

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 16.

18. Oktober.

Apparate.

G. W. C. Kaye, *Ein Standardlängenmaß aus geschmolzenem Quarz*. Nach einer eingehenden Erörterung der Vorzüge u. Nachteile der bisher zur Darst. von Standardmaßeinheiten verwendeten Materialien, Bronze, Pt, Pt-Ir, Ni, Stahl, Invar, Nickelstahl mit 43% Ni, wird geschmolzener Quarz als geeignetstes Material vorgeschlagen. Der Ausdehnungskoeffizient des Platin-Iridiums ist $9 \cdot 10^{-6}$, der des Quarzglas nur $0,4 \cdot 10^{-6}$. Ungefähr denselben Ausdehnungskoeffizienten hat zwar GUILLAUMES Invar auch, aber hier tritt die thermische Hysteresis sehr hindernd auf, die beim Quarzglas völlig fehlt. Das ausgeführte *Quarzglasstandardmetermaß* hat die Form einer Röhre, die an beiden Enden in planparallele Platten ausläuft, welche die Graduierung tragen und unten platinirt sind. Die Linien, welche die Meterlänge definieren, sind mit einem Diamanten in die Platinierung eingeschnitten worden, wodurch sehr scharfrandige Striche erzeugt werden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 430—47. 15/8. [25/5. 29/6.*] National Physical Laboratory.)

MEYER.

Edgar Stansfield, *Zwei einfache Formen von Gasdruckregulatoren*. Vf. beschreibt zwei *Gasdruckregulatoren*, deren Einzelheiten aus den dem Original beigegebenen Figuren ersichtlich sind. (Chem. News 104. 3—4. [2/5.] Ottawa. Canada. Mines Branch. Department of Mines.)

STEINHOEST.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Kontinuierlich arbeitender Apparat für fraktionierte Vakuumdestillation*. Die gebräuchlichen *Apparate zur fraktionierten Destillation im Vakuum* wie der von BRÜHL gestatten nur die Verarbeitung kleiner Mengen Substanz. Der App. der Vf. verarbeitet bedeutende Mengen in relativ kurzen Zeiten. Er besteht aus einem Ballon von 5 l Inhalt, der auf dem Wasserbade erwärmt wird und einen doppelt durchbohrten Stopfen trägt. Durch eine Bohrung geht der Dephlegmator, durch die andere ein Siphon mit Hahn, der als Einlaß für Luft und Fl. dient. Der Dephlegmator kommuniziert durch den Kühler hindurch mit dem Sammel- u. Verteilungssystem, das den wesentlich neuen Teil des App. ausmacht. Dasselbe besteht aus einer Anzahl von U- und T-Röhren mit Mehrweghähnen, die durch zwei Quecksilberventile mit der Pumpe in Verbindung stehen. Das Destillat kann nach Belieben in je eine zweier Vorlagen übergeführt werden, und die Dest. geht nach Umstellung eines Hahnes weiter, wenn ein Ballon, der eine volle Fraktion erhalten hat, abgenommen wird. Eine besondere Vorrichtung sorgt dafür, daß der von der Fl. entleerte, luftgefüllte Ballon nicht direkt mit dem arbeitenden App. in Verbindung gelangt, wodurch infolge Erhöhung des Luftdruckes die Dest. verzögert werden würde, sondern daß er zunächst wieder evakuiert wird, ehe er seine Stelle als Vorlage wieder einnimmt. Die Vf. haben mit ihrer Anordnung eine Dest. innerhalb 1 Woche ausgeführt, für die sie nach BRÜHL 3 Monate gebraucht hätten. Der App. wird von ZAMBELLI in Turin in den Handel gebracht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 30—35. 2/7. Univ.-Inst. f. allgem. Chem. Cagliari.)

BYK.

E. John, *Verbesserungen an Vakuumdestillationsvorlagen*. Um bei der BRÜHL-schen Vorlage bezüglich der Auffanggefäße nicht an die Größe der Ausschnitte gebunden zu sein, kann man auf die Grundplatte eine Achse auflöten, die mittels Bajonettverschluß in den Führungsstab eingreift. An der Achse werden 6 Paar dünne Blechstreifen angelötet, mittels welcher sich Gefäße beliebiger Form festklemmen lassen. (Chem.-Ztg. 35. 943. 29/8.)
BUSCH.

