun. Demnach wird die Polychromie der Salzlsgg. bestimmt durch die verschiedene Natur der Lösungsmittel; es bilden sich Verb., deren Farbe von der der festen Salze verschieden sein kann. Solche „Solvate“ lassen sich bisweilen auch in fester Form isolieren (rote Chlf.-Verb. des braungelben Phenylacridoniumjodids). Obwohl die Haloidsalze in nicht dissoziierenden Medien verschieden stark assoziiert sind, besteht doch die Polychromie unabhängig hiervon, wie auch die Farbe der Lsgg. trotz der Verschiedenheit der Assoziation identisch sein kann; die Polychromie kann also nicht durch Verschiedenheit der Assoziation erklärt werden. Z. B. ist das Jodid des Methylacridoniums in Chlf. fünffach, in Pyridin garnicht assoziiert, aber beide Lsgg. sind rot. Durch die Verschiedenheit des Assoziationsgrades wird die Absorption und damit die Farbe der Lsgg. sehr wenig, manchmal sogar nicht merklich beeinflusst. Wenn daher Lsgg. von Pyridinmethyljodid in Chlf. sich optisch stark von den wss. und alkoh. Lsgg. unterscheiden, so kann dies nicht darauf beruhen, daß Chlf.-Haloidsalze in Chlf. stärker assoziiert sind, als in A. u. W.

Im Prinzip verhält sich W. gegenüber den festen, polychromen Salzen nicht anders als die nicht isonisierenden Medien. Meist wirkt es allerdings farbaufhellend, bisweilen aber auch farbvertiefend. Diese Farbänderungen sind gleichfalls chemisch auf die additive Wrk. der W. zurückzuführen; es handelt sich nicht um die B. von Ionen, sondern von Hydraten von anderer Farbe. — Bloße Ionisation bringt keinen optischen Effekt hervor; die intensiv gelben Lsgg. aller Kotarninsalze sind in allen Lsgg. (W., A., Chlf.) optisch identisch, obgleich die Salze in W. in Ionen gespalten sind. — Daß die Polychromie der Ammoniumsalze auf Isomerie beruht, läßt sich optisch direkt beweisen. Die Absorption der polychromen Lsgg. polychromer Salze ist in verschiedenen Lösungsmitteln stets erheblich verschieden; meist variiert sie noch in einem und demselben Lösungsmittel mit der Natur der Anionen, sowie mit Temp. und Konzentration. Im Gegensatz zu diesen optisch variablen Salzlsgg. gibt es farbige Lsgg. nahe verwandter farbiger Ammoniumsalze von etwa gleich starker Absorption, die im Vergleich hiermit geradezu als optisch konstant oder idiochrom angesehen werden können. Derartige optische Unveränderlichkeit zeigen die Lsgg. der den Isochinolinsalzen als deren Dihydroderivate strukturell verwandten Kotarninsalze (III.). Sie absorbieren ganz ähnlich und auch fast ebenso stark wie die Chinolinsalze, welche jedoch optische Variabilität besitzen.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß die Absorption farbiger Ammoniumsalze ausschließlich eine Eigenschaft der farbigen Ammoniumionen ist; diese organischen Chromophore sind bei Ausschluß chemischer Veränderungen optisch ebenso konstant wie die Chromophore anorganischer farbiger Anionen und Kationen, wie des Vfs. Unterss. über die Chromate, Permanganate, Kupfertetramminsalze etc. dargestellt haben.

Sehr große optische Veränderlichkeit zeigt sich bei den Acridoniumsalzen, besonders aber bei *Chinolin*-, *Isochinolin*- u. am schärfsten bei den *Alkylpyridoniumsalzen*, obgleich deren farbige Formen nur ausnahmsweise im festen Zustande zu isolieren sind. Am anschaulichsten zeigen sich die Veränderungen an den Lsgg. des *Pyridinmethyljodids*, das fast farblos ist, bei höherer Temp. in einer labilen gelben Form besteht. Hier ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Natur der Lösungsmittel enorm stark. Die farblose wss. Lsg. absorbiert fast so schwach wie Pyridinmethylchlorid, die gelbe Chlf.-Lsg. dagegen um mehr als 1000 Schwingungszahlen mehr nach Rot und außerdem sehr viel ausgesprochenener selektiv. Erstere enthält also fast nur das farblose, letztere fast nur das sehr labile gelbe Jodid, das hiernach in Chlf.-Lsg. zur stabilen Form wird. Äthyl- und Amylalkohollsgg. enthalten Gleichgewichte beider. — Sehr beträchtlich verändert sich die Absorption mit der Natur der Anionen. In A. (auch in W.) absorbiert das Chlorid am schwächsten, das Jodid am stärksten. — Ein Steigen der Absorption mit der Temp. läßt sich überall feststellen, besonders beim Jodid in Amylalkohol. — Veränderlichkeit der Absorption mit der Konzentration in demselben Solvens (Ungültigkeit von BEERS Gesetz) ist namentlich in konz. Lsgg. sehr häufig nachzuweisen. Die Abweichungen von BEERS Gesetz sind in demselben Medium (W.) wieder bei den Jodidlsgg. am größten, bei den Chloridlsgg. am geringsten; sie wurden auch nachgewiesen bei einem u. demselben Salz in verschiedenen Medien (W., A., Amylalkohol). Überall nimmt die Absorption, auf gleich viele Salzmoleküle bezogen, mit steigender Verd. ab, um sich einem Grenzwerte zu nähern, der je nach der Natur der Medien und der Salze in etwa $\frac{1}{100}$ -n. bis $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg. praktisch erreicht wird, da für stärkere Verdd. BEERS Gesetz in Gültigkeit tritt. — Die starke optische Veränderlichkeit kann nur chemisch erklärt werden, und zwar nur durch Isomerie. Die Lsgg. von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinsalzen enthalten infolge ihrer optischen Veränderlichkeit als chemisch veränderliche Chromophore isomere Ammoniumionen von verschiedener Lichtabsorption; mit anderen Worten: diese Lsgg. enthalten chromoisomere Ammoniumsalze. Einheitliche Chromisomere sind in den Salzlsgg. nur in gewissen Grenzfällen vorhanden, in der Regel aber Lösungsgleichgewichte. Diese werden durch Zunahme der assoziierenden (Abnahme der dissoziierenden) Wrkg. der Lösungsmittel, durch Zunahme der Atomgewichte der Halogene, sowie durch Zunahme der Temp. und der Konzentration zugunsten der stärker farbigen chromoisomeren Salze verschoben. — Ohne Zusatzhypothese ist die Ungültigkeit von Beers Gesetz für die Lsgg. dieser chromoisomeren Salze nicht mit dem Massenwirkungsgesetz vereinbar; denn, da Hydrolyse u. andere chemische Veränderungen bei diesen Salzen ausgeschlossen sind, so sollte die Absorption proportional der Konzentration abnehmen. Trotzdem hat Vf. — auch für verschiedene andere Fälle — nachgewiesen, daß auch unzweifelhafte Isomeriegleichgewichte vom colorimetrischen Verdünnungsgesetz abweichen können.

Da die Lsgg. eines Salzes in verschiedenen Mitteln polychrom sind und dasselbe Salz im festen Zustande auch polychrom sein kann, so bedeutet dies die Unabhängigkeit der Polychromie von Lösungsmittel und Aggregatzustand. Wie in Lsg. so ist die Polychromie auch im festen Zustand auf Isomerie zurückzuführen. Dasselbe folgt aus den genetischen Beziehungen zwischen polychromen Salzlsgg. u. festen Salzen; aus den polychromen Lsgg. eines Salzes in verschiedenen Medien

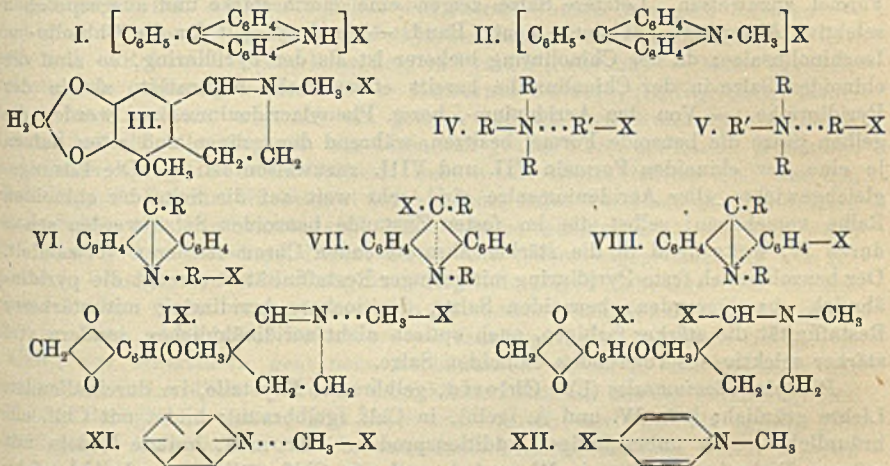
scheiden sich bisweilen Hydrate, Alkoholate, Chloroformate etc. ab, die primär die Farbe der Lsg. besitzen. Z. B. Phenylacridoniumhydrosulfat: fest gelb, rot, grün; gelbe H_2O -Lsg.; gelbes Hydrat. — Phenylacridoniumjodid; fest braungelb, rote $CHCl_3$ -Lsg.; rote $CHCl_3$ -Verb. — Methylphenylacridoniumchlorid: fest gelb; braune H_2O -Lsg.; braunes Hydrat. Danach wirkt die Addition von Solvenzen im festen wie im gelösten Zustand; die Farbveränderung fester Salze beim Übergang in Solvate dürfte ebenfalls auf Isomerisation zurückzuführen sein. Bei der roten Chlf.-Verb. des Phenylacridoniumjodids ist Chlf. der Schutzstoff für das frei nicht existenzfähige rote Chromoisomere. Bisweilen erfolgt Farbveränderung, wenn das Lösungsmittel nur als Katalysator wirkt.

Eine wichtige Rolle spielen bei der Abscheidung aus polychromen Lsgg. die Stabilitätsverhältnisse der festen Salze. Sind sämtliche polychromen Formen eines Salzes relativ stabil, so werden aus den verschiedenfarbigen Lsgg. primär auch die verschiedenfarbigen festen Salze herauskommen (Phenylacridoniumhydrosulfate). — Häufiger kommt es vor, daß die Formen eines Salzes im festen Zustand sehr verschieden stabil sind. Ist die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht zu groß, so lassen sich durch rasches Ausfällen etc. Salze von der Farbe der betreffenden Lsg. erhalten; doch erfolgt meist rasch Übergang in eine stabilere Modifikation (Methylphenylacridoniumsulfite). — Wenn von den Formen eines Salzes nur eine einzige stabil, bezw. bekannt ist, so läßt sich nur diese isolieren. Da dieser Fall am häufigsten ist, so ist es erklärlich, daß ohne besondere Kautelen aus polychromen Lsgg. in der Regel nur ein oder höchstens zwei feste Salze auskrystallisieren. — Aus allen diesen Erscheinungen ist der Schluß zu ziehen, daß auch die Polychromie der festen Pyridin-, Chinolin- u. Acridinsalze auf der Existenz von Chromoisomeren beruht, da die für die Lsgg. nachgewiesene Polychromie auch ohne Lösungsmittel im festen Zustande primär erhalten bleibt.

Die Chromotropien (Farbveränderungen) der festen Salze sind intramolekulare Umlagerungen der instabilen Chromoisomeren in stabilere Isomeren. Sie erfolgen bisweilen anscheinend spontan, häufiger durch Berührung mit Spuren katalytisch wirkender Medien, namentlich mit Dämpfen von solchen Lösungsmitteln, durch welche die chromotropen Chromoisomeren mit gleicher Farbveränderung, also mit gleicher Isomerisation gelöst werden (Methylphenylacridoniumsulfite). — Chromotropie in Lsg. tritt sehr selten auf, weil die Isomerisation schon während des Lösungsvorganges erfolgt. Nur die grüne Chlf.-Lsg. des grünen Methylphenylacridoniumsulfits wird bei gewöhnlicher Temp. sehr rasch (bei 0° etwas länger haltbar) gelb unter Abscheidung des (spurenweise l.) roten Sulfits. — Wie in den Lsgg. im allgemeinen Lösungsgleichgewichte vorliegen, so werden auch die festen Salze feste Lsgg. und nur in speziellen Grenzfällen einheitliche Formen darstellen. — Als homogene Chromoisomeren haben sich mit ziemlicher Sicherheit die gelben, grünen u. roten Salze erwiesen; alle übrigen, also die orangen, grüngelben, braungelben, grünbraunen und dunkelbraunen Formen sind feste Lsgg. oder Mischsalze von zwei oder allen drei dieser Chromoisomeren. — Von den Methylphenylacridoniumsulfiten erhält man nicht nur ein gelbes, rotes und grünes Salz, sondern auch ein dunkelbraunes, das sich als Mischsalz von rotem und grünem Sulfid zu erkennen gibt. Sowohl das grüne wie das rote Salz geht beim Aufbewahren in das braune Salz über. Der braune Ton läßt sich übrigens durch Zusammenreiben von beliebigen grünen und roten Salzen erzeugen. Schon durch Berührung mit Ä. liefert das braune Mischsalz das ätherstabile grüne, durch Chlf. das Chlf.-stabile rote Salz. — Die orangen und dunkelgelben Salze sind Mischsalze von gelben und roten Formen, die grüngelben bis hellgrünen Salze von gelben und grünen Formen. — Man kann die Mischfarben auch erzeugen durch Vermischen der betreffenden farbigen Lsgg. Gelbbraune Salze erweisen sich hiernach als dreifache Mischsalze;

ihre Farbe kann man erzeugen durch Mischen grüngelber mit roter Lsg. — Im Prinzip sind alle Acridoniumsalze im gelösten und wohl auch im festen Zustande als Isomeriegleichgewichte der gelben, grünen und roten Salze aufzufassen, die nur in gewissen Grenzfällen fast vollständig auf die Seite eines dieser Chromoisomeren verschoben sind.

Die Zahl der chromoisomeren Chinolin-, Isochinolin- und Pyridinsalze ist noch nicht sicher zu bestimmen, da diese Isomeren sehr labil sind. Bisher sind nur zwei Chromoisomere zu unterscheiden: 1. schwächer absorbierende, in der Chinolinreihe fast farblose, in der Pyridinreihe ganz farblose Salze; 2. stärker absorbierende, in der Chinolinreihe dunkelgelbe bis orangefarbene, in der Pyridinreihe gelbe Salze. Im festen Zustande sind die schwächer absorbierenden Formen weitaus am häufigsten. — Bei den *Kotarnin-* und *Neokotarninsalzen* ist Chromoisomerie am deutlichsten bei letzteren ausgeprägt. Im festen Zustand sind die meisten Kotarninsalze mit farblosen Anionen (mit Ausnahme des gelben Jodids) nur ganz schwach gelbstichig; dagegen sind sämtliche Lsgg. sehr intensiv gelb, aber untereinander optisch identisch. Demnach dürften auch die Kotarninsalze in zwei Chromoisomeren bestehen, aber in fester Form fast nur als die schwach, in allen Lsgg. nur als die stark absorbierenden Isomeren, so daß die Lösungsgleichgewichte hier praktisch vollständig zugunsten der letzteren verschoben sind.



Sämtliche Salze, insbesondere auch die Acridoniumsalze, sind echte Ammoniumsalze, also keine Carboniumsalze (GOMBERG). Das Auftreten der Chromoisomerie läßt sich weder durch Strukturisomerie, noch durch Stereoisomerie, noch durch Allodesmie, noch auch kolloidchemisch erklären. Wie bei den polychromen Violuten, Nitrophenolaten etc. dürfte auch hier das Vorliegen von Valenzisomerie am wahrscheinlichsten sein. Nach WERNER ist bei den Ammoniumsalzen der N mit dem H der angelagerten S. durch Nebenvalenz verbunden. Während Salze von symmetrischer Struktur, NH_4X und NR_4X , nur in einer Form denkbar sind, können solche mit verschiedenen an den N gebundenen Gruppen in zwei Valenzisomeren existieren (IV. und V.). Die Ammoniumionen sind nicht symmetrisch konstituiert; eine der vier am N gebundenen Gruppen ist in anderer (schwächerer) Bindung vorhanden. In den Ammoniumsalzen ist das Anion an eine bestimmte Gruppe, und zwar an die abweichend fixierte, gebunden. Infolgedessen können Ammoniumionen und Ammoniumsalze, in denen diese vier Gruppen nicht gleich sind, in Isomeren existieren. Diese valenzisomeren Ammoniumsalze werden einander

sehr ähnlich sein, aber doch um so verschiedener werden, je mehr sich die am N gebundenen Gruppen voneinander unterscheiden. Eine solche erhebliche Verschiedenheit besteht nun gerade für die Salze aus Pyridinbasen, da in ihnen das Anion entweder an H, bezw. Methyl oder am ungesättigten C-Ring gebunden sein kann. Danach bestehen (mindestens) zwei valenzisomere Methylpyridoniumsalze: $C_5H_5N \cdot CH_3X$ und $X \cdot C_5H_5N$, z. B. Pyridinmethyljodid, $C_5H_5N \cdot CH_3J$, und Methylpyridinjodid, $J \cdot C_5H_5NCH_3$. — In den Acridoniumionen sind von den vier am Ammoniumstickstoff gebundenen Gruppen drei verschieden; danach sind 3 valenzisomere Acridoniumsalze denkbar, da das Anion an drei verschiedene Gruppen fixiert sein kann (VI., VII. und VIII.). Diesen 3 Formeln entsprechen die gelben, grünen und roten Phenylacridonium- und Methylphenylacridoniumsalze. — Bei den Kotarnin- und Neokotarninsalzen spielt das doppelt an N gebundene, ungesättigte C-Atom die Rolle des ungesättigten Ringes (IX. und X.).

Die Formeln der Alkylpyridoniumsalze kann man zu XI. und XII. auflösen. Salze der Formel XI. sind dann als n. oder benzoide, Salze der Formel XII. als abnorme oder chinoiden Pyridinsalze zu bezeichnen. Diese Auffassung wird durch das optische Verhalten gestützt und ermöglicht die Konstitutionsbestimmung der chromoisomeren Ammoniumsalze. Auf Grund des optischen Verhaltens ist den farblosen Alkylpyridoniumsalzen die benzoide, den gelben Salzen die chinoiden Formel zuzuweisen. Letztere Salze zeigen eine enorm starke und ausgesprochen selektive Absorption mit einem neuen Band. — Analoges gilt für die Chinolin- u. Isochinolinsalze; da der Chinolinring lockerer ist als der Pyridinring, so sind die chinoiden Salze in der Chinolinreihe bereits etwas mehr begünstigt, als in der Pyridinreihe. — Von den Acridonium-, bezw. Phenylacridoniumsalzen werden die gelben Salze die benzoide Formel besitzen, während den grünen und roten Salzen je eine der chinoiden Formeln VII. und VIII. zuzuweisen ist. — Die Lösungsgleichgewichte aller Acridoniumsalze sind sehr weit auf die Seite der chinoiden Reihe verschoben; selbst die im festen Zustande benzoide Salze werden schon durch W. weitgehend in die stärker absorbierenden Chromoisomeren verwandelt. Der benzolähnlich feste Pyridinring mit geringer Restaffinität bevorzugt die pyridinähnlich absorbierenden, benzoide Salze, der lockere Acridinring mit stärkerer Restaffinität die stärker farbigen, auch optisch nicht acridinähnlichen, sondern viel stärker selektiv absorbierenden chinoiden Salze.

Phenylacridoniumsalze (I.). Chlorid, gelbbraune Krystalle, im durchfallenden Lichte grünlich; l. in W. und A. (gelb), in Chlf. (gelbbraun); bildet mit Chlf. ein bräunliches, sehr unbeständiges Additionsprod. — Bromid, braune Nadeln mit grünem Dichroismus; Lsg. in W. und A. gelb, in Chlf. rötlich. — Jodid (nicht rein), gelbbraun; Lsg. in W. und A. gelb, in Chlf. rot. Letztere gibt Krystalle einer roten Chlf.-Verb., die bei 70° das gelbbraune Salz regeneriert. — Perchlorat, gelbbraune Nadelchen aus wss. A.; stark dichroitisch nach Blaugrün; liefert ein fast grünes Pulver. — Nitrat, große, orangefarbene Nadeln von wechselnder Nuance aus A.; l. in A. (gelb) und Chlf. (rot). — Saure Sulfate existieren in 3 Chromoisomeren. Gelbes Salz; gelbe Nadeln aus der verd. wss. Lsg. von Phenylacridin in H_2SO_4 ; das W. ($\frac{1}{2}$ Mol.) entweicht bei 120° ohne Veränderung der Farbe. Bisweilen sind die Nadeln braungelb (Mischsalz); geht spontan manchmal in das gelbe Salz über. — Rotes u. grünes Salz krystallisieren nebeneinander aus der roten, etwas grünstichigen Lsg. von Phenylacridin in alkoh. H_2SO_4 ; das Überwiegen der einen oder anderen Form hängt von Temp. und Konzentration ab. Beide Salze gehen von einzelnen Stellen aus sehr langsam in das gelbe Salz über, das hierbei als Pulver auftritt, doch ist diese Umlagerung nie vollständig.

Methylphenylacridoniumsalze (II.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 75; C. 1909. I. 545). Chlorid. Außer dem rein gelben Salz läßt sich beim Verdunsten der

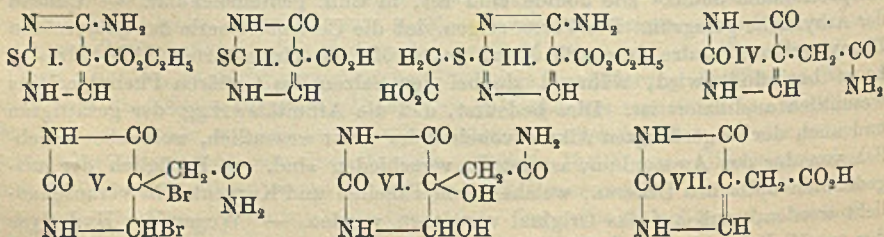
grünen Chlf.-Lsg. im Vakuum ein hellgrünes Salz erhalten; dieses ist jedoch sehr labil und nur haltbar in Ggw. von etwas Chlf.-Dampf und Ausschluß von W. Geht an der Luft ohne merkliche Gewichtsveränderung sehr rasch in das stabile gelbe Salz über. Neben dem gelbbraunen Monohydrat erhält man aus der wss., gelbbraunen Lsg. noch ein grünes Hydrat, das sich jedoch von ersterem nicht trennen ließ. — Die Farbe der Lsgg. des Bromids variiert in der Reihenfolge W., A., Pyridin, Chlf. von Braun bis Rot. — Rhodanide. Aus der Lsg. von Methylphenylacridol in A. durch wss. Rhodanwasserstoffsäure oder aus dem sauren Sulfat in W. durch NH_4CNS , wird ein gelbes, voluminöses Salz gefällt, das beim Filtrieren und Trocknen dichter und orange wird; hellorange Prismen aus der gelben wss. Lsg. bei langsamem Abkühlen; gelbe, mkr. Krystalle bei raschem Abkühlen; Lsg. in A. ist gelb, in Pyridin und Chlf. hellrot. Ein grünes Salz wurde einmal aus A. durch Ä . gefällt (amorph?). — Jodid, nur tiefrot; Lsg. in W., A., Acetonitril konz. bräunlichgelb, verd. gelb. Von den roten Lsgg. in Pyridin und Chlf. wird erstere beim Verd. rein gelb, letztere bei gleicher Konzentration orange. — Fluoride existieren von verschiedener Zus., konnten aber nicht rein erhalten werden. Das zweifachsaure Salz krystallisiert aus der Lsg. von Methylphenylacridol in wss. HF; es verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus A. größtenteils in das gleichfalls gelbe, einfachsaure Salz, das beim Erhitzen unter Abgabe von HF grüngelb wird. — Saurer Sulfat und Nitrat wurden nur gelb erhalten. — Perchlorat, feine, gelbe Nadeln aus Methylphenylacridol und Perchlorsäure in W.; Lsgg. gelb, mit Ausnahme der konz. Lsg. in Pyridin (rotbraun). — Nitrit krystallisiert stets als gelbbraunes Mischsalz. — Neutrale Sulfite, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{SO}_3$; bisher (HANTZSCH, LEUPOLD) war nur ein grünes und ein braunrotes Salz bekannt; letzteres hat sich als Mischsalz aus roter und grüner Form erwiesen. Außerdem wurde noch ein gelbes Salz isoliert; man erhält dieses labilste Salz aus den gelben Lsgg. in Eg. oder Nitrobenzol durch Ä . oder durch Verreiben des gepulverten grünen Salzes mit Nitrobenzol; wird, besonders im feuchten Zustande, sehr rasch grün. Das grüne Salz krystallisiert nicht, wie früher angegeben, rein aus A.; die aus A. erhaltenen, fast schwarzgrünen Krystalle zeigen nicht einen rein dunkelgrünen, sondern einen braungrünen Strich (Mischsalz). Rein erhält man das grüne Salz nur durch wiederholtes Befeuchten der fein gepulverten Krystalle mit Ä .; ll. in Chlf.; nur ätherstabil; geht beim Aufbewahren wieder in das Mischsalz mit braungrünem Strich über. — Rotes Salz, kleine Blättchen aus der anfangs grünen Chlf.-Lsg. des grünen Salzes; gibt einen roten Strich; swl. in Chlf. (gelb); gibt nach längerem Aufbewahren einen braunen Strich (chloroformstabil). — Das braune Mischsalz bildet sich auch beim Überleiten von trockenem SO_2 über Phenylmethylacridol, sowie beim Einleiten des Gases in die absol.-alkoh. Lsg. und Eindunsten im CO_2 -Strom; fast schwarze Kryställchen.

Äthyl-, Benzyl- und Allylphenylacridoniumsalsze, aus Phenylacridin und dem entsprechenden Jodid. Die Jodide sind rot, in Chlf. pentamolekular. — Chlorid der Äthylreihe gelbgrün. Die Verss. zeigen, daß die Chromoisomerie der quaternären Phenylacridoniumsalsze durch die Natur und Größe des eingeführten KW-stoffestes kaum beeinflußt wird, während sie bei den Salzen des tertiären Phenylacridins wesentlich modifiziert ist. Dies bedeutet, daß die Affinitätswrkkg. der gesättigten und auch der ungesättigten Alkyle voneinander nicht wesentlich, wohl aber erheblich von der des Ammoniumwasserstoffs verschieden sind. — Bezüglich der ausgedehnten optischen Unterss., welche durch Tabellen und Kurventafeln veranschaulicht werden, muß auf das Original verwiesen werden. — Wegen der Hydrolyse der gewöhnlichen Acridin-, Chinolin- u. Pyridinsalsze wurden die optischen Unterss. vorzugsweise an den Salzen der quaternären Alkylderivate ausgeführt. Bei den Lsgg. der übrigen Salze kompensierte man die Hydrolyse durch Zusatz der be-

treffenden S. bis zur optischen Konstanz. — Bei den Methylphenylacridoniumhaloiden zeigt sich, daß die Molekularextinktionen in jedem Lösungsmittel mit steigender Verdünnung einem Grenzwerte zustreben, der einem nunmehr von der Konzentration nicht mehr veränderlichen Gleichgewicht der Chromoisomeren entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1783—1828. 8/7. [1/6.]) JOST.

James Johnston Dobbie und Alexander Lauder, *Die Absorptionsspektren des Cinchonins, Chinins und ihrer Isomeren*. In Fortsetzung früherer Verss. (Journ. Chem. Soc. London 83. 605; C. 1903. I. 1364) wurde gefunden, daß *Cinchonin* u. *Chinin*, wie auch zahlreiche Derivate, je zwei deutlich verschiedene Absorptionsspektren besitzen, die zwei Gruppen untereinander verwandter Spektren zugeordnet werden können. Die Unters. der Salze und Halogenalkylate des Cinchonins ergab nun, daß das eine oder das andere Spektrum auftritt, je nachdem der N der Chinolingrouppe drei- oder fünfwertig ist, was durch das Verhalten des Chinins durchaus bestätigt wurde. Die beiden Spektren des Cinchonins stimmen auch fast genau mit denen des *Chinolins* und seiner Salze überein. Der geringe optische Effekt der zweiten Hälfte des Cinchonins und seiner Derivate, der sich auf eine geringe Steigerung der allgemeinen Absorption beschränkt, bestätigt den gesättigten Zustand derselben, schließt aber eine Entscheidung über die Konstitution der Isomeren des Cinchonins aus. Das Methoxyl des Chinins bedingt eine bedeutende Änderung der Absorption im Vergleich zum Cinchonin. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1254—61. Juni. London. Government Lab. Edinburgh. Edinb. and East of Scotland College of Agricult.) FRANZ.

Treat B. Johnson und Joseph A. Ambler, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 51. Mitteilung. *Über Thiocytosin-5-carbonsäure*. (50. vgl. JOHNSON, PECK und AMBLER, S. 474.) α -Cyan- β -äthoxyacrylsäureester, $C_2H_5OCH : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, reagiert mit Thiobarnstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$, analog dem Cyanessigeste, anscheinend nur unter B. von 2-Thio-4-carbäthoxy-6-aminopyrimidin (I.), nicht unter B. von Thio-5-cyan-6-oxypyrimidin. Das Pyrimidin I. läßt sich leicht verseifen zur S., der Thiocytosin-5-carbonsäure. In dieser wird mit verd. H_2SO_4 die NH_2 -Gruppe durch OH ersetzt zu 2-Thio-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure (II.). In diesem Pyrimidin ist der Schwefel auffallend fest gebunden. Auch im Pyrimidin I. tritt mit Chloressigsäure keine Entschwefelung ein, sondern die Rk. führt zu einem beständigen Mercaptopyrimidin, der 5-Carbäthoxy-6-aminopyrimidin-2-thioglykolsäure (III.). — 2,6-Dioxy-pyrimidin-5-acetamid (IV.) reagiert mit Br nicht unter B. von Bromamiden (HOFMANNsche Rk.), sondern unter Addition an der Doppelbindung des Pyrimidinrings (V.). Das Dibromid läßt sich, allerdings in wenig glatter Weise, in 2,6-Dioxy-4,5-dioxyhexahydropyrimidin-5-acetamid (VI.) umwandeln. Dieses entwickelt als Amid mit Alkalien NH_3 u. läßt sich zu 2,6-Dioxy-pyrimidin-5-essigsäure (VII.) reduzieren.



Experimenteller Teil. 2-Thiocytosin-5-carbonsäure (2-Thio-5-carboxyl-6-aminopyrimidin), $C_2H_5O_2N_2S$ (I.); der Ester entsteht aus α -Cyan- β -äthoxyacryl-

säureester, Thioharnstoff und Na-Äthylat; man verseift mit KOH; farblose Prismen oder Nadeln mit 1 Mol. H_2O ; schm. bei 253—263° unter Aufschäumen; l. in HCl, wl. in h. W. — Äthylester, $C_7H_9O_2N_2S$; Nadeln (aus Eg. oder h. W.); wird bei etwa 250° dunkel und zers. sich bei 260—265°; unl. in k. A., l. in k. Alkali. — Die Salze dissoziieren in wss. Lsg. HCl-Salz des Esters; farblose Prismen, zers. sich bei 209—211° unter Aufschäumen. — Obige S. gibt mit 20%ig. H_2SO_4 2-Thio-5-carboxyl-5-oxypyrimidin, $C_6H_4O_3N_2S$ (II.); körnige Krystalle (aus h. W.); F. 246 bis 247° unter Zers. — 5-Carbäthoxy-6-aminopyrimidin-2-thioglykolsäure, $C_8H_{11}O_4N_2S$ (III.); hellbraunes Pulver; zers. sich bei 174—177° unter Aufschäumen; wl. in h. W. — 2,6-Dioxyypyrimidin-4,5-dibromhexahydropyrimidin-5-acetamid (V.); hellgelbes Pulver, sl. in W. — Pikrat, $C_6H_7O_3N_3Br_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$; gelbe Nadeln (aus W.); zers. sich über 280°. — 2,6-Dioxy-4,5-dioxyhexahydropyrimidin-5-acetamid, $C_8H_9O_5N_3$ (VI.); aus 2,6-Dioxyypyrimidin-5-acetamid, Br und 10 Mol. KOH; citronengelbe Prismen (aus h. W.); zers. sich bei etwa 270—280°, schäumt bei 285—286° auf; l. in Alkali; gibt mit HJ 2,6-Dioxyypyrimidin-5-essigsäure, $C_6H_6O_4N_2$ (VII.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 978—85. Juni. [12/4.] SHEFFIELD Lab. Yale Univ. New Haven. Conn.)

BLOCH.

Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der bei der partiellen Hydrolyse von Proteinen entstehenden Spaltprodukte*. Auf gleichem Wege wie aus italienischem Seidenfibroin (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 417; C. 1910. II. 31) konnte Vf. das *d-Alanlyglycin* auch bei der partiellen Hydrolyse des Fibroins der degommierten Cantonseide und der Bengalseide gewinnen. Der F. des *d-Alanlyglycins* lag höher als früher gefunden, nämlich gegen 250° bei aus 50%ig. A. abgeschiedenen großen Krystallen. $[\alpha]_D^{20}$ des Dipeptids aus Cantonseide = +46,7° (0,4730 g Substanz in W. zu 5,3434 g Gesamtgewicht). $[\alpha]_D^{20}$ des Dipeptids aus Bengalseide = +49,47° (0,2122 g Substanz in W. zu 2,0411 g Gesamtgewicht). — Aus den Mutterlauge der Seidenpeptonfällungen konnte neben *d-Alanlyglycin* ein Tyrosin enthaltender Körper isoliert werden, der identisch mit dem synthetisch (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3704; C. 1907. II. 1690) dargestellten *d-Alanlyglycyl-L-tyrosin* ist, und der das erste Tripeptid darstellt, das aus einem Protein durch partielle Hydrolyse gewonnen worden ist. Im Gegensatz zum synthetischen Prod. konnte das durch partielle Hydrolyse gewonnene krystallisiert erhalten werden. Auch zeigte es ein höheres Drehungsvermögen. Mkr. Nadeln aus verd. A. F. 145°; $[\alpha]_D^{20}$ = +45,1° (0,2202 g Substanz zu 2,205 g Gesamtgewicht). Ein Vers., durch Darst. des β -Naphthalinsulfoderivats des Tripeptids und nachfolgende Hydrolyse einen weiteren Anhaltspunkt für die angenommene Struktur des Tripeptids zu erhalten, gelang nicht.

Beim stufenweisen Abbau von Horn aus Kuhklauen mit $Ba(OH)_2$ konnte ein in Nadeln krystallisierendes optisch-inaktives Prod. vom F. 275° erhalten werden, in dem bei der vollständigen Hydrolyse Tyrosin, Cystin, Tryptophan und Glutaminsäure nachzuweisen waren. Es gab mit Bromwasser eine Fällung, ebenso mit Quecksilbersulfat. Mit MILLONS Reagens weinrote, mit Glyoxylsäure und H_2SO_4 violette Färbung. Die Biuretprobe gab rote Färbung. Die Schwefelbleiprobe war positiv. — Bei der Verdauung von Casein mit Pankreatin konnte ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierender Körper vom F. 290° isoliert werden, dem die Formel $C_{14}H_{22}O_5N_3S_2$ oder $C_{12}H_{20}O_4N_3S_2$ zuzukommen scheint. Der Körper ist l. in W. Die Schwefelbleiprobe ist negativ. Er war bei Fällung des Verdauungsgemisches mit Quecksilbersulfat (Tryptophandarst.) in den Nd. übergegangen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 1—14. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Physiologische Chemie.

C. Delezenne und S. Ledebt, Bildung hämolytischer und toxischer Substanzen aus dem der Wirkung des Kobragiftes unterworfenen Eigelb. Wie das Pferdeserum (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 760; C. 1911. I. 1702), erwirbt auch das mit physiologischer NaCl-Lsg. emulgierte Eigelb unter der fermentartigen Wrkg. des Kobragiftes hämolytische Eigenschaften, die je nach der Menge des verwendeten Giftes in kürzerer oder längerer Zeit zu einem Maximum anwachsen, dessen schließliche Intensität aber von der verwendeten Giftmenge unabhängig ist. Auch hier hemmt die Ggw. von Blutkörperchen die Entfaltung der hämolytischen Eigenschaften. Ist das Maximum erreicht, so geht der Fermentprozeß beim Eigelb nicht weiter, wie beim Pferdeserum, bis zur Zerstörung der hämolytischen Substanz oder gar bis zur B. hämolyshemmender Stoffe, sondern die Gemenge Kobragift-Eigelb bleiben unverändert hämolytisch. Sie unterscheiden sich auch in ihrer Wrkg. auf den lebenden Organismus: Die hämolytisch-aktiven Gemenge Gift-Serum wirken auch in großen Dosen (10—20 ccm pro kg) nicht toxisch, während die Gemenge Gift-Eigelb nach intravenöser Injektion von 1,5—2 ccm schon tödlich wirken. Diese Giftwrkg. beruht auf den durch den Fermentprozeß aus dem Eigelb gebildeten toxischen Substanzen und ist nicht dem vorhandenen Kobragift zuzuschreiben, dessen Menge weit unterhalb der letalen Kobragiftosis liegt. Sie läßt sich auch nicht durch Antigiftserum paralisieren. Sie steht in keinem direkten Zusammenhang mit der hämolytischen Wrkg., da der hämolytische Effekt in vivo nur gering ist. Mit subletalen Dosen des Gemenges Gift-Eigelb werden beim Hund, Kaninchen, Meerschweinchen anaphylaktische Phänomene ausgelöst. — Das der Kobragiftwrkg. unterworfenen Eigelb hat seine koagulierenden Eigenschaften verloren. — Durch eine vorausgegangene Peptoninjektion kann man das Kaninchen gegen sicher tödliche Dosen der Eigelb-Giftemulsion schützen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 81—84. [3/7.*])

GUGGENHEIM.