Karl Woytaček, *Neuer Wasserzersetzungsapparat mit Scheidewand*. Derselbe besteht aus einem Rohr mit Scheidewand und ist durch diese in zwei gleiche Hälften geteilt, welche graduiert sind u. oben in je einen Glashahn enden. Nahe dem unteren Ende der Röhre sind die Elektroden so eingeschmolzen, daß sie die Scheidewand fast berühren. Unter den Einschmelzstellen endet die Scheidewand, und etwas unter dieser Stelle mündet das Niveaurohr mit Kugel, das ganz an dem Scheidewandrohr anliegt. Die Vorteile des App. vor dem App. nach HOFMANN liegen in der nahen Aneinanderstellung der Elektroden u. der geringen Zerbrechlichkeit. — Der App. wird mit Stativ und Platin- oder Kohlenelektroden von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg, geliefert. (Chem.-Ztg. 35. 943. 29/8. Hamburg.)
BUSCH.

P. Villard, *Über ein Registrierelektrometer mit Kohlefaden*. Das von THURNEYSSSEN konstruierte Instrument besteht im wesentlichen aus zwei kleinen, mit den Polen einer Trockenbatterie verbundenen Platten, zwischen denen ein U-förmiger Glühlampenkohlefaden, der am einen Ende isoliert in Bernstein eingesetzt ist, frei schwingen kann. Das bewegliche Ende des Fadens trägt einen sehr kleinen, mittels einer Spur Wachs befestigten zylindrischen Spiegel, der aus einem sehr dünnen, innen versilberten, capillaren Glasrohr besteht. Dieses nur wenige Hundertstel mg wiegende Spiegelchen wird von einer kleinen Lampe beleuchtet, die sich hinter einem schmalen Spalt befindet. Der auf dem Spiegel erzeugte äußerst feine Lichtstreif wird durch ein Mikroskopobjektiv mit divergierenden Vergrößerungslinsen auf den Spalt eines Registrierzylinders projiziert, der in eine lichtdurchlässige Umhüllung eingeschlossen ist. — Der App. eignet sich besonders zu Unterss. über *atmosphärische Elektrizität* in Ballons etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 315—18. [31/7.*])
BUGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Magnanini, *Notiz über eine Beobachtung, die wenig der Existenz von Atomen und Molekülen entspricht*. Die thermodynamisch verständliche Tatsache, daß bei endothermen Reaktionen mit steigender Temp. kompliziertere Moleküle aus einfacheren entstehen, wie O_3 aus O_2 , scheint dem Vf. vom atomistischen Standpunkt aus unverständlich, sofern die lebhaftere Molekularbewegung dissoziierend wirken müßte. (Gazz. chim. ital. 41. I. 383—384. 27/6. [Juni.] Modena. Lab. f. allgem. Chem.)
BYK.

J. D. Van der Waals, *Scheinassoziation oder Molekülanhäufung*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3 A.] I. 90—135. — C. 1911. I. 110.) GROSCHUFF.

J. J. Van Laar, *Über den festen Zustand*. (Forts. von Archives néerland. sc. exact. et nat. Anl. The Analyst [2] 15. 1; C. 1910. II. 182; vgl. ferner Chemisch Weekblad 7. 1027; C. 1911. I. 607.) Vf. fährt fort, ausführlich auf rein mathematischem Wege die von ihm früher gegebene allgemeine Zustandsgleichung be-

sonderer Berücksichtigung der Koexistenzkurve fest-flüssig zu diskutieren. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3 A.] 1. 91—89.) GROSCHUFF.

Lord Rayleigh, *Über Dr. Johnstone Stoneys logarithmisches Gesetz der Atomgewichte*. Auf Veranlassung von J. STONEY legt RAYLEIGH noch einmal ausführlich den Inhalt einer STONEYSchen Mitteilung an die Royal Society aus dem Jahre 1888 dar. Die At.-Geww. werden mit den Volumina konzentrischer Kugeln verglichen. Die Radien dieser Kugeln, also die dritten Wurzeln aus den At.-Geww., werden nacheinander auf 16 Radien eines Kreises aufgetragen. Durch Verbindung der Endpunkte erhält man eine Spirale, deren Gleichung: $y_n = k \cdot \lg(m \cdot \alpha)$, und in besonderen: $y_n = 6,096 \lg [0,0968 (n + 13)]$ ist, wo n nacheinander die Werte 1, 2, 3 usw. annimmt. Die bei der ersten Aufstellung dieser *logarithmischen Spirale der Atomgewichte* noch unbesetzten Plätze sind inzwischen durch die Edelgase ausgefüllt worden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 471—73. 15/8. [3/7.]

MEYER.