E. Choay, Einfluß und Rolle der Fettsubstanz (Fette und Lipide) auf die katalytische Wirksamkeit der Leberextrakte. Extrahiert man den bei niedriger Temp. im Vakuum getrockneten Leberextrakt mit Fettlösungsmitteln — Chlf., Aceton, PAe. — so wird dessen Katalysevermögen gegenüber H_2O_2 erhöht. Diese Erhöhung besteht für den mit Chlf. behandelten Extrakt auch noch, wenn man die durch das Lösungsmittel entfernten inaktiven Massen in Rechnung zieht, während sich für den PAe.- und Acetonextrakt in diesem Fall eine verminderte Aktivität ergibt. Dasselbe Resultat zeigt sich auch, wenn man die von den verschiedenen Extraktionsmitteln hinterlassenen Substanzen nachträglich zu den entsprechenden Extrakten fügt: Der Chloroformextrakt behält eine erhöhte, die übrigen eine verminderte Aktivität. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt in dem Umstand, daß beim Chloroformextrakt durch das Lösungsmittel Substanzen entfernt werden, welche im ursprünglichen Leberextrakt mechanisch das volle Inkrafttreten der fermentativen Tätigkeit hemmen, indem sie eine völlige Benetzung verhindern. Durch die Chloroformbehandlung werden diese okkludierten Fermente aufgeschlossen. Beim PAe.- und Acetonextrakt werden nur niedriger schmelzende Fettsubstanzen entfernt — der PAe.- und Acetonrückstand ist halbflüssig, bezw. fl. — die zurückbleibenden Lipide sind daher um so konsistenter und hüllen die Fermente um so fester ein. Deren Tätigkeit erscheint daher gehemmt. — Das Katalysevermögen der Extrakte nimmt rasch ab. Die Abnahme erfolgt bei den ursprünglichen und bei den mit Lösungsmitteln behandelten Extrakten nicht parallel. — Zu vergleichenden Kata-

lysebestimmungen muß ein H_2O_2 von gleicher Acidität verwendet werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 525—34. 1/6. 574—80. 16/6.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Géza Zemlén, *Partielle Hydrolyse der Tunicatencellulose. Bildung von Cellobiose.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 auf Tunicatencellulose (Tunicin) erhielten Vff. genau so, wie bei der gleichen Behandlung von Pflanzencellulose, Oktaacetylcellobiose, so daß ein weiterer Beweis für die Annahme geliefert ist, daß *Tunicin* und Pflanzencellulose nahe verwandt und vielleicht identisch sind. — 6 g der im wesentlichen nach der Methode von E. WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 18. 43; C. 93. II. 218) dargestellten Tunicatencellulose wurden mit 24 ccm Essigsäureanhydrid, dem 3,2 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt waren, übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen in $\frac{3}{4}$ l Eiswasser schied sich *Oktaacetylcellobiose* aus, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 220° sinterte u. bei 225° vollständig schmolz; $[\alpha]_D^{20} = +42,19^\circ$ (0,2322 g Substanz in Chlf.; Gesamtgewicht der Lsg. 9,2480 g). Zur Identifizierung wurde noch das Osazon der *Cellobiose* und ferner diese selbst in krystallisiertem Zustand durch Verseifung des Oktaacetats mit Barytwasser in der Kälte gewonnen. — Die Ausbeute an Oktaacetylcellulose betrug 18% der angewandten Tunicatencellulose, also etwas weniger als bei der Acetylierung von Filtrierpapier. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 58—62. 26/5. [27/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule. Selmezbánya. Chem. Institute der Hochschule für Forstwesen.) KEMPE.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Über den Gehalt ägyptischer Mumien an Eiweiß- und Eiweißabbauprodukten.* (Vgl. ABDERHALDEN, BRAHM, Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 419; C. 1909. II. 1576.) Im wss. Extrakt der Muskelsubstanz von Mumien (Alter ca. 3000 Jahre) konnten folgende Aminosäuren direkt mit der Estermethode abgeschieden werden: Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin (große Mengen), Prolin. Es scheint danach bewiesen zu sein, daß die Konservierung der Leichen die Autolyse nicht vollständig aufgehoben hat. Die Menge von Peptonen, die in das wss. Extrakt übergegangen waren, war ziemlich groß. Aus dem nach Infreiheitsetzung der Aminosäureester verbleibenden Rückstände konnten durch Hydrolyse noch reichliche Mengen von Aminosäuren gewonnen werden. — Bei Hydrolyse des in W. unl. Anteils der Mumiensubstanz wurden folgende Aminosäuren isoliert: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Prolin, Serin. Ferner konnten Lysin, Arginin u. Histidin in der Mumiensubstanz nachgewiesen werden. — Wiederholt wurden innerhalb der Muskelsubstanz der Mumien Krystalle von *Fettsäuren* (Palmitin- und Stearinsäure) und von *Cholesterin* beobachtet. — Über den *Wassergehalt des asparaginsäuren Kupfers*, der in der Literatur verschieden angegeben wird, ergab eine Unters., daß das lufttrockne Salz die Zus. $C_4H_2O_4NCu + 5H_2O$ hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 15 bis 23. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

Riotaro Inaba, *Über die Zusammensetzung des Tierkörpers.* Mäuse, Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Karauschen, Bleien, Hechte, Schleien, Eidechsen, Blindschleichen, Ringelnattern und Ascariden wurden getötet und auf ihren Gehalt an Trockensubstanz, an N, Fett und Asche untersucht, und es wurde ihre Verbrennungswärme bestimmt. Es zeigte sich, daß morphologisch gleich gebaute Tiere auch in der Zus. ihrer Körpersubstanz einander ähnlich sind, und daß warmblütige Tiere fettreicher sind als poikilotherme. Wurde die Zus. der verschiedenen Tiere auf fett- und aschefreie Substanz umgerechnet, so ergaben sich hinsichtlich des Gehaltes an N und hinsichtlich der Verbrennungswärme recht übereinstimmende

Werte. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 1—8. Berlin. Hygien. Inst.) HENLE.

Karl Thomas, *Über die Zusammensetzung von Hund und Katze während der ersten Verdopplungsperioden des Geburtsgewichtes*. Es wurde je ein Wurf junger Hunde und Katzen aufgezogen; wenn die Tiere das 2-, 4-, 8- oder 16-fache ihres Geburtsgewichtes erreicht hatten, wurden sie getötet, und es wurde der Gehalt des Gesamttieres an H_2O , N, Fett u. Asche, der Gehalt der Knochen an Trockensubstanz, N und Asche und der Gehalt der Haut an Trockensubstanz und N bestimmt. Der Fettbestand der neugeborenen Tiere erwies sich als sehr gering; er vermehrte sich in den ersten 2—3 Verdopplungsperioden 2,5-mal so schnell wie der N-Bestand. Der Aschegehalt der Knochen nahm mit zunehmendem Alter zu; die Vermehrung erfolgte proportional dem N-Bestand. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 9—38. Berlin. Physiol. Inst.) HENLE.

Max Rubner, *Verluste und Wiedernerneuerung im Lebensprozeß*. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 39—60. — C. 1911. I. 1598.) HENLE.

Max Rubner, *Die Beziehungen zwischen dem Eiweißbestand des Körpers und der Eiweißmenge der Nahrung*. Theoretische, an eine frühere Veröffentlichung (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 440; C. 1911. I. 1598) sich anschließende Erörterungen, betreffend insbesondere die Beziehung zwischen Eiweißzufuhr und Muskelmasse. Das Eiweiß, welches bei Übergang von eiweißreicher Kost auf ein N-Minimum nächst dem Vorratseiweiß vom Organismus abgegeben wird, wird als *Übergangseiweiß* bezeichnet; seine Abgabe trägt nicht den Charakter eines den Zellbestand des Körpers schädigenden Verlustes. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 61—66.) HENLE.

Max Rubner, *Über den Eiweißansatz*. Besprechung der physiologischen Funktionen des im Körper zurückbleibenden N-Anteils der Kost. Das für die Rekonstruktion eines optimalen Eiweißbestandes der Zellen dienende Eiweiß wird als *Meliorationseiweiß* bezeichnet; die Möglichkeit, Eiweiß zur Melioration der Zelle abzulegen, besteht nur so lange, als das Maximum des N-Bestandes noch nicht erreicht ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 67—84.) HENLE.

Emil Abderhalden und Joseph Markwalder, *Über die Verwertung einzelner Aminosäuren im Organismus des Hundes unter verschiedenen Bedingungen*. Vff. untersuchten, ob während einer Hungerperiode verabreichte Aminosäuren ein verschiedenes Verhalten zeigen, je nachdem sie allein oder bei gleichzeitigem Zusatz von Kohlenhydraten, resp. Fett verfüttert werden. Beim Glykokoll machte sich ein Zusatz der N-freien Substanzen deutlich in der Art bemerkbar, daß der im Harn ausgeschiedene Aminostickstoff erheblich abfiel. Beim d-Alanin war dieser Einfluß auch deutlich vorhanden, jedoch in nicht so ausgesprochenem Maße. Bei Eingabe von d-Alanin erschien im allgemeinen auch weniger Amino-N im Urin als bei Verabreichung von Glykokoll. — Die einzelnen verfütterten Aminosäuren konnten im Harn mit β -Naphthalinsulfochlorid nachgewiesen werden. — Die Resultate der Formoltitration kontrollierten Vff., indem sie den Urin mit W. verdünnten, bis die Blaufärbung mit Triketohydrindenhydrat ausblieb. Der N-Gehalt des gesamten Urins wurde in Beziehung zu der eine eben noch positive Rk. gebenden Verdünnung gesetzt. Die Resultate stimmten mit den nach SÖRENSEN

gefundenen Aminostickstoffwerten überein, doch störte der NH_3 -Gehalt des Harns erheblich.

Verss. von **Abderhalden**, eine Synthese des Glucosamins in den Speicheldrüsen nachzuweisen, verliefen nicht eindeutig. Er ließ einen Brei von zerhackten Speicheldrüsen mit Traubenzucker, resp. Lävulose und Aminosäuren bei 37° stehen. In 2 Fällen gelang es, Glucosamin nachzuweisen, aber in so geringer Menge, daß keine bestimmten Schlüsse zu ziehen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 63—77. 26/5. [27/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztlichen Hochschule.)

KEMPE.

B. C. P. Jansen, Über den Fettstoffwechsel beim Fehlen des Pankreassekrets im Darmrohr. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 158—66. — C. 1911. II. 374.) KEMPE.

Eduardo Filippi, *Pharmakologisches Verhalten einiger unlöslicher Quecksilberpräparate*. 1. Mitteilung. Zur Aufklärung der Vorgänge, welche sich bei der Lösung unlöslicher Hg-Präparate im tierischen Organismus abspielen, studierte Vf. das Verhalten von HgCl , HgJ_2 , HgJ , HgO , Hg-Salicylat beim Digerieren mit verschiedenen Organen in vitro. Zu je 5 g der frischen Organe (Hund) wurde ein Überschuß des Hg-Salzes gefügt, 25 g W. zugegeben und 15 Stdn. bei 38° stehen gelassen. Nachdem filtriert und zentrifugiert war, wurde die organische Substanz zerstört und in aliquoten Teilen der Fl. das Hg elektrolitisch bestimmt. Für je 100 g der Organe ergaben sich für die verschiedenen Präparate nachstehende Löslichkeiten:

	HgCl	HgJ ₂	HgJ	HgJ	Hg-Salicylat
Leber	0,1270	0,1914	0,0652	0,1014	0,1880
Milz	0,0470	0,0452	0,0196	0,1144	0,0838
Muskel	0,1412	0,2040	0,1240	0,1090	0,2114
Niere	0,0376	0,1224	0,0522	0,0480	0,0670
Eingeweide	0,0612	0,1768	0,0522	0,0442	0,0940
Pankreas	0,0800	0,2448	0,0980	0,8840	0,1342
Gehirn	0,0658	0,0816	—	—	0,0738

HgS geht nicht merklich in Lsg. Das gelöste Hg findet sich mit der Valenz der unl. Verb. zum Teil als dialysierbares, durch H_2S fällbares Salz, zum Teil kolloidal gelöst, zum Teil fest an die organische Substanz gebunden, welche zum Nachweis des Hg zerstört werden muß. Diese organische Hg-Verb. vermehrt sich bei längerer (8-tägiger) Digestion auf Kosten der mit H_2S fällbaren und dialysierbaren Hg-Verbb. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 11. 457—74. 15/5. Florenz. Med. Lab. d. K. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

N. Waterman, Über einige Versuche mit *Pilocarpin*. (II. Mitteilung; I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 441; C. 1911. I. 1147.) Eine Pilocarpineinspritzung von 10—15 mg beim Kaninchen bewirkt meistens eine gewisse, von einer relativen Erhöhung nach ± 12 Stdn. erfolgten Senkung des Blutzuckergehalts. Für die *Blutzuckerbestimmung* empfiehlt Vf. die Methode mit α -Naphthol- u. Schwefelsäure (Furfurolreaktion), nach der einige Tropfen Blut (± 10) aus der Ohrvene in ± 15 ccm dest. W. nach WACKER (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 197; C. 1910. II. 999) enteiweißt und dem Filtrat, ebenso wie einer Skala von Glucoselsgg., 1 Tropfen 20%ig. alkoh. Naphthalsg. und 2 ccm reiner H_2SO_4 hinzugefügt und die Intensität der Farbe verglichen wird. Mit Ausnahme der ersten 2 Stdn. bewirkt Pilocarpin keine Hyperglycämie. Die Glykosurie nach Pilocarpininjektionen (vgl. I. c.) findet ihre Ursache in gesteigerter Durchlässigkeit für Zucker infolge erhöhter Diurese, von

Steigerung des Blutzuckers auf die Norm begleitet. Die erhöhte Empfindlichkeit gegen l-Suprarenin, die sich am Ende einer Reihe von Pilocarpineinspritzungen einstellt, wird durch Reaktionsverschnellung seitens des Organismus verursacht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 131—39. 26/5. [31/3.] Rotterdam.) BUSCH.

Efsio Mameli und Aldo Patta, *Über die Jodphenylarsinsäure und einige ihrer Derivate*. II. und III. Mitteilung. *Pharmakologische Wirkung*. Die aus dem Atoxyl durch Substitution erhaltene *p*-Jodphenylarsinsäure und *p*-Jodphenylarsenigsäurejodid, $\text{JC}_6\text{H}_4\text{AsJ}$, (vgl. I. Mitt., Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 395; C. 1909. II. 1856) sind bedeutend toxischer als das Atoxyl. Für Kaninchen u. Meerschweinchen beträgt die letale Dosis von *p*-Jodphenylarsinsäure 0,02 g pro kg. Hunde sind noch empfindlicher. Bei beiden Verbb. scheidet sich das As zum Teil in anorganischer Form aus. Das J wird bei der Jodphenylarsinsäure nur in organischer Bindung eliminiert, beim Jodphenylarsenigsäurejodid zum Teil auch in ionisiertem Zustande. Die Ausscheidungsverhältnisse, sowie die makro- und mikroskopisch beobachteten anatomischen Läsionen deuten darauf hin, daß die pharmakologische und toxische Wirksamkeit zum großen Teil dem in der Verbb. enthaltenen As zuzuschreiben ist. — Wegen der Empfindlichkeit der Hunde gegenüber den Verbb. wurde deren Einfluß auf den Stoffwechsel am Kaninchen studiert. Hier zeigte sich speziell eine Verminderung des N-Umsatzes. Beide Verbb. sind gegenüber Trypanosoma Brucei inaktiv. *p*-Jodphenylarsinsäure hat auf Puls und arteriellen Blutdruck keine Wrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 475—84. 1/6.; 12. 1—7. 1/7. Pavia. Inst. f. allgem. Chemie. Med. Inst. Univ.) GUGGENHEIM.

Guglielmo Bilancioni, *Untersuchungen über die antitoxischen und baktericiden Eigenschaften des Fibrins*. Wie aus der eingehend besprochenen Literatur dargetan wird, besitzt das Fibrin eine schützende Rolle gegenüber verschiedenen infektiösen und toxischen Einflüssen, indem es entweder rein mechanisch die infektiösen Keime in seine Maschen einschließt oder mittels autolytischer Zersetzungsprodd. baktericide oder toxicide Wrkgg. ausübt. Die letztere Möglichkeit sollte durch Verss. experimentell verfolgt werden. Verschiedene Bakterien und Toxine wurden 3—24 Stdn. mit autolyisiertem Fibrin zusammengelassen und die Virulenz dieser Gemenge durch Kulturverss. in vitro und Injektionen in vivo mit der normaler, nicht vorbehandelter Keime und Toxine verglichen. Auf Staphylococcus aureus und albus und auf Streptococcus pyogenes wurde in dieser Weise eine deutliche baktericide Wrkg. ausgeübt. Bei B. anthracis zeigte sich in vitro autolysiertes Fibrin etwas weniger baktericid als frisches Fibrin, die baktericide Wrkg. beider erwies sich in den Injektionsverss. geringer als die frischen Serums. Auf B. coli übte das autolysierte Fibrin gar keinen Einfluß aus. Die Gemenge Diphtherietoxin + autolysiertes Fibrin zeigten sich am lebenden Tier bedeutend giftiger als das Toxin für sich; die Autolyseprodd. des Fibrins allein waren nicht giftig. Tuberkulin Koch wird durch kürzere oder längere Berührung mit autolyisiertem Fibrin entgiftet, was den relativ günstigen Verlauf tuberkulöser Formen von Serosis mit fibrinreichem Exsudat erklärt. — Während frisches Pferdebrin imstande war, die anaphylaktischen Phänomene hervorzurufen, gelang dies nicht mit dem autolysierten Fibrin. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 491—522. 1/6. 523—52. 15/6. Rom. Univ. Inst. f. allgem. Pathol.) GUGGENHEIM.

Th. Bokorny, *Versuche über die Giftigkeit von Fettsäuren und anderen Zersetzungsprodukten von Fetten*. Vf. gibt zunächst eine Zusammenstellung des Säuregehaltes der verschiedenen Fettarten. Die Wrkg. der bei der Spaltung der Glyceride entstehenden Säuren, Aldehyde u. Ketone auf Tiere ist vom Vf. näher unter-

sucht. Stearinsäure. Stearinsäure, sowie stearinsaures Na wurden in W. im Verhältnis 1:100 suspendiert. Es konnte keine tödende Wrkg. auf Infusorien erzielt werden, und zwar anscheinend infolge der Unlöslichkeit der Stearinsäure. Essigsäure ist in 0,1%ig. neutralisierter Lsg. für Infusorien, Würmer, Diatomeen und Fadenalgen unschädlich. Ameisensäure in 0,01%ig. Lsg. tötet verschiedene Algen, wie Cladophora u. Vaucheria, ab, ist anderen, sowie vielen Infusorien und Diatomeen unschädlich. Eine neutralisierte 0,1%ige Lsg. von Propionsäure ist für niedere Pflanzen u. Tiere fast unschädlich. Amylacetat ist in 0,1%ig. Lsg. gegen Infusorien nicht schädlich, wohl aber in 1%ig. Lsg. Oleinsäure und Oleinsäureäthylester üben keine merkliche Wrkg. auf Infusorien aus. Buttersäure erwies sich in 0,1%ig. Lsg. bereits als tödend, 0,01 u. 0,02%ige Lsgg. sind unschädlich. Die Grenze der Giftigkeit der Baldriansäure liegt zwischen 0,01 und 0,1%ig. Lsgg. Mit der Buttersäure beginnt eine erhebliche Giftigkeit der Fettsäuren bei niederen Tieren. Hexylsäure und Octylsäure wirken in 1%ig. Lsg. sofort tödend, in 0,1%ig. Lsg. bald tödend und sind in 0,01%ig. Lsg. nicht mehr schädlich. Auch α -Crotonsäure ist in 0,01%ig. Lsg. schädlich. Buttersaures Glycerin wirkt in 0,2%ig. Lsg. tödend, in 0,04%ig. Lsg. ist es unschädlich.

Die meisten Aldehyde zeigen giftige Eigenschaften. So sind die Giftwrkkg. von Formaldehyd, Äthylaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, o-Oxybenzaldehyd und Furfurol bekannt. Aldehydammoniak und Amidoacetal wirken ebenfalls tödlich auf Tiere.

Über *Giftwirkung von Ketonen* ist vom Vf. folgendes ermittelt: Aceton wirkt in 1%ig. Lsg. tödlich, ist dagegen in 0,1%ig. Lsg. unschädlich. — Die p-Verb. des Oxybenzaldehyds ist weniger giftig als die o-Verb. In erster Linie ist die Aldehydgruppe von giftigen Eigenschaften, denn die mit Kalium neutralisierte Oxybenzoesäure ist in der gleichen Verdünnung nicht giftig. Die Giftwrkg. zersetzer Fette beruht auf dem Auftreten von freien Fettsäuren. (Chem.-Ztg. 35. 630 bis 632. 13/7.)

STEINHORST.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. L. Pinner, *Gärungschemie*. Bericht über Fortschritte vom 1. Januar 1910 bis Ende Mai 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 135—46. 1/7.)

BLOCH.

Carlo Gazzetti, *Einfluß des Zusatzes von Glycerin zu Kulturböden auf einige Chromogene*. Die früher (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 235; C. 1911. I. 1869) festgestellte *hemmende Wrkg. des Zusatzes von Glycerin auf das Farbstoffbildungsvermögen von Agarkulturen von Staphylococcus, Prodigiosus und Pyocyaneus* wurde in ihrem spezielleren Verhalten genauer untersucht. Sind die Kulturen infolge des Glycerinzusatzes farblos geworden, so ist die chromogene Funktion doch noch latent erhalten und entfaltet sich, sobald man wieder in gewöhnlichem Agar überimpft. Staphylococcus und Pyocyaneus können sich bis zu einem gewissen Grade an das ungünstige Medium anpassen und darin gefärbte Kulturen liefern. Die Anpassung kann eine so intensive Veränderung des Zellumsatzes bedingen, daß die Verpflanzung in glycerinfreien Nährboden schädlich wird und ungefärbte Kulturen liefert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 413—26. 1/5. 427—43. 15/5. Modena. Med. u. exper.-pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Jean Bielecki, *Über die Rolle der anorganischen Bestandteile bei der Bildung der Protease des Bacillus anthracis*. Kulturversuche in reinen Asparaginlösungen XV. 2.

zeigten, daß zur Entw. des *B. anthracis* und zur *B. seiner Proteasen* außer den in der Kulturflüssigkeit gebildeten NH_4 -Salzen noch andere anorganische Bestandteile in einer gewissen minimalen Konzentration vorhanden sein müssen. Zur Ausführung vergleichender Verss. muß die Asparaginlsg. genügend verdünnt (0,04- bis 0,01-molar) sein. In 0,1-molaren Lsgg. bleibt die Entw. oft gehemmt. Die Anwesenheit der Proteasen in den verschiedenen Kulturen wurde durch Feststellung der albuminolytischen, bzw. gelatinolytischen Wirksamkeit verfolgt. Letztere war erhöht, wenn der Kulturflüssigkeit Ca-Salze beigefügt worden waren, vermindert nach Zusatz von K-, Na-, NH_4 -, Mg-Salzen (1 Tropfen einer n. Lsg.). Die Natur des Anions spielt keine Rolle. Die Albuminolyse wird durch die Anwesenheit von Ca eher gehemmt. Werden die Salze erst nach der Entw. des Bakteridiums zur reinen Asparaginlsg. gefügt, so ist ihre Wrkg. nicht mehr dieselbe. Man muß daher annehmen, daß sie bei der *B. der Proteasen* eine Rolle ausüben und nicht bloß durch ihre Anwesenheit in der Kulturflüssigkeit wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1875—77. [26/6.]) GUGGENHEIM.

Hans Euler und Gunnar Lundeqvist, *Zur Kenntnis der Hefegärung*. Die Verss. der Vff. liefern einen Beitrag zur *Dynamik der Vergärung* und geben Aufschluß über den Verlauf der *B. von A. und CO_2* aus verschiedenen Zuckerarten in Ggw. u. Abwesenheit von Phosphaten. Bei *Vergärung der Maltose* durch Hefe ist das entwickelte CO_2 in der ersten Hälfte der Rk. der Zeit proportional. Die Maltose wird annähernd ebenso schnell vergoren wie *Glucose*. Vergleicht man an einer gärenden Lsg. von Maltose gleichzeitig die CO_2 -Entw. und den Drehungsrückgang, so gewinnt man einen Anhaltspunkt, wie viel schneller die Hydrolyse verlaufen ist, als die Gärung. Man findet so, daß der Überschuß der Hydrolyse über die Gärung sehr gering ist. Man könnte daraus auf eine direkte Vergärung der Maltose schließen. Doch lassen sich die Tatsachen auch anders erklären. — Die *Vergärung von Mannose* geht langsamer vor sich als die von *Glucose* und wird im Gegensatz zur *Glucosegärung* von Mononatriumphosphat nicht beeinflusst. Es scheinen also Zwischenrkk. bei Vergärung dieser beiden Zucker verschieden zu sein. — Die untersuchte Hefe, welche sich durch einen hohen Phosphorsäuregehalt auszeichnete, änderte durch Vorbehandlung mit Zucker, Phosphat oder Mischungen dieser beiden Stoffe ihre Gärwrkg. nicht. Ihr Zymasegehalt dürfte also kaum durch die Gärung beeinflusst werden. Auch bei anderen Hefearten, bei welchen durch eine Vorbehandlung die Gärwrkg. gesteigert werden kann, dürfte nicht die Zymase selbst eine Veränderung erfahren, vielmehr scheinen die Hilfsstoffe des Enzyms beeinflusst zu werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 97—112. 26/5. [30/3.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) KEMPE.

E. Navassart, *Über den Einfluß der Antiseptica bei der Hefeautolyse*. Vf. untersuchte den Einfluß von Borsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Formaldehyd, A., Senföwasser und Toluol. Aus den Verss. folgt, daß sich das proteolytische Ferment und die Nuclease der Hefe bei gleicher Versuchsanordnung meist anders verhält als die gleichen Fermente der Leber (vgl. YOSHIMOTO, Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 341; C. 1909. I. 865 und KIKKOJI, Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 109; C. 1910. I. 116). Formaldehyd hebt in einer Konzentration von 1% die Autolyse auf. Das stimmt mit seiner Wrkg. auf die Leberfermente überein. Dagegen ist eine Beförderung der tryptischen Wrkg. durch Antiseptica in bestimmter Konzentration, wie sie bei der Leber bekannt ist, bei der Hefe nicht zu erzielen. Etwas mehr einflußbar ist die Nuclease, deren Wrkg. in den Verss. mit $\frac{1}{4}$ gesättigtem Senföwasser gegenüber dem Chloroformwasser nicht unwesentlich gesteigert wurde, in geringerem Maße auch bei den anderen Antiseptica. Die frühere Versuchs-

anordnung (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 189; C. 1911. I. 502) wurde beibehalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 151—57. 26/5. [5/4.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)

KEMPE.

Alexandre Lebedew, *Ist die Zymase ein Enzym?* Die vom Vf. zur Entscheidung dieser Frage mit dem nach seinem Macerationsverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 49; C. 1911. I. 674) gewonnenen Hefesaft angestellten Verss. haben folgendes ergeben. Die Zymase des Macerationssaftes ist ein typisches Enzym. Die vergorene Zuckermenge ist nahezu proportional der vorhandenen Coenzymmenge, wenn diese sich in einer geeigneten Konzentration, d. i. mindestens 20% bei aktiven Säften, befindet. Die außerordentlich große Wirksamkeit des nach dem Verf. des Vfs. extrahierten Hefesaftes beruht auf seinem Reichtum an Coenzym. Aus dieser Tatsache ist man zu folgern berechtigt, daß die Aktivität der Hefe, welche diejenige des Saftes stets beträchtlich übersteigt, nicht davon herrührt, daß die Hefe mehr Zymase enthält, sondern daß sie in dem Maße wie das Coenzym während der Gärung zerstört wird, neue Mengen davon durch das Synthetisierungsvermögen der Zelle bildet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 672—82. 5/7. 785. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

N. L. Söhngen, *Wärmebeständige Lipase*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1263; C. 1911. I. 1708.) Während das durch *B. lipolyticum*, *B. fluorescens non liquefaciens*, *B. Stutzeri*, *Oidium lactis aerogenes*, *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum*, *Cladosporium butyri* abgeschiedene fettspaltende Enzym sich bereits bei 80° zers., ließ sich aus Kulturen von *B. fluorescens liquefaciens*, *B. punctatum*, *B. pyocyanus*, *B. liquefaciens albus* eine Lipase gewinnen, die ohne Zers. 5 Minuten lang auf 100° erhitzt werden konnte. Gegen SS. ist diese Lipase noch empfindlicher als die gewöhnliche Lipase. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 126—30. 12/7. [24/6.*])

HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Muttelet, *Färbung von Nahrungsmitteln*. IV. Teil. *Die erlaubten künstlichen Farbstoffe*. Vf. bespricht an der Hand einer ausführlichen Tabelle das Verhalten von 21 verschiedenen Farbstoffen gegen W., A., konz. H₂SO₄ rein und auf Zusatz von W., das Verhalten der wss. Lsg. gegen HCl und NaOH, sowie das Färbungsvermögen auf Seide und Leinen. (Ann. des Falsifications 4. 324—29. Juni. Laboratoire central de la Répression des Fraudes.)

GRIMME.

Josef Langer, *Die Verwendung saponinhaltiger Substanzen bei Erzeugung von Lebensmitteln*. Eine Zusammenstellung der Literatur über die Gewinnung von Saponinen, ihre physiologische und toxikologische Wrkg. Vf. fordert, daß die Verwendung saponinhaltiger Substanzen bei Erzeugung von Lebens- und Genußmitteln wegen der Möglichkeit, unter gegebenen Verhältnissen gesundheitsschädlich wirken zu können, grundsätzlich verboten werde. (Pharm. Post 44. 547—49. 4/7.)

GRIMME.

I. M. Krasser, *Das Ergebnis täglich zweimaliger Probemelkungen bei sechs Kühen*. Ein Beitrag zur Beurteilung der Milchfälschungen. Die Unters. wurde mit sechs Kühen eines Kleinbetriebes ausgeführt. Nennenswerte Unterschiede zwischen Früh- und Abendmilch hinsichtlich Milchmenge oder Zus. ergaben sich nicht. Die bei Einzelmilch beobachteten täglichen Schwankungen in der Zus. der Milch können so groß sein, daß es in der Regel als ausgeschlossen gelten kann, die Fälschung

einer Einzelmilch mit Hilfe der Stallprobe nachweisen zu können. Die beobachteten höchsten täglichen Schwankungen im Gehalte der Mischmilch von 6 Kühen betragen:

D. in Lactodensimetergraden	. 1,96	Trockensubstanz in % 1,046
Fett in % 1,028	Fettfreie Trockensubstanz in %	0,398

(Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 711—21. April. Bregenz. Landw.-chem. Versuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt des Landes Vorarlberg.) KEMPE.

Vuaflart, Nigeröl und Mohnöl. Die Konstanten für beide Öle werden aus der Literatur angegeben. Vf. fand bei einem garantiert echten Nigeröl folgende Zahlen: D. 0,923, E. —6°, Jodzahl 128,5, Refraktometergrade bei 25° 71,3°. Nach der Methode von BLAREZ und BELLIER gibt Nigeröl die Erdnußölreaktion. Die Hexabromidprüfung ist negativ. Da der E. bei Mohnöl bedeutend niedriger ist (—18°), die Jodzahl höher (132,6—157,3), so läßt sich aus diesen Zahlen leicht eine Verfälschung von Mohnöl mit Nigeröl nachweisen. (Ann. des Falsifications 4. 330. Juni. Arras. Städt. Lab.) GRIMME.

Francis Marre, Das Öl der Weintraubenkerne. Vf. berichtet über die Unterss. des Weintraubenkernöls und weist auf die Bedeutung dieses Nebenprod. für Weinländer hin. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 186—88. 4/6.) ALEFELD.

A. Burr und F. M. Berberich, Studien über Schafmilchwirtschaft. (II. und III. Milch-Ztg. 39. 457; C. 1911. I. 414.) IV. Verwendung der Schafmilch zur Käsebereitung. Es wird darauf hingewiesen, daß Schafmilchkäse bereits in den ältesten Zeiten bekannt waren, und uns überkommene Angaben über die Herst. solcher Käse bei den alten Griechen und Römern werden besprochen. Es schließen sich an eingehende Angaben über die verschiedenen Sorten und über Art und Umfang ihrer Darst. in der Gegenwart. Schafkäse wird noch heute hergestellt fast in ganz Italien (am bekanntesten ist der Pecorino), in Portugal (am beliebtesten ist der Estrellakäse), Frankreich (am berühmtesten ist der Roquefort, vgl. ROLET, La Laiterie 17. 161; Milch-Ztg. 37. 400; C. 1908. II. 1055), Deutschland (nur wenig, besonders in Mecklenburg), Holland (Texeler Schafkäse), Österreich-Ungarn, besonders in Ungarisch-Slavonien (am bekanntesten ist der Liptauer Käse, auch Brimsenkäse, brynza, brymza, bryndza genannt, der auch in Rumänien und Südrußland gewonnen wird), auf dem Balkan (Trafniker oder Arnautenkäse, der Sir iz mjesine, der aus der bei der Darst. des Skorup [vgl. III. I. c.] verbleibenden Magermilch gewonnen wird, der Pagokäse und besonders der Kaskaval u. a.), in der Krim, im Kaukasus, in Kleinasien, Persien und Tibet. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

V. Zusammensetzung von Schafkäsen. Hierauf bezügliche Unterss. sind bisher nur wenige angestellt worden. Von allen Schafkäsen ist der wichtigste der Roquefortkäse, dann folgen der Pecorino Italiens, der Liptauer und der Kaskavalkäse. Allen übrigen Sorten kommt vorwiegend nur örtliche Bedeutung zu. Vielfach wird bei der Beurteilung der Käse auf ihren Wert als Nahrungsmittel nur der Fettgehalt zugrunde gelegt, ohne Rücksicht auf etwaige sonstige wertvolle Eigenschaften, die verschiedenen Sorten eigentümlich sind. Da der Wassergehalt der Käse sehr schwankt, so wird der Fettgehalt der Käsetrockenmasse der Beurteilung zugrunde gelegt; er ist abhängig hauptsächlich vom Fettgehalte der verarbeiteten Milch und vom Arbeitsverf. Verschiedene Milchen mit demselben Fettgehalte ergeben bei sonst völlig gleicher Arbeitsweise nur dann Käse derselben Sorte mit denselben prozentischen Fettmengen in der Trockenmasse, wenn das

Verhältnis der Menge des Fettes zu der Menge des Käsestoffes in den Milchen das gleiche ist, vorausgesetzt, daß nicht besondere Eigentümlichkeiten der Rasse und des Futters hinzutreten. Die Analysen verschiedener Autoren von 110 Proben Schafkäse der verschiedensten Sorten werden tabellarisch geordnet gegeben. Danach schwankt der Gehalt der Trockenmasse an:

	Fett	Eiweiß	Gesamtasche		Fett Eiweiß
Bei Roquefort zwischen (7 Proben)	45,95 u. 55,91%	32,49 u. 40,46%	5,64 u. } 3,33% }	5 Proben	1,14 u. 1,56
„ Pecorino (20 Proben)	{ 37,87 u. 54,74%	{ 37,65 u. 49,07%	{ 5,34 u. } 9,65% }		19 Proben
„ Kaskaval (2 Proben)	{ 41,87 u. 47,85%	{ 45,98 u. 37,42%	{ 9,85 u. } 9,77%		
„ Brimsenkäse (14 Proben)	31,97 u. 59,89%	28,5 u. 53,0%	5,01 u. 13,5%		0,60 u. 1,89

Weitere Bemerkungen betreffen die Zers. von Schafkäsesorten, insbesondere des Caseins und Fettes bei der Käseerzeugung an Hand von Unterss. verschiedener Autoren. Danach scheint sich das Fett in Schafkäsen etwas schneller zu zersetzen als in den Kuhmilchkäsen. Der wasserlösliche Anteil der Mineralbestandteile der Schafkäse besteht fast ausschließlich aus NaCl, der wasserunl. Teil aus P_2O_5 und CaO. Die Schafmolken enthalten an Fett fast viermal, an Eiweißstoffen nicht doppelt soviel als Kuhmolken. Die Trockenmasse beträgt etwa 10%. Die Molken werden zu Zigerkäse und Molkenbutter verarbeitet. Wegen aller Einzelheiten vergleiche Original. (Milch-Ztg. 40. 95—97. 11/3. 105—7. 18/3. 115—17. 25/3. 125—27. 31/3. 135—37. 8/4. 145—47. 15/4. 195—98. 20/5. 205—8. 27/5.) RÜHLE.

Costantino Gorini, *Über die rationelle Herstellung des Granakäses und anderer Käse.* (Vgl. S. 384, sowie Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 241; C. 1908. II. 898.) Die früher (l. c.) bereits beschriebenen Verss. zur Anwendung von Reinkulturen sind weiter in praktischen Betrieben durchgeführt und auch auf andere Käsearten ausgedehnt worden. Die dabei erforderlichen Maßnahmen bezwecken, die Mikrobenflora der Milch im allgemeinen und die dem Gelingen des Käses schädlichen Mikroben im besonderen zu vermindern, um alsdann die Reinkulturen zu verwenden. Die angestellten Verss. werden beschrieben. (Vgl. Vf., Milch-Ztg. 38. 495; C. 1909. II. 1885, und Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 150; C. 1910. II. 1079.) (Sep. Bolletino del Ministero di agricoltura, industria e commercio IX, C, 6, 1910; Milch-Ztg. 40. 265—67. 8/7. Übersetzt: J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Hübner, *Pharmazeutische Chemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. April 1910 bis 1. April 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 147 bis 154. 1/7.) BLOCH.

W. Mitlacher und R. Wasicky, *Über die Kultur des Stechapfels (Datura Stramonium L.) und den Alkaloidgehalt der Blätter und Samen* (vgl. S. 385). Zur Best. des Alkaloidgehaltes der Blätter geben Vf. folgendes Verf. an: Trocknen der gepulverten Blätter bis zur Gewichtskonstanz, Schütteln von 15 g mit einer Mischung aus 50,0 Ä., 100,0 Chlf. und 10,0 NH_3 , 1 Stde. stehen lassen und darauf

mit 40,0 W. nochmals durchschütteln. 100,0 ccm klares Filtrat (= 10,0 g der Droge) auf 10 ccm einengen und mit 1%ig. HCl erschöpfen, den Auszug mit NH_3 übersättigen und mit einer Mischung von Chlf. + Ä. (3:1) erschöpfen, Einengen der Auszüge auf 10,0 ccm und mit 30 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl, sodann zweimal mit W. ausschütteln und mit $\frac{1}{100}$ -n. KOH titrieren (Indicator Jodeosin). Berechnet auf Hyoscyamin (Mol.-Gew. 289). — Die Best. in Samen erfolgt ähnlich, jedoch unter Fortlassung des Chlf. bei der ersten Ausschüttlung. In mehreren Tabellen sind die Resultate der Bestst. zusammengestellt. Aus ihnen ergibt sich, daß die Blätter im Durchschnitt auf gedüngtem Boden 0,342%, auf ungedüngtem Boden 0,325% Gesamtalkaloid enthielten, die reifen Samen 0,299%, resp. 0,295%, die reifen Fruchtkapseln nur Spuren, die unreifen 0,367%, resp. 0,322%. Die Zahlen beziehen sich bei Blättern und Samen auf wasserfreies, bei den Fruchtkapseln auf lufttrockenes Material. Der Aschengehalt betrug bei Blättern von gedüngtem Boden im Durchschnitt 18,09%, von ungedüngtem Boden 15,45%, bei reifen Samen 3,14%, resp. 2,88%, bei unreifen Samen 3,80%, resp. 4,46%, bezogen auf lufttrockenes Material. (Pharm. Post 44. 515—18. 23/6. Wien. Pharmakognost. Univ.-Inst.)