Hans Stobbe, *Isomerie und Polymorphismus*. (Vgl. BILLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 827; C. 1911. I. 1475.) Vf. legt seinen Standpunkt in etwas anderer Form als früher dar. Bei Polymorphismus (verschiedene Erscheinungsformen einer einzigen chemischen Verb.) müssen die Schmelzflüsse u. Lsgg. identisch sein, bei Isomerie (verschiedener atomistischer Bau gleich zusammengesetzter Verb.) nicht. Die Grenze zwischen beiden ist demnach scharf gezogen; ein Grenzgebiet existiert nicht. Dagegen ist die experimentelle Feststellung dieser theoretisch scharfen Grenze häufig sehr schwierig, besonders wenn es sich um Individuen mit sehr angenäherten physikalischen Konstanten oder mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit handelt. Wurde nach den gegenwärtig verfügbaren Methoden nachgewiesen, daß die Lsgg. u. Schmelzflüsse zweier Substanzen unter allen Umständen und zu allen Zeiten identisch sind, so kann man die beiden festen Individuen zwar immer noch als sehr ähnliche, sich momentan umlagernde chemische Verb., mit demselben Rechte aber auch als Gattungen einer einzigen polymorphen Verb. auffassen. In solchen, hart an der Grenze liegenden Fällen entscheidet sich Vf. für Polymorphismus; z. B. Kalkspat und Aragonit etc., desgleichen die vier kristallographisch verschiedenen Monochloressigsäuren. Derartige Verb. hält Vf. so lange für polymorph, als nicht die Existenz chemisch verschiedener Individuen nachgewiesen ist. — Hiernach haftet polymorphen Stoffen eine gewisse Unsicherheit an; durch verbesserte Untersuchungsmethoden kann Polymorphismus als Isomerie erkannt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei tautomeren Stoffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2732—35. 23/9. [15/8.]) JOST.

G. Poma, *Einfluß der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Neutralsalze erhöhen die katalytische Wrkg. der SS., anstatt sie, wie man erwarten sollte, infolge Rückdrängung der Dissoziation zu vermindern. ARRHENIUS hat allerdings gezeigt, daß die bloße Ggw. fremdioniger Elektrolyte den Dissoziationsgrad erhöht; doch reicht das zur Erklärung nicht aus; auch die Abweichungen des osmotischen Druckes von der Proportionalität mit der Konzentration kommen mit in Betracht. Die Erklärungsveras. von H. E. ARMSTRONG und anderen vom Standpunkt der Theorie der *Solvate* werden vom Vf. zurückgewiesen. ARRHENIUS deutet die verbleibenden Differenzen so, daß sich etwa bei der Verseifung nicht der Ester selbst zers., sondern ein hypothetischer aktiver Körper, der mit ihm im chemischen Gleichgewicht steht und dessen Menge durch den Zusatz des Neutralsalzes verändert wird.

Auf Veranlassung von ARRHENIUS hat Vf. den Einfluß von Neutralsalzen mit einem der S. gleichnamigen Anion auf die saure Hydrolyse des *Essigesters* studiert.

Die GefüÙe bestanden aus Jenenser Glas, das im Dampfstrom gereinigt war. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit wurden für Salzsäure als invertierende S. bei verschiedener Normalität der folgenden Salze bestimmt: KCl, NaCl, LiCl, BaCl₂, SrCl₂, MgCl₂. Sind K_1 , α_1 die Konstante, resp. der Dissoziationsgrad der S. in salzfreier Lsg., K_2 , α_2 die gleichen Größen in salzhaltiger, so stellt sich nach ARRHENIUS die prozentuale Vermehrung der Geschwindigkeitskonstante dar als:

$$A = \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}. \text{ Ist dann weiter } [n] \text{ die Normalität des Neutralsalzes, } \alpha_3$$

sein Dissoziationsgrad, so ist $\frac{\Delta}{\alpha_3 [n]}$ eine für die verschiedenen Salze nur wenig variierende Größe. Die Vers. mit Bromwasserstoff u. Bromiden ergaben das gleiche Resultat, nur daß die Änderung der Konstanten hier geringer ist. Bei Jodwasserstoff war infolge der Zers. desselben eine Beschleunigung der Experimente erforderlich, die durch Temperaturerhöhung erreicht wurde. Der Einfluß ionenäquivalenter Salzzusätze ist bei HJ noch geringer als bei HBr. Hier wurde nur KJ untersucht. Der Wert von $\frac{\Delta}{\alpha_3 [n]}$ nimmt bei den Bromiden im Gegensatz zu den Chloriden mit wachsender Verdünnung merklich zu u. noch mehr bei den Jodiden. In der Reihe der Nitate, wo KNO₃, NaNO₃, Sr(NO₃)₂ untersucht wurde, zeigt sich die gleiche Erscheinung. Die Resultate scheinen dem Vf. wegen der verschiedenartigen Wrkg. ähnlich konstituierter Salze eine physikalische Erklärung auszuschließen, während sie nicht im Widerspruch mit der oben zitierten Auffassung von ARRHENIUS stehen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 353—83. 27/6. Stockholm. NOBEL-Inst.)