GRIMME.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Eusapyl*, ein neues Desinfektionsmittel, ist eine wss. Lsg. von Chlor-m-kresol u. ricinolsaurem Kalium. — *Pituitrin* ist ein Organpräparat, welches aus dem infundibulären Anteil der Hypophyse (des Rindes) als wss. Extrakt gewonnen und durch Kochen sterilisiert wird. Ruft eine mäßige Blutdruckerhöhung mit geringer Anforderung an das Herz hervor. 1 ccm entspricht 0,1 g des feuchten Infundibularanteiles der Hypophyse. — *Hexamekol* ist eine Verb. von Guajacol mit Hexamethylentetramin und stellt ein weißes, krystallinisches, nach Guajacol riechendes Pulver dar, welches in 1 g 0,65 g Guajacol enthält. Ist zum äußerlichen Gebrauch bestimmt. — *Kalmo-pyrin* ist das Ca-Salz der Acetylsalicylsäure; es ist in W. sl. u. enthält in wasserfreiem Zustande 10% Ca und 90% Acetylsalicylsäure. — *Liqual* ist eine essigsäure Tonerde und H_2O_2 enthaltende Fl. — *Aqua Zeozoni* ist eine 0,3-, bezw. 0,5%ig., mit Borsäure neutralisierte Lsg. des o-Oxyäsculins, eine gelblichbräunliche Fl., welche die Fähigkeiten besitzt, die ultravioletten Strahlen zu absorbieren. — *Digitalan* ist ein Normaldialysat aus frischen Digitalisblättern; 1 g entspricht 1 mg wirksamer Substanz der Blätter. — *Uzara* ist ein aus der Wurzel der zur Familie der Asclepiadaceen gehörenden Usarapflanze gewonnenes Mittel gegen Dysenterie, Brechdurchfall etc. (Pharmaz. Ztg. 56. 423. 27/5. 456. 7/6. 477. 14/6. 545. 8/7. 566—67. 15/7.)

DÜSTERBEEN.

Const. Kollo, *Über die Löslichkeit von Ferrum benzoicum in Ol. Jecoris.* Vf. hat die Löslichkeit von *Ferrum benzoicum* in Lebertran nachgeprüft. Das im Handel käufliche Eisenbenzoat, welches Vf. benutzte, erwies sich als Fe_2O_3 -haltig, was wohl auf zu starkes Erwärmen des Benzoats beim Trocknen zurückzuführen ist. Die Löslichkeit in Lebertran betrug nur 0,341 g in 100 Tln. Vom Vf. selbst hergestelltes lufttrockenes Eisenbenzoat löste sich zu 0,9199 g in 100 Tln. Lebertran. Bei längerem Stehen zeigte sich eine geringe Abnahme der Löslichkeit. Zur Bereitung von Eisenbenzoat sind 6 g pulverisierte Benzoesäure in 120 g W. zu suspendieren und genau mit 10%ig. NH_3 (ca. 8,5 g nötig) zu neutralisieren. In die filtrierte Ammoniumbenzoatlsg. wird eine genau mit NH_3 neutralisierte Lsg. von 9,5 g FeCl_3 unter tüchtigem Umrühren gegeben. FeCl_3 von der D. 1,280 bis 1,282 mit 250 g W. verd. findet Verwendung. Der ausgewaschene Nd. wird abgesaugt und bei 30° getrocknet, bis der Wassergehalt des Präparates 17% beträgt. 10 g des Präparates werden mit 1 kg Lebertran und 30—40 g Natriumthiosulfat —

zur Entfernung des W. — erwärmt und dann filtriert. Sublimierte Benzoesäure ist am besten zu verwenden. (Pharm. Post 44. 527—29. 27/6. Klosterneuburg bei Wien. Fabrikslab. von PHILIPP RÖDER, G. m. b. H.) STEINHORST.

L. Bourdet, *Über die Scammoniumharze*. Vf. ist der Ansicht, daß der Kodex auch die weißen Harze zulassen solle, daß er bezüglich der Löslichkeit in Ä. genauer vorschreiben solle: „fast völlig l. in Ä. von der D. 0,720“, und daß es im Kodex anstatt: „l. in NH_3 und Alkalien“ heißen solle: „l. in verd. NH_3 und verd. Alkalien.“ (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 18—19. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. Astruc, A. Couvergne und J. Mahoux, *Über das Anhaften der zur Insektenvertilgung dienenden Bleiarseniatbrühen*. Der Bleiarseniatniederschlag besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft, ebensowohl auf Glas, wie auch auf der pflanzlichen Epidermis haften zu bleiben. Das Alter der Brühe scheint mit dem Haften auf Glas in keiner bestimmten Beziehung zu stehen und das Anhaften auf den Weinstöcken nur wenig zu beeinflussen. Brühen, welche nicht älter als 5 Tage sind, besitzen für den Weinstock nahezu gleichen Wert, und erst 10—20 Tage alte Brühen können bis zu 25% ihrer Haftfähigkeit gegenüber dem Weinstock verlieren. Das fein zerriebene, pulverförmige, erst im Augenblick seiner Verwendung in W. verteilte Bleiarseniat besitzt, obgleich es sich rasch absetzt, bis zu 75% Haftfähigkeit. Der Bleiarseniatniederschlag zeigt nur in den ganz alten Brühen eine ganz schwache Neigung zum Zusammenballen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1860—62. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Mooser, *Biologisch-chemische Vorgänge im Erdboden. Beiträge zur Stickstofffrage*. Für die Nitratbildung in der Natur dürften die bis jetzt bekannten Nitrifikationserreger, die Monaden WINOGRADSKYS, nicht die überragende Bedeutung haben, die ihnen oft zugeschrieben wird, da sie gerade unter Bedingungen, wie sie bei erheblichen Nitrifikationsprozessen, z. B. in Salpeterplantagen, herrschen, ihre Tätigkeit einstellen. Die physikalisch-chemischen Erklärungsweisen erscheinen neuerdings wieder verständlich. Die *Salpeterbildung im Erdboden* bedarf jedenfalls noch eingehender Unterss. — Vf. versuchte, mit Hilfe der chemischen Analyse Aufschluß über die Vorgänge bei Umwandlung des NH_3 in Salpeter zu erlangen. Zunächst untersuchte er den Einfluß steigender Dosen von CaCO_3 auf die Salpeterbildung. Die zahlreichen Einzelergebnisse u. ihre Diskussion entziehen sich der kurzen Wiedergabe im Referat. — Über den Einfluß von Benzoesäure ergab sich, daß dieselbe einen hemmenden Einfluß auf die Nitrifikation im Erdboden ausübt, daß aber die Ggw. von Alkalien die dadurch verursachte Depression zu kompensieren vermag. — Zugabe von Kresol hemmt anfangs die Nitrifikation vollständig. Die Oxydationsprozesse im Erdboden bauen zunächst das Kresol ab. Ist dieses verschwunden, so setzt die Nitrifikation mit voller Stärke ein. Benzoesäure und Kresol gelangen in erheblicher Menge mit der Jauche in den Erdboden (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 155; C. 1910. I. 125).

Wie aus weiteren Verss. des Vf. hervorgeht, ist eine katalytische Oxydation von NH_3 durch den Erdboden nicht ausgeschlossen. Wenigstens ist die BAUMANNsche (Landw. Vers.-Stat. 35. 217; C. 88. 1439) Widerlegung der SCHÖNBEINschen Verss. nicht allgemein beweisend. Das Aufhören der Salpeterbildung beim Erhitzen des Bodens braucht keine Folge des Abtötens der Nitrifikationserreger zu sein, sondern kann daher rühren, daß die Hitze durch Oberflächenveränderung

auch die katalytischen Kräfte des Bodens beeinträchtigt, ja sogar anorganische Kolloide unwirksam machen kann. — Über das *Dephenolisationsvermögen des Erdbodens* ergab sich, daß Parakresol in Lsgg. von Erdinfus eine sofortige Verminderung erfährt, und daß diese Abnahme kein mikrobiologischer Prozeß zu sein braucht. Dieselbe Erscheinung trat bei Verss. mit festen Bodenproben auf. Da Sterilisation auf 102° im Autoklaven den Vorgang aufhebt, so liegt die Ansicht nahe, daß es sich um Kolloide des Erdbodens handelt. Verss., solche Körper aus dem Erdboden zu isolieren, verliefen negativ. Das Dephenolisationsvermögen ist eine spezifische Eigenschaft des Erdbodens, die z. B. reinem Quarzsand nicht zukommt. Durch Zusatz von MnO_2 zu Quarzsand kann man auch eine starke dephenolisierende Wrkg. erzielen, die aber ihrer Natur nach von der des gewöhnlichen Erdbodens verschieden sein muß. (Landw. Vers.-Stat. 75. 53—106. 2/5.)

KEMPE.

A. Müntz und **E. Lainé**, *Betrachtungen über die Nutzbarmachung der Abwässer für die Landwirtschaft*. Vf. weisen auf den großen *Düngerwert* hin, welchen die gereinigten Abwässer für die Landwirtschaft besitzen, ganz abgesehen von dem günstigen Einfluß der gleichzeitig erfolgenden Bewässerung. In einem cbm der Pariser Abwässer sind enthalten: 21,61 g Ammoniak-N, 7,66 g gel. organischer N, 25,85 g suspendierter organischer N, 0,73 g Nitrat-N, zusammen also 58,85 g N, ferner 12,00 g Phosphorsäure, 45,95 g Kali, 377,00 g Kalk und 104,40 g Magnesia. Von den Rieselfeldern wird die Phosphorsäure fast vollständig, das Kali zum größten Teil, der Kalk und die Magnesia in wesentlicher Menge aufgenommen, u. nur der N wird zum größten Teil wegen der rasch eintretenden Nitrifizierung wieder entfernt. Der vom Boden zurückgehaltene Teil des N stammt vom suspendierten organischen N, welcher schwer nitrifiziert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1814—18. [26/6.*.]

DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Die Änderung des optischen Achsenwinkels in Gips bei höherer Temperatur*. TUTTON (Proc. Royal Soc. London [A] 81. 40; C. 1909. I. 210) sah das einachsige Interferenzbild bei wechselnden Temp., aber ausnahmslos erst bei mehr als 100° auftreten. Dem gegenüber bestätigt Vf. im wesentlichen die Richtigkeit der alten Angaben MITSCHERLICH'S (POGGENDORFF'S Ann. 8. 520. 1826) u. beschreibt folgenden Vorlesungsversuch: Die Gipsplatte wird mit Kanadabalsam so auf einen Objektträger geklebt, daß die Symmetrieebene einer Kante des letzteren parallel ist, alsdann auf einem Wasserbade längere Zeit gleichmäßig durchwärmt u. rasch in den App. (Polarisationsapp. für konvergentes Licht oder hierzu eingerichtetes Mikroskop) gebracht. Alsdann erweist sich die Substanz zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel, der schnell den Wert Null durchläuft und darauf größer wird, bis die Hyperbeln den äußersten Rand des Gesichtsfeldes erreicht haben. Nach den Ergebnissen aller Verss. kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Einachsigkeit im Gips erheblich unter 100° erreicht wird, daß bei 100° die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene liegt und der Winkel der optischen Achsen bei dieser Temp. größer als 20° ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 401—5. 1/7. Bonn.)

ETZOLD.

J. C. Branner, *Die mit dem Diamant und Carbonat im Staate Bahia, Brasilien vergesellschafteten Mineralien*. Vf. gibt zunächst eine geologische Beschreibung der diamantführenden Gegend und zählt dann die begleitenden Mineralien auf. Er gelangt zu der Überzeugung, daß die Diamanten weder eruptiven Ursprunges, noch

durch irgendwelche eruptive Tätigkeit in die sie bergenden Lavrasquarzite gelangt sind. Sie mögen in den Quarziten entstanden sein und sind mit für metamorphe Gesteine charakteristischen Mineralien vergesellschaftet, die unter genau denselben Bedingungen wie die Diamanten in den Quarziten entstanden sind. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 480–90. Juni.) ETZOLD.

Charles Palache und Charles H. Warren, *Chemische Zusammensetzung und Krystallisation des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Pegmatiten von Quincy, Mass. Nebst Bemerkungen über Mikroklin, Riebeckit, Ägirin, Ilmenit, Oktaedrit, Fluorit und Wulfenit derselben Lokalität.* Der Parisit sitzt auf Mikroklin und Ägirin und bildet bis höchstens 2 cm große Krystalle von außerordentlich wechselndem Habitus. Als Achsenverhältnis wurde $a : c = 1 : 1,9368$ ermittelt. WARREN fand bei dem neuen Vorkommen D. 4,32 und die unter 1. stehende Zus. Die Vf. sind der Meinung, daß der *Synchysit* zum Parisit gerechnet werden muß, die niedrigere D. und der reichlichere CaCO_3 -Gehalt des letzteren könnte wohl auf Umwandlungsvorgängen beruhen. — Der Mikroklin von Quincy zeichnet sich durch würfelförmigen Habitus aus. — *Riebeckit* bildet lange, schwarze Säulen von der Zus. 2. und D. 3,391. — Der *Ägirin* weist gleichfalls prismatische Ausbildung auf, besitzt dunkel- bis schwarzgrüne Farbe, D. 3,499 u. Zus. 3. Bei letzterer fällt der niedrige FeO-Gehalt auf. Von den übrigen in der Überschrift aufgezählten Mineralien werden nur krystallographische und optische Details angegeben.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	(LaDi) ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	FeO	MnO	
1.	—	—	—	0,32	30,94	27,31	Sp.	—	—	
2.	51,79	1,28	0,68	14,51	—	—	—	21,43	1,15	
3.	51,73	0,64	1,91	31,86	—	—	—	0,87	0,60	
	CaO	SrO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O unter 115°		H ₂ O über 115°		CO ₂
1.	11,40	Sp.	—	0,30	0,20			Spuren		24,16
2.	1,28	—	0,10	6,16	1,10	0,10		1,30		—
3.	0,87	—	0,14	11,43	0,40			0,20		—
	F	Unl.	Summe	ab O = F		Summe				
1.	6,56	1,02	102,21	2,76		99,35				
2.	0,20	—	101,08	0,09		100,99				
3.	0,00	—	100,65							

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 533–57. Juni. Boston u. Cambridge, Mass.) ETZOLD.

St. J. Thugutt, *Über metameren Natrolith.* Vf. untersuchte und analysierte einen Natrolith aus dem Phonolith von Schömitz unweit Karlsbad und sah sich auf Grund dieser und vergleichender Studien genötigt, denselben als *Epinatrolith* vom gewöhnlichen abzutrennen. Die Resultate werden in folgende Sätze zusammengefaßt: Es existieren zwei thermisch und genetisch scharf charakterisierte Modifikationen von Natrolith: der vom Nephelin derivierte u. bei hoher Temp. verhältnismäßig beständige Natrolith und der von Hauyn, Nosean, resp. Sodalith abstammende und thermisch wenig beständige Epinatrolith. Beide besitzen gleiche Form und gleiche chemische Zus. Der Epinatrolith ist in Phonolithen eine häufige Erscheinung u. tritt dort oft, ebenso wie in Syeniten, als Begleiter des Natroliths auf. Mikrochemisch mit Hilfe von 10% AgNO_3 und 20% K_2CrO_4 leicht nachweisbar, kann der Epinatrolith als bequemes und sicheres Erkennungsmittel des Sodalithspreusteins dienen (N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 25; C. 1910. I. 1172). Die sowohl im Schömitzer Epinatrolith wie im Leitmeritzer Natrolith 5–6° betragende

Auslöschungsschiefe kann nicht als Folge morphotropischer Wrkg. des Kaligehaltes angesehen werden, weil davon nur Spuren zugegen sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 405—11. 1/7.)
ETZOLD.

John, *Die Eisenerzlagerstätten von Bilbao*. In dem Autoreferat nach Glückauf 1910. Nr. 51 u. 52 werden die geologischen und genetischen Verhältnisse erörtert und Analysen des Spateisensteins (Carbonato), Roteisenerzes (Campanil, wenn fest und krystallin, Vena, wenn erdig) und des Brauneisenerzes (Rubio) gegeben. Das ursprüngliche Erz war Spateisenstein. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 208—12. Mai-Juni. Halle.)
ETZOLD.

H. Hirschi, *Lagerstätte von krystallisiertem Gold in einem Kalkmassiv zu Totok, Nordostcebeles*. Das Freigold mit einem Feingehalt von rd. 680 tritt in Klüften eines tertiären Kalkgebirges auf, bildet zierliche Nadeln u. Plättchen mit aufsitzenden Oktaedern und verhält sich dem Calcit gegenüber idiomorph, zum Quarz dagegen xenomorph-intersertal. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 213—14. Mai-Juni.)
ETZOLD.

Frank R. Van Horn und C. W. Cook, *Ein neues Vorkommen von Pearcit*. Die Polybasitvarietät stammt aus der Veta Ricamine im Staate Coahuila, Mexiko, und ist dort mit gediegen Silber, Argentit, Proustit u. Erythrin in großen Mengen vorgekommen. Der Pearcit bildet verzwilligte Tafeln u. weist die untenstehende Zus. auf, für welche die Formel $(Ag_2Cu_2)_3As_2S_{11}$ oder $(AgCu)_{16}As_2S_{11}$ lautet. Im übrigen ähnelt das Mineral in hohem Grade dem durch PENFIELD von der Drumlummonmine, Marysville, Montana, beschriebenen Vorkommen. D. 6,12.

	S	As	Sb	Ag	Cu	Summe
•	17,46	7,56	0,00	59,22	15,65	99,89.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 518—24. Juni. Case School, Cleveland, Ohio.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. Mooser, *Nachweis giftiger Ricinusbestandteile in Futtermitteln*. Vf. stellte durch intravenöse Injektion von Ricin beim Kaninchen ein *Antiricinerum* her, das gestattet, mittels der Präcipitationsmethode eine Futtermittelvergiftung durch Ricinusamen nachzuweisen. Dem MIESSNERSCHEN Serum (vgl. Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. f. Landw. in Bromberg I. 252) ist es erheblich überlegen. Außer dem Ricin können auch andere Körper in den Futtermitteln Präcipitationsbildung im Antiricinerum erzeugen, z. B. das vom Vf. aus Erdnußmehl (Landw. Vers.-Stat. 60. 321; C. 1905. I. 118) isolierte *Arachin*. Da diese Körper in A. l. sind, Ricin darin aber unl., so gelang es Vf., diese störenden Stoffe zu beseitigen und ein sicheres Verf. zum *Nachweis von Ricin* auszuarbeiten: 10 g des verdächtigen Futtermittels werden mit 100 ccm reinen Glycerins 24 Stdn. bei 37° gehalten, filtriert u. der Glycerinauszug in etwa 10 Volumina eines Gemisches von 1 Tl. A. + 1 Tl. Ä. eingetragen. Der entstandene Nd. wird abfiltriert, erst mit A., dann mit Ä. gewaschen, bei 37° getrocknet, mit ca. 20 ccm 10%ig. NaCl-Lsg. angerührt, mit weiteren ca. 100 ccm NaCl-Lsg. im Thermostaten behandelt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. 1 ccm des klaren Filtrats wird mit 0,1 ccm des aktiven Serums überschichtet und im Thermostaten mehrere Stdn. aufbewahrt. Bei Ggw. von Ricin Trübung oder Nd. Mit diesem Verf. werden nur giftige Ricinusbestandteile nachgewiesen, während

unschädliche Ricinuszusätze die Probe nicht beeinflussen. Die Befunde MIESSNERS, daß die Präcipitationsfähigkeit gegenüber Antiricins serum übereinstimmt mit dem Giftigkeitsgrad der Ricinusbestandteile konnte Vf. bestätigen, nicht aber die weitere Angabe MIESSNERS, daß das Gift der Ricinussamen durch Einw. feuchter Wärme von 90° unwirksam, durch Anwendung trockner Hitze von 130° zerstört werde. (Landw. Vers.-Stat. 75. 107—34. 2/5. Bern. Schweiz. Agrikult.-chem. Anstalt.) KEMPE.

L. Vuafart, *Nachweis und Bestimmung von Cyanamid bei Gegenwart von anderen Düngemitteln*. Qualitativ erkennt man Cyanamid wie folgt: 1. Senföartiger, seltener teeröartiger Geruch; 2. stark alkal. Rk., stark erhöhte, sehr kalkreiche Asche; 3. mit W. behandelt, bleibt ein großer, schwarzer Rückstand; 4. die w. Lsg. gibt mit AgNO_3 einen gelben Nd., unl. in NH_3 , l. in HNO_3 , oft verunreinigt durch schwarzes, in HNO_3 unl. Acetylsilber. — Liegt eine Mischung mit organischen Düngemitteln vor, so entsteht durch k., konz. H_2SO_4 in einigen Minuten Braunfärbung, konz. HCl löst Cyanamid unter Zurückbleiben von etwas Kohle, während organische Verbb. ungel. bleiben. — Die quantitative Bestimmung geschieht am besten wie folgt: Aufkochen von 1,0 mit 250 ccm W., unter häufigem Schütteln 2—3 Stdn. stehen lassen, 100 ccm Filtrat mit 20 ccm AgNO_3 (5%ig) und darauf mit 20 ccm NH_3 versetzen, Nd. mit W. waschen und in w. HNO_3 lösen, Ag titrimetrisch mit Rhodanammonium bestimmen. $108 \text{ Ag} = 14 \text{ N}$. — Die Methode wird an mehreren Beispielen erläutert. (Ann. des Falsifications 4. 321—24. Juni. Pas-de-Calais. Landwirtschaft. Versuchsstation.) GRIMME.

F. Emich, *Mikrochemie*. Zusammenstellung der Fortschritte seit H. BEHRENS. (Chem.-Ztg. 35. 637—39. 15/6. 663—65. 20/6.) HÖHN.

John Johnston und L. H. Adams, *Über die Erscheinung der Okklusion in Bariumsulfatniederschlägen und ihren Einfluß bei der genauen Bestimmung des Schwefelsäurerestes*. (Vgl. ALLEN und JOHNSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 588; C. 1910. II. 414.) Die Okklusion von Sulfaten durch BaSO_4 ist eine allgemeine Erscheinung. Der Betrag dieser Okklusion hängt ab: a) von der Zus. der Ausgangslsg.; b) von der Feinheit des Nd., welcher seinerseits bedingt ist durch den Grad der Löslichkeit des BaSO_4 in dem angewandten Medium, durch den Fällungsgrad und durch die Zeit und Art des Stehens zwischen Fällung und Filtration. Die Erscheinung ist deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Absorption an der Oberfläche der Körner des Nd. zurückzuführen. — Auf Grund dieser Erkenntnis empfehlen die Vf. die nachstehende direkte Methode zur Best. des Schwefelsäurerestes, welche allgemein anwendbar und genau ist und nur kleine und leicht bestimmbare Korrekturen erfordert: Zu der Lsg. (300 ccm für einen Nd. von 2 g) fügt man 50 ccm konz. HCl , erhitzt zum Sd. u. fällt unter beständigem Umrühren mit einer 10%ig. Lsg. von BaCl_2 . Diese muß so zugefügt werden, daß etwa 4 Min. verstreichen, bis die nötigen 22 ccm eingelaufen sind. Die Regulierung erfolgt am besten mit Hilfe einer geprüften Capillare, die an die Bürette mit BaCl_2 -Lsg. angesetzt wird. Man dampft sofort nach der Fällung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt mit h. W. auf, filtriert, wäscht bis zur Chlorfreiheit, versacht sorgfältig, so daß keine Reduktion eintritt, und erhitzt bis zu konstantem Gewicht. Die nötige Korrektur wird auf die Weise ermittelt, daß man eine äquivalente Menge von reinem Kalium- (oder Natrium-)sulfat analysiert, und zwar in einem Medium derart, daß die Lsg. möglichst die gleiche Zus. hat wie bei der zu prüfenden Substanz; der Schwefelsäurerest wird dann in dieser Lsg. genau in der oben angegebenen Weise bestimmt und die so erhaltene Korrektur bei der ersten Best. eingesetzt.

Diese Methode ist leichter u. arbeitet rascher als die von ALLEN u. JOHNSTON angegebene, ist aber nicht so allgemein anwendbar, kann jedoch dann angewendet werden, wenn die Zus. der Lsg. annähernd bekannt ist. Sie gibt dann auf $\pm 0,05\%$ des gesamten Schwefels genaue Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 829—45. Juni. [17/3.] Geophys. Lab. CARNEGIE Inst. Washington.) BLOCH.

A. Graß, *Schnelle Prüfung der Bleichlaugen auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor*. Zunächst wird gezeigt, daß die Bestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor in Lsgg. von *Chlorkalk* und Alkalihypochloriten mit der BEAUMÉ-Spindel unzuverlässig ist. Am schnellsten, einfachsten und genauesten führt die Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. arseniger S. zum Ziel. Bei dauernder Kontrolle und häufiger Titration verwendet man am besten eine Universalbürette nach GOLDSCHMIDT (zu beziehen von R. MUENCKE, Berlin). — Bei geschlossenen Fässern von Chlorkalk ermittelte Vf. nach einmonatlichem Lagern oft Verluste bis zu 3% wirksamen Chlors; längere Lagerung des Chlorkalks ist also möglichst zu vermeiden. (Färber-Ztg. **22**. 229 bis 231. 15/6.) HÖHN.

Th. Döring, *Metallanalyse*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. **35**. 785—86. 18/7. 802—3. 22/7. 821—23. 27/7. 840—41. 1/8.) BLOCH.

J. A. Siemssen, *Eine Reaktion auf Uransalze*. Das aus Uransalzlsgg. mit 10% Äthylendiaminlsg. ausfallende Äthylendiaminsalz (vgl. Chem.-Ztg. **35**. 139; C. 1911. I. 757) ist nicht im Überschuß des Fällungsmittels, sondern im Überschuß der betr. Uranverb. I. Zur quantitativen *Abscheidung des Urans* versetzt man die wss. Salzlsg. tropfenweise mit Äthylendiaminlsg., solange noch ein Nd. ausfällt, filtriert, wäscht mit k. W., glüht und wägt als U_3O_8 . Bei größerer Verdünnung der Äthylendiaminlsg. fällt der Nd. leicht gallertig und schlecht filtrierbar aus. Das Salz ist unl. in Aceton, Ä., A., Amylalkohol, Bzl., Chlf., CS_2 , PAe., CH_3OH , Toluol, Xylol. (Chem.-Ztg. **35**. 742. 8/7.) HÖHN.

G. N. Watson, *Ein genauer Nachweis für Acetanilid*. Erhitzt man Acetanilid mit Borsäure längere Zeit über freier Flamme, so erhält man eine gelbe Schmelze mit eigentümlichem, an Honigklee oder Arbutus erinnernden Wohlgeruch. Phenacetin gibt dieselbe Färbung, jedoch ganz anderen Geruch, Antipyrin gibt blaßrote Färbung bei naphthalinartigem Geruch. Liegen Mischungen der 3 Verb. vor, so kann der spezifische Geruch für Acetanilid durch Befeuchten der erkalteten Schmelze mit W. hervorgerufen werden. (Amer. Journ. Pharm. **83**. 269—70. Juni. [22/3.] Kansas. Pharmakognost. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Emil Abderhalden und Hubert Schmidt, *Über die Verwendung von Triketohydrindenhydrat zum Nachweis von Eiweißstoffen und deren Abbaustufen*. Blaufärbung mit Triketohydrindenhydrat (vgl. RUHEMANN, Journ. Chem. Soc. London **97**. 2025; C. 1911. I. 149) geben alle untersuchten α -Aminosäuren, Polypeptide, Peptone u. Eiweißstoffe. Eine Ausnahme machen Prolin, Oxyprolin u. Pyrrolidon-carbonsäure. Es tritt nur dann eine Blaufärbung auf, wenn neben einer freien Aminogruppe eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist. Zur Ausführung der Rk. benutzt man eine Lsg. von 0,1 g des Reagenses in 300 ccm W., gibt von dieser Lsg. zu der zu prüfenden Fl. (ca. 1 ccm) 1—2 Tropfen u. erhitzt zum Sieden. Die Rk. der zu prüfenden Fl. muß neutral sein. Glykokoll u. Alanin geben noch eine deutliche Rk. bei einer Verdünnung von 1:10 000, Tyrosin bei 1:5000. — Harn gibt stets eine positive Rk., mit Eisenhydroxyd enteiweißtes Blut eine solche in fast allen Fällen. Es handelt sich beim Blut um abiurete Eiweißabbauprodukte.

Mit Hilfe der Formoltitration konnten sich Vff. davon überzeugen, daß Amino-
stickstoff im entweißten Blut vorhanden war. Verss., Aminosäuren zu isolieren,
verliefen negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 37—43. 26/5. [24/3.] Berlin. Physiol.
Inst. d. tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

**A. Burr und F. M. Berberich, Untersuchungen von Milchzucker und Neben-
produkten der Milchzuckerfabrikation.** Die Fabrikation besteht in der Konzentration
der Molken und Gewinnung des Rohmilchzuckers und in der Reinigung des letz-
teren. Nebenprodd. sind hierbei das Milcheiweiß (Molkenziger), der Filterpreß-
rückstand u. die Milchzuckermelasse. Zur *Best. der Feuchtigkeit* wurden 5 g Sub-
stanz (Milchzucker) in Trockengläsern bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Die *Fettbest.* geschah nach GOTTLEB-RÖSE (in 5 g Milchzucker), bei Molkenziger
nach dem von RATZLAFF verbesserten Verf. von BONDZINSKI, die *Eiweißbest.* nach
KJELDAHL, die *Säurebest.* (als Milchsäure) durch Auflösen oder Aufschwemmen von
10 g Substanz in 50 cem W. u. Titration (Phenolphthalein). Der Gehalt an *Milch-
zucker* wurde gewichtsanalytisch unter Verwendung des BERBERICHSEHEN Bechers
(vgl. BURR u. WOLFF, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 241; C. 1910. II. 502) be-
stimmt. — Rohmilchzucker. Die Zus. schwankt beträchtlich. Es bewegte sich
der Gehalt an (%):

	Bei 15 Proben einer Fabrik		Bei 11 Proben verschied. Fabriken	
		im Mittel		im Mittel
Milchzucker . .	89,25—95,29	92,50	78,45—95,95	89,60
Asche	1,19— 2,21	1,66	1,23— 5,44	2,70
Eiweiß	1,32— 2,95	2,07	0,62— 3,22	1,96
Fett	0,25— 0,80	0,52	0,080—0,415	0,187
Säure	0,09— 0,59	0,40	0,068—2,136	0,437.

Im Mittel der 15 Proben einer Fabrik enthielt die Asche %: CaO 30,50,
MgO 4,50, Fe₂O₃ 0,55, P₂O₅ 3,72, SO₄ 6,10, Cl 0,99. — Reinmilchzucker,
Raffinade. Die Unters. hat sich besonders zu erstrecken auf Beimischung an-
derer Zuckerarten, Gehalt an Asche, Löslichkeit in h. W., Gehalt an Schwer-
metallen, N-haltigen Stoffen u. freier S. oder freiem Alkali, ätherlöslichen Bestand-
teile. Es bewegte sich der Gehalt an (%):

	Bei 15 Proben einer Fabrik		Bei 10 Proben verschied. Fabriken	
		im Mittel		im Mittel
Feuchtigkeit .	0,02— 0,11	0,07	0,02— 1,58	0,21
Trockenmasse .	99,89—99,98	99,93	98,42—99,98	99,79
Gesamtasche .	0,05— 0,13	0,08	0,025—0,250	0,107
N-Gehalt . . .	0	—	Spuren bis 0,060	—

Fett war in keiner der Proben zugegen. Die Asche der 15 Proben einer
Fabrik enthielt im Mittel %: CaO 22,50, MgO 0,081, Fe₂O₃ 0, P₂O₅ 3,59, SO₄ 20,57,
Cl 0, sie war also sehr gipshaltig; 69,50% der Asche waren in W. l., 30,50% in
W. unl. Ferner wurden die sämtlichen Proben untersucht auf ihr Verhalten beim
Auflösen in h. W. (1 + 1), gegen (NH₄)₂S-Lsg. und auf Ggw. anderer Zuckerarten
mittels verschiedener Reagenzien. Die 15 Proben einer Fabrik waren in h. W. (1 + 1)
klar l., die 10 anderen Proben gaben zum Teil trübe Lsgg. Einzelne Raffinaden
waren recht N-haltig; solche Proben sollten beanstandet werden, da sie unter Um-
ständen erhebliche Mengen solcher Bakterien enthalten, die die Milch derart ver-
ändern können, daß sie zur Säuglingsernährung untauglich wird. An Schwer-
metallen konnte in einigen Fällen nur Fe, nie Cu nachgewiesen werden.

Zum *Nachweise von Rohr- (Rüben-) und Invertzucker* dient die Alkoholprobe (deutsches Arzneibuch IV.) und die Schwefelsäureprobe (deutsches Arzneibuch V.). Letztere wird ausgeführt entweder durch Aufstreuen des Milchzuckers auf die Schwefelsäure oder durch Schütteln damit; in beiden Fällen soll die Substanz nach 1 Stde. höchstens gelb gefärbt erscheinen, während sich Rohrzucker innerhalb dieser Zeit stark bräunt. Die untersuchten Raffinaden waren nach 1 Stde. gelb gefärbt. Beide Ausführungsarten gestatten noch den Nachweis von 1% Rohrzucker in Milchzucker. Die gleiche Schärfe besitzt auch die LORINSche *Oxalsäureprobe*, bei der je etwa 1 g Substanz und wasserfreie Oxalsäure in einem Reagensglase auf dem Wasserbade erhitzt werden; auch hier ist an der auftretenden Braun- oder Schwarzfärbung ein Zusatz von Rohrzucker zu erkennen. Schnell u. sicher ist auch die LEFFMANNsche (Journ. Franklin Inst. 162. 371; C. 1907. I. 372) *Probe auf Saccharose in Milchzucker* auszuführen. Die PINOFFSche *Probe auf Saccharose* mittels Resorcin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3308; C. 1905. II. 1555) ist ebenso scharf, aber unhandlicher in der Ausführung. Die untersuchten Raffinaden erwiesen sich bei der Prüfung nach diesen Proben als rein. Weiterhin wurde noch geprüft die CONRADYSche *Probe auf Saccharose*, die von CARLSON (Pharm. Zentralhalle 44. 133; C. 1903. I. 897) abgeändert wurde; sie gibt noch weniger als 1% Rohrzucker zu erkennen. Das Verf. von ANSELMINO (Pharm. Zentralhalle 49. 99; C. 1908. I. 990) wurde nicht geprüft. — Nebenprodukte der Fabrikation. 3 Zigerproben ergaben im Mittel %: W. 60,09, Trockensubstanz 39,91, darin Eiweiß 44,62, Milchzucker 31,59, Fett 5,92, Gesamtasche 12,82, l. in W. 6,28, unl. 7,45, Milchsäure 4,24. Eine Probe Filterpreßrückstand enthielt %: W. 31,58, Trockenmasse 68,42, darin Eiweiß 12,95, Milchzucker 29,18, Fett 2,78, Gesamtasche 30,71. Zwei Proben Milchzuckermelasse enthielten im Mittel %: W. 72,67, Trockenmasse 27,33, darin Gesamtasche 22,62, l. in W. 15,20, unl. 7,42, Fettstoffe 0,34, N 2,38, Milchsäure 5,47, FEHLINGSche Lsg. direkt reduzierender Zucker, berechnet als Milchzucker, 80,96. Da die Summe sämtlicher Bestandteile der Trockenmasse 117,7% statt 100% erreicht, so sind wohl Zuckerarten in der Melasse, die FEHLINGSche Lsg. bedeutend stärker reduzieren, als Milchzucker. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 241—64. Juni; Chem.-Ztg. 35. 751—52. 11/7. 776 bis 777. 15/7. 794—96. 20/7. 803—4. 22/7. Kiel. Vers.-Stat. für Molkeriewesen.) RÜHLE.

G. Bredemann, *Die quantitative mikroskopische Bestimmung der Brandsporen (Tilletiasporen) in Mehl, Kleie und Getreide*. Vf. wendet die Methode von MEYER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 497; C. 1909. II. 63) an. Die abgewogene Menge der gesiebten, event. mit Reisstärke verd. Probe wird auf dem Objektträger mit einer Nadel mit einer geeigneten Menge einer Salzsäure-Chlorhydrat-Glycerinmischung verrieben und erwärmt. Nach Auflegen des Deckglases zählt man mittels Suchtischverschiebung die Brandsporen, rechnet die gefundene Zahl auf 10 mg der Probe um, dividiert durch die Normalzahl 450 000 und findet so, wieviel mg Tilletiasporen in 10 mg der Probe enthalten sind. (Landw. Vers.-Stat. 75. 135—57. 2/5. Harleshausen. Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

Fritz Koczirz, *Über die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein*. Vf. spricht zunächst die üblichen Verff. und kommt dann zu seinen eigenen Verff., ausgeführt mit verd. Essigsäure, verd. Essigsäure + A., und mit Wein, der mit Essigsäure versetzt wurde. Der hierbei benutzte App. wird durch ein Bild erläutert. Vf. verfährt wie folgt: Von 50 ccm der Probe werden auf freier Flamme zunächst 25 ccm überdestilliert, sodann wird ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet, bis das Dest. 300 ccm beträgt, unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregel, daß das Volumen im Kolben stets ca. 25 ccm beträgt, niemals jedoch weniger. Die Dich-

tungen bestanden aus Korkstopfen, bei Benutzung von Gummistopfen fielen die Resultate stets niedriger aus. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 866—71. Juni. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzucht-Lab. der höheren Lehranstalt für Wein- und Obstbau.)

GRIMME.

A. Verda, *Über die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein*. Vf. hat festgestellt, daß die übliche Methode zur Best. der flüchtigen SS. im Wein (Dest. von 50 ccm Wein mit Wasserdampf, bis 200 ccm übergegangen sind) bei den Verschnittweinen des südlichen Italiens nicht immer richtige Resultate liefert. Die Weine enthielten im Durchschnitt 13—14% A., 3% Extrakt u. 0,3—0,35% Mineralbestandteile bei einer Gesamtacidität von 7 g im l. Der Gehalt an flüchtigen SS. betrug nach der üblichen Methode 1,4 g pro l, jedoch war der Nachlauf stets noch stark sauer. Vf. führt dies auf einen event. Gehalt an Milchsäure zurück und fordert, daß so lange destilliert werden soll, bis im Kondensat mit Lackmuspapier keine Rk. mehr erfolgt. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 340—41. 24/6. [Juni] Lugano.)

GRIMME.