BYK.

N. Parravano und G. Sirovich, *Die Krystallisationserscheinungen in ternären Systemen*. Die ausführliche Arbeit ist rein mathematischen Inhaltes u. behandelt die in Betracht kommenden Gleichgewichte mit Hilfe der üblichen graphischen Methoden. Es werden die ternären isomorphen Mischungen mit einer Mischungslücke besprochen und im Anschluß daran einige Grenzfälle von Mischungslücken. (Gazz. chim. ital. 41. I. 417—53. 478—89. 569—644. 27/6. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

M. Wrewski, *Über die Zusammensetzung und den Dampfdruck von Lösungen*. III. *Über den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des Dampfes der Lösungen*. (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1; C. 1910. I. 1959.) Vf. versucht, die Frage nach dem Einfluß der Temp. auf das Gleichgewicht dampfförmiger und fl. Phasen zusammengesetzter Lsgg. experimentell aufzuklären. Seine Unterss. umfassen folgende binäre Systeme: Methylalkohol + Wasser bei 39,9 u. 59,44°; Äthylalkohol + Wasser bei 39,76, 54,81 und 74,79° und Propylalkohol + Wasser bei 30,35, 49,92, 65,94 und 79,80°.

Die Isothermen: $x_2 = f(x_1)$ (worin x_2 die Zus. der Dampfphase u. x_1 die Zus. der fl. Phase in Molenbrüchen bedeutet) obiger Systeme lassen sich in zwei Typen einteilen. Diejenigen der Systeme: Methylalkohol + W. und A. + W. entsprechend dem Typus I (vgl. Fig. 33), wobei die Isothermen für niedrigere Temp. stets oberhalb derjenigen für höhere Temp. verlaufen. Die Isothermen des Systems Propylalkohol + W. entsprechen dagegen dem Typus II, wobei die Isothermen für niedrigere Temp. stets unterhalb derjenigen für höhere Temp. zu liegen kommen.

Für die Beziehung zwischen der Zus. des Dampfes binärer Gemische und der

Verdampfungswärme seiner Komponenten entwickelt Vf. folgende thermodynamische Beziehung:

$$\frac{dy}{dt} \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2 + \frac{dQ}{dx_1}}{RT^2} \dots \dots \dots (I)$$

in welcher bedeuten: $y = \frac{n_1}{n_2}$ das Verhältnis der Molenzahlen n der Komponenten 1 und 2 im Dampfe, L_1, L_2 die Verdampfungswärmen dieser Komponenten in reinem Zustande, $x_1, 1-x_1$, die Molbrüche beider Komponenten in der Lsg. und Q die Mischungswärme von x , Moln der Komponente 1 mit $1-x$, Moln der Komponente 2. Aus Gleichung (I.) folgt allgemein, daß durch Temperaturerhöhung eines binären flüssigen Systems die relative Menge derjenigen Komponente im Dampfe erhöht wird, deren Verdampfung aus der Lösung einen größeren Energieaufwand verlangt. Im übrigen hängt der Sinn der Änderung der Zus. des Dampfes von dem Charakter der Größe $\frac{dQ}{dx_1}$ und deren Relation zu

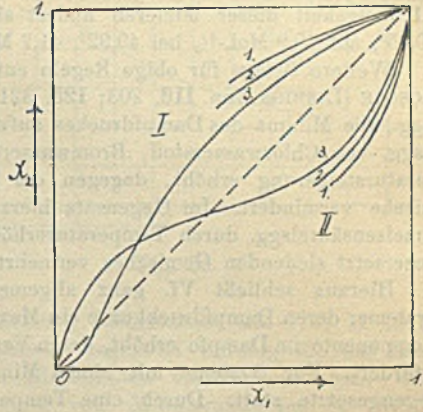


Fig. 33.

$(L_1 - L_2)$ ab. Da aber $\frac{dQ}{dx_1}$ für dasselbe System verschiedene Werte, $\neq 0$ annehmen kann, so wird, falls $\frac{dQ}{dx_1}$ numerisch größer als $(L_1 - L_2)$ ist, auch der Sinn der Änderung der Zus. der Dampfphase für verschiedene Gemische desselben Systems verschieden sein.