Robert S. Mc Caughey, *Über die quantitative Bestimmung flüchtiger Fettsäuren in den Faeces*. Die Vakuumdampfmethode von WELDE (Biochem. Ztschr. 28. 504; C. 1910. II. 1836) ist für die Best. freier flüchtiger Fettsäuren ziemlich genau, wenn man für die bei Titrierung größerer Mengen Fl. u. unter Einw. von CO₂ sich ergebenden Fehler eine Korrektur anbringt, die vorher zu bestimmen ist. Für Best. der Gesamtacidität ist die WELDESche Methode jedoch wenig geeignet. Die in den Faeces enthaltenen hydrolysierbaren Substanzen müssen vor Dest. mit Phosphorsäure erst entfernt werden. Vf. kocht die Faeces mit A. aus, macht das alkoh. Extrakt mit n. NaOH alkal. u. dampft es auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit W. aufgenommen, Phosphorsäure (D. 1,12) hinzugefügt und durch Vakuum und Dampf destilliert. Das Destillat wird gemessen und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und mit Phenolphthalein als Indicator titriert. Von der Anzahl der für die Neutralisierung nötigen ccm wird der durch Ggw. von CO₂ u. Flüchtigkeit der Phosphorsäure bedingte Fehler abgezogen. Er beträgt etwa 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH für je 1400—1500 ccm Destillat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 140—50. 26/5. [4/4.] Berlin. Chem. Abteil. d. pathol. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

Ralph L. von Klemperer, *Vorschlag für die Beurteilung der Lichteinheit von Farbstoffen*. (Vgl. KRAIS, Färber-Ztg. 22. 145; C. 1911. I. 1451.) Vf. empfiehlt als Meßapp. für die Beurteilung der Lichteinheit von Färbungen den KALLABSchen App. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1637; C. 1908. II. 1123), der es gestattet, praktisch jede Farbnuance herzustellen und einheitlich zu bezeichnen. Eine Anzahl Färbungen wurden mit diesem App. bestimmt, dann 2—6 Monate belichtet u. wieder bestimmt; die abzulesenden Veränderungen in den 3 Grundfarben ließen die durch das Licht hervorgerufene Veränderung in der Farbe erkennen. Ein deutliches Bild des Verhaltens der Farbstoffe im Licht erhält man dadurch, daß man die Intensitäten der 3 Grundfarben als Ordinaten, die Belichtungszeiten als Abszissen in ein Koordinatensystem einträgt. Verlaufen die einzelnen Kurven möglichst horizontal, so ist der Farbstoff echt, verlaufen sie nach einem Punkte zu, so resultiert ein Grau. — Das Verhalten von Färbungen mit Fuchsin, Indigo MLB und MLB6B, Helindonechtscharlach, Indanthrenblau und Methylenblau im Licht wird durch Tabellen und Diagramme veranschaulicht. (Färber-Ztg. 22. 209—11. 1/6. Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

Kurt Gebhard, *Zur einheitlichen Prüfung der Lichteinheit*. (Vgl. vorstehendes

Ref.) Fortführung der Diskussion über die bei Lichtechtheitsprüfungen einzuhalten-
 tenden Bedingungen. (Färber-Ztg. 22. 211—12. 1/6.) HÖHN.

Francis J. Seiter, *Die Bestimmung von Cocain als Permanganat*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Best. in saurer Lsg. viel genauer ist wie in neutraler Lsg. Sie geschieht am besten wie folgt: 1 ccm der zu untersuchenden Lsg. wird mit 1 Tropfen H_2SO_4 (25%) und 1 ccm gesättigter $KMnO_4$ -Lsg. versetzt. Man läßt einige Zeit stehen, bringt einen Tropfen auf einen Objektträger und entfernt durch Absaugen mit W. die Mutterlauge. Bei Anwesenheit von Cocain sieht man rechteckige, violettrote Plättchen von Cocainpermanganat. Die Grenze der Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 3000. — Alle anderen Alkaloide u. Cocainsubstitute werden nach obiger Methode sofort oxydiert mit Ausnahme von α - u. β -Eucain. Ersteres gibt unregelmäßige Massen oder violettrote Nadeln. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 1 : 5000; letzteres liefert violettrote Tröpfchen, welche nicht krystallisieren. (Amer. Journ. Pharm. 83. 265—68. Juni. Chicago. Chem. Lab. Dep. of Health.)

GRIMME.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. II. Über den Nachweis und die Lokalisation des Andromedotoxins in Ericaceen*. Vgl. S. 398. Vf. gibt zunächst eine Übersicht der Literatur über Andromedotoxin. Der Nachweis wird sehr erschwert durch das stets nebenher anwesende Quercitin, so daß bei den üblichen Verff. zur Isolierung stets Mischungen aus beiden Verb. gewonnen werden. Ebenso störend wirken Gerbstoffe und Glucose. Der Nachweis gelingt wie folgt: Die betreffenden dünnen Schnitte der Pflanzenteile werden zunächst 10—15 Min. (je nach der Dicke der Präparate) mit k. W. geschüttelt. Auf Zusatz von konz. HCl tritt dann bei Anwesenheit von Andromedotoxin grünblaue Färbung ein, welche nach einiger Zeit in violettrot übergeht. 25%ig. H_3PO_4 färbt violettrot. Mit Phosphorsäureanhydrid ist die Rk. noch schärfer. Vf. gibt sodann eine Zusammenstellung der von ihm so untersuchten Ericaceen, betreffs welcher auf das Original verwiesen wird. Es ergibt sich daraus, daß die Verb. fast in allen Elementen des Blattes, in der Epidermis und dem primären Rindenparenchym des Stengels, im Fruchtknoten sowie in den Samenknospen enthalten ist. Die Verb. wirkt stark toxisch. (Apoth.-Ztg. 26. 555—56. 3/7. Bern.)

GRIMME.

B. Richter, *Über die Prüfung von Paraldehyd*. Vf. hat 4 Proben Paraldehyd des Handels nach der Vorschrift des D. A. B. V. untersucht und dabei konstatiert, daß keine Probe analysenfest war. Auf Grund seiner umfassenden Verss., betreffs welcher auf das Original verwiesen wird, kritisiert Vf. die Prüfungsvorschriften des D. A. B. V. und stellt folgende Forderungen auf: Bei dem erlaubten Gehalt von 4% Acetaldehyd ist die untere Grenze der D. zu hoch, sie muß auf 0,993 herabgesetzt werden; bei der Best. des Kp. muß eine gewisse Menge Vorlauf unter 123° erlaubt sein; beim E. muß wegen stets vorhandenem Metaldehyd die obere Grenze erhöht werden (E. = 10—12°). Für Metaldehyd soll eine quantitative Best. vorgeschrieben werden. (Pharmaz. Ztg. 56. 536—38. 5/7. Groß-Schweidnitz i. Sa.)

GRIMME.

Technische Chemie.

W. C. Reibling und F. D. Reyes, *Physikalische und chemische Eigenschaften des Portlandzements*. Teil I und II. (Vgl. REIBLING u. SALINGER, The Philippine Journ. of Science 3. Section A. 137; C. 1908. II. 2038.) Bericht über die physikalische und chemische Unters. einer großen Anzahl von Zementmustern. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 367—417. Dez. 1910. Manila.) HENLE.

Ed. Donath und A. Indra, *Zur Kenntnis des Rostes*. Vff. haben vier Roste untersucht, 1. von einer Stahlbombe, die SO_2 (fl.) enthalten hatte und sich längere Zeit in einem Raume befunden hatte, in welchem mit gasförmiger SO_2 gearbeitet war; 2. Schalenrost von der Außenfläche eines ausrangierten Dampfkessels, welcher längere Zeit dem Einfluß der Atmosphärien ausgesetzt war, also Rost von einem schmiedbaren Eisen; 3. Schalenrost von dem gegossenen Fundament einer Maschine, welche ebenfalls lange Zeit den Atmosphärien ausgesetzt war; 4. Rost von einem starken Drahtgeflechte. Mittels einer Bürste sind die Roste von den betreffenden Gegenständen entfernt worden. Die Annahme, daß auch neben Fe Si, Mn, S und P beim Rosten des Eisens in den Rost übergehen, ist durch Analyse bestätigt worden. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der vier Rostproben zusammengestellt, die Roste enthielten in der Hauptsache Fe_2O_3 (1: 74,25%, 2: 86,45%, 3: 78,56%, 4: 92,94%), FeO , Mn_2O_3 , NH_3 , H_2SO_4 , P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 und H_2O , letzteres zum Teil gebunden. Weitere Unterss. sollen Aufschluß über den Verbleib des nichtgraphitischen Kohlenstoffs des gerosteten Eisens geben. Der S des Eisens ist voraussichtlich als FeS vorhanden und wird beim Rostprozeß in FeSO_4 umgewandelt. Die Ggw. von CO_2 scheint die Mitwirkung derselben beim Rostprozeß wahrscheinlich zu machen. (Chem.-Ztg. 35. 773. 15/6. Brünn. Lab. für chem. Technologie I. an der deutschen technischen Hochschule.)

STEINHORST.

John Albert Newton Friend und Joseph Hallam Brown, *Die Einwirkung von Salzlösungen und Seewasser auf Eisen bei verschiedenen Temperaturen*. Um die Widersprüche zwischen den Resultaten von HEYN und BAUER (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 2; C. 1908. I. 2063) und von CRIBB und ARNAUD (The Analyst 30. 225; C. 1905. II. 704) über die korrodierende Wirkung wss. Lsgg. von Alkalichloriden u. -sulfaten aufzuklären, wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den Eisenfolie in Kochsalzlsgg. verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temp. erleidet. Hierbei ergab sich, daß oberhalb 13° der Inversionstemp., NaCl -Lsgg. jeder Konzentration weniger korrodieren als Süßwasser, daß aber unterhalb 13° verdünntere Lsgg. erheblich stärker korrodieren als gewöhnliches W. Bei 13° wirkt Seewasser genau so wie Süßwasser, verd. Seewasser aber stärker als jene. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1302—6. Juni. Darlington. The Technical College.)

FRANZ.

Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige*. Bericht über Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik (Galvanostegie, Galvanoplastik), Metallfärbung, von Bronze und Blattmetall. (Chem.-Ztg. 35. 749—51. 11/7. 765—67. 13/7. Nürnberg.)

BLOCH.

René Vallier, *Technologie des Zuckers*. Bericht über den Stand in den Jahren 1909 u. 1910. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 221—27. 9/7. 239—42. 23/7.)

BLOCH.

G. v. Georgievics, *Über das Beizfärbvermögen der Anthrachinonderivate und die Natur der Farblacke*. I. Teil. Vf. sucht durch das Studium der Beizenfärbungen der Oxyanthrachinone den Zusammenhang zwischen der Konstitution eines Farbstoffes und seiner Fähigkeit, mit Beizen Farblacke zu geben, aufzuhellen. Den früheren Arbeiten über diesen Gegenstand (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 4. 185; C. 1905. I. 1515) wird nunmehr die Unters. der 1,6-, 1,7- u. 2,7-Dioxyanthrachinone, der 1,2,4,6-, 1,2,4,7- u. 1,2,4,8-Tetraoxyanthrachinone, des 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinons, des Octooxyanthrachinons und einiger Alkyl- und Alkylaminoanthrachinon angereicht. — Die auffallende Abschwächung des ziemlich stark entwickelten Beizfärbvermögens des Chinizarins durch den Eintritt von weiteren OH-Gruppen in 5- u. 8-Stellung ist nach MÖHLAU lediglich eine Frage der Löslichkeit,

da das in W. swl. 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon aus verd. Pyridinlg. die Beizen der Scheurerstreifen sehr kräftig anfärbt. Demgegenüber betont Vf., daß viele Oxyanthrachinone, in wss. Pyridinlg. gefärbt, Färbungen geben, die von den normalen sehr verschieden sind; es kann durch das Färben in wss. Pyridinlg. nicht nur die Nuance, sondern auch die Art und Weise, wie die Verb. des Farbstoffes mit der Beize zustande kommt, beeinflusst werden. Das Lackbildungsvermögen des *Chinizarins* ist indes auch beim Färben in wss. Pyridinlg. stärker entwickelt als das des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons. Beim Behandeln dieser Färbungen mit verd., k. Essigsäure zeigt sich die größere Verwandtschaft des *Chinizarins* zu Beizen noch deutlicher; die blauen Färbungen des Tetraoxyanthrachinons schlagen hierbei rasch um, während die *Chinizarinbeizenfärbungen* erhalten bleiben. Die Schlußfolgerung des Vfs., daß durch Eintritt von OH-Gruppen in die noch freien α -Stellungen des *Chinizarins* eine Abschwächung seines Beizfärbvermögens erfolgt, bleibt also zu Recht bestehen, selbst wenn man die Anwendung von wss. Pyridinlg. zum Färben als zulässig erklärt.

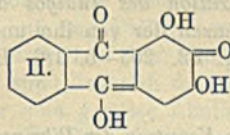
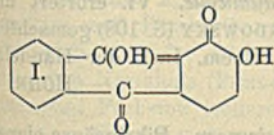
Der Vergleich der Färbungen des *Xanthopurpurins* (1,3-Dioxyanthrachinon) mit jenen des *Anthrachrysons* (1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon) zeigt, daß eine Verdoppelung der OH-Stellungen eine bedeutende Verstärkung des Beizfärbvermögens bewirkt, während qualitativ keine wesentliche Änderung eintritt. Andererseits sind die Färbungen von *Rufigallol* (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon) denen des *Anthragalols* (1,2,3-Trioxanthrachinon) qualitativ äußerst ähnlich, jedoch nach gründlichem Waschen durchweg viel weniger kräftig. Die Al-, Cr- und Sn-Lacke des letzteren auf Wolle sind ca. doppelt so intensiv als die entsprechenden *Rufigallol*-färbungen, die Färbungen auf Garancin- und Scheurerstreifen verhalten sich ähnlich. Dieser Unterschied im Beizfärbvermögen zwischen *Rufigallol* und *Anthragalol* verschwindet jedoch beim Färben in wss. Pyridinlg.

Die Unters. der mit *Octooxyanthrachinon* auf Wolle und Baumwolle erhaltenen Beizenfärbungen ergab, daß es in bezug auf Farbe zwischen 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy- und 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon zu stehen kommt. Nimmt man die Färbungen, die in normaler Weise in wss. Lsg. entstehen, als maßgebend an, so steht das *Octooxyanthrachinon* hinsichtlich seines Beizfärbvermögens nicht einmal auf der Stufe des *Chinizarins*. Beim Färben in wss. Pyridinlg. zeigt es eine größere Verwandtschaft zu Beizen, reicht aber auch in diesen Färbungen nicht an die eigentlichen Alizarinfarben heran. Sein Verhalten bestätigt zunächst die Beobachtung (l. c.), daß durch Eintritt von OH-Gruppen das Beizfärbvermögen eines Oxyanthrachinons eine Abschwächung erfahren kann; ferner zeigt es, daß auch ein Oxyanthrachinon mit OH-Gruppen in o-Stellung unter Umständen eine noch geringere Verwandtschaft zu Beizen besitzen kann als etwa das *Chinizarin* mit seinen p-ständigen Hydroxylen. Damit hat aber die Beizfärbregel von **LIEBERMANN** und **KOSTANECKI** ihre Gültigkeit fast völlig verloren; von bleibendem Wert bleibt nur der Befund, daß zwischen Beizfärbvermögen und der o-Stellung zweier OH-Gruppen eine besondere Beziehung besteht.

1,6- u. 1,7-Dioxyanthrachinon besitzen ein viel stärker entwickeltes Beizfärbvermögen als die beiden Monoxyanthrachinone u. die Dioxyanthrachinone 1,5, 1,8 und 2,6. Sie stehen in dieser Beziehung nicht viel tiefer als das *Chinizarin*, und zwar hat das 1,6-Dioxyanthrachinon etwas mehr Verwandtschaft zu Beizen als das 1,7-Isomere. Das 2,7-Dioxyanthrachinon, dessen Färbungen sehr an jene des m-Oxyanthrachinons erinnern, hat ein sehr geringes Beizfärbvermögen; sein Zinnlack auf Wolle stellt es aber als Beizenfarbstoff doch über das 2,6-Isomere u. das genannte Monoxyanthrachinon. — Bei dieser Gelegenheit bemerkt Vf., daß man bei ausschließlicher Anwendung von Garancin- u. Scheurerstreifen zur Ermittlung des Beizfärbvermögens ein unvollkommenes, sogar irreführendes Resultat erhalten

kann, u. daß solche Unterss. immer auch mit gebeizter Schafwolle gemacht werden sollten. — Färbungen mit 1,2,4,6-, 1,2,4,7- u. 1,2,4,8-Tetraoxyanthrachinon auf gebeizte Wolle ergaben, daß diese ein mindestens ebenso stark, wenn nicht noch besser entwickeltes Beizfärbvermögen besitzen wie das Purpurin. Die 1,2,4,6-Verb. liefert auch dieselben Nüancen wie Purpurin, das 1,2,4,8-Isomere färbt am blautichigsten. — 1-Mono- und Dimethylaminoanthrachinon, sym. 1,4- und 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon, 1,4- u. 1,8-Tetramethyldiaminoanthrachinon, 1-p-Toluidanthrachinon, 1,4-, 1,5- u. 1,8-Di-p-toluidanthrachinon, 1,5-Di-p-toluido-4,8-dioxyanthrachinon u. 1,4,5,8-Tetra-p-toluidanthrachinon färben gebeizte Baumwolle garnicht, gebeizte Wolle nur wenig und nicht stärker als ungebeizte an. Alkyl- und Alphylaminoanthrachinone besitzen daher kein Beizfärbvermögen. Dagegen liefern die Sulfosäuren dieser Verbb. zum Teil kräftige Beizenfärbungen.

Das färberische Verhalten der von den 75 möglichen bekannten 34 Oxyanthrachinone läßt in bezug auf den Einfluß der Hydroxyle auf Farbe u. Lackbildungsvermögen folgende allgemeine Schlüsse zu: α -Stellung der Hydroxyle bedingt Rot- bis Blaufärbung, β -Stellung Gelb- bis Braunfärbung; manchmal überwiegt der Einfluß des α -Hydroxyls u. umgekehrt. Es ist also auch die Stellung der OH-Gruppen zueinander in manchen Fällen von entscheidendem Einfluß, namentlich dann, wenn sie sich in einem Kern befinden. — Das Alizarin u. die sich von ihm ableitenden Trioxyanthrachinone sind in bezug auf die Farbe ihrer Lacke vom Anthragallol und den anderen gelb- bis braunfärbenden Oxyanthrachinonen so sehr verschieden, daß vermutlich auch die die Farbe bedingende Atomgruppierung in diesen Farbstoffen eine verschiedene ist. Mit Hilfe der Chinontheorie läßt sich dies in den Formeln I. für Alizarin u. II. für Anthragallol zum Ausdruck bringen; demzufolge wäre das



Alizarin o-chinoid, das Anthragallol p-chinoid konstituiert, u. die Oxyanthrachinone wären in 2 Gruppen zu teilen: in der 1. wäre die Tendenz

zur B. einer o-chinoiden, in der 2. die zur B. einer p-chinoiden Struktur vorherrschend. — Das Lackbildungsvermögen eines Oxyanthrachinons kann durch den Eintritt weiterer OH-Gruppen sowohl gesteigert wie auch vermindert werden. 1,2,8-Trioxanthrachinon z. B. bildet leichter Lacke als Alizarin, dessen Beizfärbvermögen nicht so vollkommen ist, wie man meist annimmt. (Monatshefte f. Chemie 32. 329—45. 6/6. [2/3.*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organischer Stoffe der Deutschen techn. Hochschule.)

HÖHN.

G. v. Georgievics, *Darstellung und Eigenschaften des Octooxyanthrachinons*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Beim Erhitzen von Rufgallol mit Monohydrat oder rauchender H_2SO_4 und Borsäure bis zum Farbenumschlag von Rot nach Blau (DRP. 86968) erhält man ein stark verunreinigtes Reaktionsprod., aus dem größere Mengen eines krystallisierenden Farbstoffs nicht zu erhalten sind; noch schlechtere Resultate liefert die Rk. bei niedriger Temp. in Ggw. von HNO_3 oder HNO_2 . Dagegen entsteht durch Sulfieren von Rufgallol in Ggw. von Hg verhältnismäßig leicht das gesuchte *Octooxyanthrachinon*. Man erhitzt 3 Tln. Rufgallol mit 100 Tln. Monohydrat, 4 Tln. Borsäure und ca. 0,05 Tln. HgO auf 250—260°, bis sich ein Tropfen des Gemisches in konz. H_2SO_4 rein blau (ohne Rotstich) löst. Der Farbstoff bildet braunrote, derbe Nadeln (aus sd. Pyridin mit sd. A. oder W.), gut l. in h. Pyridin mit rosenroter Farbe, wl. in CH_3OH , unl. in kl., wl. mit gelbroter Farbe in sd. A., Amylalkohol, Aceton und Eg., praktisch unl. in W., Ä., PAe., Chlf., Bzl., Xylol. Zwl. in NaOH mit rotvioletter Farbe; die Lag. wird beim

Stehen an der Luft rasch braun. Beständiger ist die Lsg. in NH_3 . Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt nach Zusatz von Borsäure ein charakteristisches Absorptionsspektrum, einen starken Streifen im Orange, daneben einen schwachen Streifen gegen Grün, außerdem allgemeine Absorption im Violett. In Pyridinlsg. zeigt Octooxyanthrachinon 3 in ungefähr gleichem Abstand stehende Streifen, 2 im Grün, einen im Blau. Durch Dest. über Zinkstaub entsteht Anthracen. — Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid führt zur *Octoacetylverb.*; Krystalle (aus h. Eg. mit etwas Acetanhydrid oder h. Aceton mit viel A.), zers. sich gegen 200° . Ll. in h. Aceton, praktisch unl. in A., Xylol etc. Färbt sich beim Aufbewahren unter Zers. gelb bis braun. (Monatshefte f. Chemie **32**. 347—52. 6/6. [2/3.*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organischer Stoffe der deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

F. Foerster, *Über die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeiten*. Bericht über Fortschritte seit 1899 (Chem. Ind. **22**. 501. 534; C. 1900. I. 152). Es werden theoretische Fragen behandelt, u. in Verb. hiermit Verss. von P. Prausnitz über Erzielung hoher Hypochloritkonzentrationen und die hierzu erforderliche Energie mitgeteilt. Ferner werden technische Apparate und die Bestrebungen zur Herst. von Bleichlsgg. aus Elektrolytchlor u. Kalkmilch besprochen. (Chem. Ind. **34**. 373—78. 1/7. 402—13. 15/7. [April.] Dresden.) FRANZ.

S. Tielscher, *Die Darstellung der beständigen Diazoverbindungen für Färberei und Druckerei*. Zusammenstellung der Patentliteratur über die verschiedenen Verff. (Ztschr. f. Farbenindustrie **10**. 155—63. 1/6.) HÖHN.

A. Binz, *Über die Fixation des Indigos auf Baumwolle*. Vf. erörtert die färbereichemischen Konsequenzen der von ihm und MANDOWSKY (S. 108) gemachten Beobachtungen. (Färber-Ztg. **22**. 205—6. 1/6. Berlin. Chem. Inst. der Handelshochschule.) HÖHN.

G. v. Georgievics, *Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen*. Pikrinsäure eignet sich zur Aufklärung des Färbeprozesses nicht in dem Maße, wie man bisher angenommen hat, da häufig Verss., die unter scheinbar vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, keine übereinstimmenden Resultate ergeben. — Schwefelsäure spielt bei den Pikrinsäurefärbungen nicht jene Rolle, die man ihr bei dem Prozeß des Färbens mit Säurefarbstoffen zuschreibt; Pikrinsäure wird von Kammgarn aus wss. Lsg. in ungefähr derselben Menge wie aus schwefelsaurer Lsg. adsorbiert. Die allgemeine Regel, zufolge welcher für die Adsorption von Säurefarbstoffen ein Säurezusatz unbedingt nötig ist, gilt daher nicht mehr. — Auch in Bezug auf den Einfluß, welchen die Temp. auf die Fixation der Färbung ausübt, verhält sich Pikrinsäure anders als andere Farbsäuren, da ihre in schwefelsaurem Bad auf Wolle kalt erzeugten Färbungen gegen W. den gleichen Grad von Echtheit aufweisen wie die bei längerem Kochen erhaltenen. — Die Verteilung der Pikrinsäure zwischen W. und Seide, die nach WALKER und APPELYARD bei 60° gemäß dem Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}$ = konstant vor sich geht, ist von der Temp.

unabhängig; ebenso ist wie bei den entsprechenden Färbungen auf Wolle die Haftfestigkeit der Pikrinsäureseidenfärbungen gegen W. von der Temp., bei welcher sie erzeugt worden sind, unabhängig. Durch wiederholte Behandlung mit Aceton können die Pikrinsäurefärbungen auf Seide schon bei gewöhnlicher Temp. vollkommen abgezogen werden.

Gegen die Vermutung, daß beim Färben von animalischen Fasern mit Säure-

farbstoffen molekulare Verbb. von Farbsäure und Fasersubstanz entstehen, spricht die Verschiedenheit des Verhaltens von *Naphthalinpickrat* und Pikrinsäureseidenfärbungen. Naphthalinpickrat gibt an Waschwasser konstant 0,08 g Farbstoff pro 100 cem ab, und Naphthalin vermag aus einer Lsg. dieser Konzentration keine Pikrinsäure aufzunehmen. Die von 1 g Seide, welche 0,03 g Pikrinsäure enthielt, an 150 cem W. bei einträglichem Stehen abgegebene Pikrinsäuremenge betrug ca. 0,004 g; aus einer solchen oder noch verdünnteren Lsg. nimmt jedoch Seide nach einigen Stunden fast den ganzen Farbstoff auf. — Analoge Verss. mit Anthracen waren nicht durchführbar, weil das Anthracenpickrat gegen W. zu wenig beständig ist.

Schließlich beschreibt Vf. einige Verss., die angestellt wurden, um die Dunkel-färbung von Pikrinsäure beim Liegen an der Luft zu erklären. Die Raschheit, mit welcher diese oberflächliche Färbung eintritt, macht es unwahrscheinlich, daß sie durch eine Salzbildung bedingt ist, es scheint dies aber doch der Fall zu sein. In Eprouvetten aus Uviolglas zeigt Pikrinsäure im Licht oder im Dunkeln nach kurzer Zeit starke oberflächliche Gelbfärbung; Titration einer wss. Lsg. dieser Schicht mit Lauge ergab, daß nur ca. $\frac{1}{7}$ der gelben Substanz Pikrinsäure in freiem Zustande sein konnte. — Durch Salzbildung erklärt sich auch die auffallende Erscheinung, daß k. hergestellte Pikrinsäurewollfärbungen beim Kochen mit W. dunkler werden. Pikrinsäure wird beim Färben als solche von der Faser adsorbiert; durch das dabei übliche Kochen entstehen basische Zersetzungsprodd. der Schafwolle, welche die Pikrinsäure zum Teil in ein dunkler gefärbtes Pickrat verwandeln. (Monatshefte f. Chemie 32. 319—27. 6/6. [2/3.*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organischer Stoffe der deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

Benjamin T. Brooks, *Die natürlichen Farbstoffe der Philippinen*. Zusammenstellung und Beschreibung der auf den Philippinen vorkommenden natürlichen Farbstoffe und der wichtigsten Methoden ihrer Gewinnung und Verwertung. — Aus dem Narrholz (*Pterocarpus* spp.) ließ sich durch Extraktion mit A. ein roter, amorpher Farbstoff isolieren, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von WEYERMANN u. HÄFFELY (LIEBIGS Ann. 74. 226. [1850]) beschriebenen Santalin aufwies und *Narrin* genannt werden soll. Derselbe war ll. in Eg., A., unl. in Chlf., Bzl., Ä., verkohlte, ohne zu schmelzen, bei ca. 180°, lieferte ein Cu-Salz, welches 6,3% Cu enthielt, und gab beim Schmelzen mit KOH Phloroglucin und Resorcin und bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 Vanillin. — Das Cu-Salz des *Santalins*, welches zum Vergleich dargestellt wurde, enthielt 10,3% Cu und besaß die Zus. $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6)_2$. — Außer *Narrin* wurden aus dem Narrholz noch zwei kristallinische, auch im Holz von *Pterocarpus santalinus* L. f. vorkommende, farblose Verbb., *Pterocarpin* und *Homopteroocarpin*, isoliert. *Pterocarpin*, Krystalle aus Chlf. + A. vom F. 163°, besitzt die Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (nicht $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, wie CAZENEUVE und HUGONENQ, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 48. 88. [1887] angeben), und ist unl. in W., k. A., wl. in Ä. — *Homopteroocarpin*, farblose Nadeln aus h. A., hat die Zus. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, schm. bei 86°, ist wl. in k. A. und gibt beim Erhitzen mit KOH auf 200° Resorcin und bei der Dest. mit Zinkstaub Resorcindimethyläther. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 439—52. Dez. 1910. Manila.) HENLE.

Mühle, *Terpentinöl oder Terpentinölersatz*. Vf. ist der Ansicht, daß die Sauerstoffaufnahme und -abgabe des Terpentinöls gar keinen Einfluß auf das Trocknen der Lackaufstriche ausübt. Daher kann das teure Terpentinöl als Lösungsmittel und Verdünnungsmittel für Lacke vollkommen durch geeignete Petroldestillate ersetzt werden. (Farbenzeitung 16. 1098—99. 18/2.) ALEFELD.

A. Herbig, *Terpentinöl oder Terpentinölersatz*. Vf. ist ebenfalls (vgl. vorst. Abhandl.) der Meinung, daß die O-übertragende Eigenschaft des Terpentinöls für

das Trocknen der Lacke unwesentlich ist, und daß sich das Terpentinöl durch billigere Stoffe ersetzen läßt. Da aber beim Einatmen der Dämpfe von Petrol- u. Stein-KW-stoffen Vergiftungen möglich sind, so empfiehlt Vf. die Verwendung von Kienöl, das von O- und S-haltigen Beimengungen befreit ist. Bei gereinigtem Kienöl wurden keinerlei schädliche Folgen beobachtet, und es ist dem Terpentinöl in seinen Eigenschaften ebenbürtig.

In einer Reihe von Tabellen bringt Vf. ein ausführliches Zahlenmaterial über die Verdunstungsgeschwindigkeit, Verdünnungsfähigkeit u. D. der verschiedensten Ersatzprodd. für Terpentinöl und ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Lack-extrakten. Die Resultate führen zu dem Schluß, daß bis heute im Handel tatsächlich noch kein Lösungsmittel existiert, welches das Terpentinöl nach allen seinen in Betracht kommenden Seiten und Eigenschaften völlig zu ersetzen imstande ist. (Farbenzeitung 16. 1643—46. 22/4. 1694—98. 29/4. Köln-Bickendorf. Lab. der Firma HERBIG-HAARHAUS.) ALEFELD.

Mühle, *Terpentinöl und Terpentinölersatz*. Vf. kritisiert eingehend die Resultate der vorstehenden Abhandlung u. kommt zu dem Schluß, daß die den Terpentinölersatzstoffen zugeschriebenen Nachteile, besonders die schlechtere Lösungs-fähigkeit unter normalen Umständen, noch durch weiteres Material bestätigt werden muß. Die Mängel der Petrolkohlenwasserstoffe, zu niedrige D. u. zu weite Siedegrenzen, sind im Laufe der Zeit derart reduziert worden, daß sie kaum mehr in praktische Erscheinung treten. (Farbenzeitung 16. 1812—13. 13/5. 1873—75. 20/5.) ALEFELD.

Paul Jeancard und Conrad Satie, *Die Chemie der Parfüms im Jahre 1910*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Riechstoffe und seiner Bestandteile. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 177—86. 4/6.) ALEFELD.

P. Sisley, *Über die Theorie der Beschwerung der Seide*. Zusammenfassender Vortrag über Seidebeschwerung mit Zinnhydroxyd, Zinnphosphat, Zinnsilicophosphat und Zinnsilicophosphat + Tonerde. (Chem.-Ztg. 35. 621—22. 10/6. [29/4.*] Lyon.) HÖHN.

L. Gurwitsch, *Chemie und Technologie des Erdöls*. Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1249—56. 7/7. [22/4.] St. Petersburg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 121. Nr. 237436 vom 10/7. 1909. [19/8. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reinigung der Stickstoffverbindungen des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkons, Berylliums oder verwandter Elemente*. Die technisch mit Hilfe des Luftstickstoffs hergestellten Stickstoffverbb. des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkons, Berylliums oder verwandter Elemente enthalten, sofern zu ihrer Herst. nicht völlig reine Ausgangsstoffe verwendet wurden, Verunreinigungen verschiedener Art, die teilweise (wie z. B. metallisches Eisen, Kohle, Silicate u. dgl.) nicht direkt schädlich sind, teilweise aber (wie z. B. Metallcarbide, Silicide, Phosphide u. dgl.) bei der Aufbewahrung, dem Transport, der Verwendung dieser Prodd. als Düngemittel usw. zu Unzutraglichkeiten Anlaß geben können. Eine einfache Reinigung läßt sich durch Behandlung der rohen Stickstoffverbb. mit SS. oder Oxydationsmitteln erzielen. Bei

richtiger Bemessung der Mengen dieser Mittel, bzw. bei Anwendung derselben unter milden Bedingungen werden lediglich die Verunreinigungen zerstört oder in unschädliche Stoffe verwandelt, während die Nitride ganz oder doch der Hauptsache nach unverändert bleiben.

Kl. 12i. Nr. 237449 vom 18/9. 1909. [16/8. 1911].

Hermann Schulze, Bernburg, Verfahren zur Darstellung von festem Alkalihydrosulfit. Es werden *Magnesiumhydrosulfit* und Alkalichlorid im molekularen Verhältnis von ungefähr 2 : 1 in Lsg., event. unter starker Abkühlung, zur Umsetzung gebracht. Das *Alkalihydrosulfit* scheidet sich krystallisiert ab.

Kl. 12p. Nr. 237359 vom 26/10. 1909. [11/8. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233466 vom 28/9. 1909; C. 1911. I. 1262.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Abscheidung von Indoxylalkalisalzen in fester Form aus den Alkalischmelzen der Phenylglycin-o-carbonsäure, deren Homologen, Derivaten oder ähnlich sich verhaltenen Verbindungen. An Stelle der Alkalischmelzen vom Typus des Phenylglycins werden hier solche der Phenylglycin-o-carbonsäure, ihrer Homologen, Derivate oder ähnlicher, in der Alkalischmelze Indoxylderivate liefernder Verbb. verwendet. Die erhaltenen Indoxylalkalisalze enthalten zum Teil auch indoxylcarbonsaures Alkali.

Kl. 12q. Nr. 237396 vom 22/7. 1910. [12/8. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung der 1-Oxynaphthalin-2-sulfosäure. Die S. läßt sich in guter Ausbeute dadurch erhalten, daß man die Alkalisalze der 1-Oxynaphthalin-4-monosulfosäure oder der 1-Oxynaphthalin-2,4-disulfosäure bei Ggw. eines geeigneten Verdünnungsmittels auf höhere Temp. erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 237440 vom 18/3. 1910. [16/8. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von walkechten Disazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverb. aus *m-Tolidin*, $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 3$, mit 1 Mol. einer o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe und in alkal. Lsg. mit 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure oder den in der Aminogruppe alkylierten oder arylierten Derivaten der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure kombiniert. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle im sauren Bad rötliche bis gelblichbraune Nuancen, die die Eigenschaft besitzen, auch ohne Nachbehandlung mit Chromsalzen gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht zu sein.

Kl. 22e. Nr. 237368 vom 28/9. 1909. [11/8. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form. Beim Ausblasen der Lsgg. von Indigo liefernden Leukokörpern, wie z. B. Indoxylalkalisalzen oder Indigweißsalzen mit Luft unter Zusatz von aromatischen Sulfosäuren, vornehmlich solchen vom Typus der Benzylsulfanilsäuren (ortho, meta, para), Benzylanilinsulfosäuren, Naphthol-, Naphthylaminsulfosäuren, bzw. deren Abkömmlingen und Substitutionsprodd. etc., wird der Indigo in äußerst feiner, kolloidähnlicher Verteilung ausgefällt. Auch die anderen aromatischen Sulfosäuren wirken in ähnlicher Weise; z. B. Benzolsulfosäure, Chlortoluolsulfosäure, Dimethylanilin-p-sulfosäure, Phenylhydrazinsulfosäure, Benzaldehydsulfosäuren, Naphtholäthersulfosäuren, Phenanthren-sulfosäure, Anthracensulfosäuren, Oxyanthrachinonsulfosäuren, Sulfophthalsäure usw. Der erhaltene fein verteilte Indigo ist sehr leicht verknüpfbar. Man verwendet

entweder die abgeseugte Paste direkt oder trocknet sie vorsichtig zu höherer Konzentration oder zu einem festen Präparat ein, wobei organische oder anorganische, für die Anteigung oder in der Küpe zweckmäßige Verdünnungsmittel zugesetzt werden können. Ferner kann man an Stelle der Indigoleukofarbstofflsgg. auch konz. Pasten der Indigoleukofarbstoffe, mit mehr oder weniger Alkali versetzt, verwenden.

Kl. 30h. Nr. 237340 vom 30/6. 1910. [5/8. 1911].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Adsorptionsverbindungen von Teer in flüssiger oder fester Form. Man kann neutrale Lsgg. von Teer herstellen und diese Lsgg. zu festen wasserl. Präparaten eindunsten, wenn man von Adsorptionsverb. der Eiweißstoffe, ihrer Spaltungsprod. oder ihrer Salze mit Teer ausgeht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verarbeitung von Fichtenteer mit Hilfe alkal. Lsgg. von Albumin und von Casein.

Kl. 30i. Nr. 237408 vom 1/6. 1910. [12/8. 1911].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., Verfahren zur Desinfektion und zur Bekämpfung von Pilzen und Insekten, gekennzeichnet durch die Benutzung von Heptyl- oder Oktylalkoholen in gelöstem oder in einem ihre Emulgierung erleichternden Zustande.

Kl. 80b. Nr. 237089 vom 29/5. 1910. [21/7. 1911].

Jakob Wassen, Niederheid b. Geilenkirchen, Verfahren zur Herstellung von Mörteln und Mörtelzusatzmitteln. Als desinfizierender Zusatz wird *Pikrinsäure* verwendet.

Bibliographie.

Bauer, A., Naturhistorisch-biographische Essays. Stuttgart 1911. 8. 108 SS. mit 3 Tafeln. Mark 3,60.

Inhalt: v. REICHENBACH, MEISSNER, H. DAVY, Mme. LAVOISIER, GLAUBER, PARACELsus. (Mit Bildnissen.)

David, L., Photographisches Praktikum. Lehrbuch der Photographie. 2., neu bearbeitete Auflage. Halle 1911. 8. IX und 642 SS. mit 28 Tafeln (2 coloriert) und 185 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Dilling, W. J., Spektraltafeln der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe. Stuttgart 1911. 2 Tafeln in-fol. mit Text in deutscher u. englischer Sprache. Mark 12.

Gehes Codex der Zeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten und wichtigen technischen Produkten, mit kurzen Bemerkungen über Zusammensetzung, Anwendung u. Dosierung. Dresden 1910. 8. 392 SS. geb. Mark 4.

Hartwich, C., Die menschlichen Genußmittel, ihre Herkunft, Verbreitung, Geschichte, Bestandteile, Anwendung und Wirkung. Leipzig 1911. gr. 8 mit Tafeln u. Figuren. — Lieferung 11—14: SS. XV u. 641—878 mit 3 Tafeln. Jede Lieferung Mark 2.

Das vollständige Werk, 893 SS. mit 24 Tafeln u. Figuren. Mark 28.

Heise, F., und Herbst, F., Lehrbuch der Bergbaukunde, mit besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaues. 2., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Bd. I. Berlin 1911. gr. 8. 633 SS. mit 2 Tafeln u. 561 Figuren. geb. Mark 12.