Die Gültigkeit der Gleichung (I.) unterzog Vf. einer experimentellen Prüfung, indem er hierzu die von BOSE (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 585; C. 1907. I. 1564) bei verschiedenen Temp. bestimmten Mischungswärmen der betreffenden Alkohole mit W. benutzte. Aus der Prüfung ergab sich nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten y -Werten, wie aus folgenden Zahlendaten für Gemische von A. mit W. bei 74° zu ersehen ist.

x_1 (Zus. der fl. Phase)	0,70	0,76	0,80	0,86	0,90	0,94
y berechnet	3,10	3,82	4,54	6,50	9,14	15,37
y beobachtet	3,11	3,85	4,58	6,51	9,10	15,39

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 702—14. 24/7. 1910. Petersburg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

M. Wrewski, *Über die Zusammensetzung und den Dampfdruck von Lösungen.*
IV. *Über die Änderung der Zusammensetzung konstant siedender Gemische.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. leitet folgende Sätze ab: 1. In binären Systemen, deren Dampfdruckkurve ein Maximum aufweist, wird durch Temperaturerhöhung die Zus. ihres Dampfes in demselben Sinne geändert, wie die Zus. des unzersetzt siedenden Gemisches. — 2. Durch Temperaturerhöhung binärer Systeme, deren Dampfdruckkurve ein Minimum aufweist, wird die Zus. ihres Dampfes im entgegengesetzten Sinne wie die Zus. des unzers. siedenden Gemisches geändert. Ihre experimentelle

Bestätigung finden diese Sätze in folgenden Beobachtungen des Vf.: 1. Der Dampf der *Gemische des Äthylalkohols mit Wasser* wird durch deren Temperaturerhöhung von 39,76 auf 74,79° merklich reicher an W. Ebenso steigt der Wassergehalt der unzersetzt siedenden Gemische, und zwar von 5,9 Mol.-% bei 39,76° auf 8,5 Mol.-% bei 54,81° und 10,2 Mol.-% bei 74,79°. — 2. Für *Gemische des Propylalkohols mit Wasser* findet das Entgegengesetzte hiervon statt. Eine Temperaturerhöhung dieser Gemische bedingt Erhöhung der Konzentration des Propylalkohols im Dampfe und ebenso Erhöhung der Alkoholkonzentration der unzersetzt siedenden Gemische. Der Alkoholgehalt dieser letzteren ändert sich folgendermaßen: von 39,2 Mol.-% bei 30,35°, auf 40,9 Mol.-% bei 49,92°, 41,7 Mol.-% bei 65,94° und 42,8 Mol.-% bei 79,8°.

Weitere Belege für obige Regeln entnimmt Vf. den bekannten Messungen von ROSCOE (LIEBIGS Ann. 116. 203; 125. 321) über Siedepunktänderungen wss. Säurelsgg., die Minima des Dampfdruckes aufweisen. Der Säuregehalt der Dämpfe wss. Lsgg. von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff wird durch Temperatursteigerung erhöht, dagegen der Säuregehalt der unzersetzt siedenden Gemische vermindert. In Gegensatz hierzu wird der Säuregehalt der Dämpfe wss. Ameisensäurelsgg. durch Temperaturerhöhung vermindert und der Säuregehalt des unzersetzt siedenden Gemisches vermehrt.

Hieraus schließt Vf. ganz allgemein: durch Temperatursteigerung binärer Systeme, deren Dampfdruckkurve ein Maximum aufweist, wird der Gehalt derjenigen Komponente im Dampfe erhöht, deren Verdampfung einen größeren Energieaufwand erfordert. Für Systeme mit einem Minimum des Dampfdruckes findet das Entgegengesetzte statt. Durch eine Temperaturerhöhung derselben wird der Gehalt des Dampfes an derjenigen Komponente erhöht, deren Verdampfung einen geringeren Energieaufwand verbraucht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1349—55. 11/12. 1910. Petersburg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

P. Gaubert, *Über die Brechungsexponenten der flüssigen Krystalle*. Vf. bestimmte mit Hilfe des KLEINSchen Refraktometers die Brechungsexponenten vieler flüssiger Krystalle und leitet daraus folgende allgemeine Ergebnisse her: 1. Die Brechungsexponenten der flüssigen Krystalle steigen rasch, wenn die Temp. sich erniedrigt. — 2. Die Differenz zwischen den Brechungsexponenten der flüssigen isotropen und der krystallinisch flüssigen Phase ist klein. — 3. Die Krystalle der flüssigen doppeltbrechenden Phase, welche vor dem Festwerden des Körpers entstehen, sind einachsig positiv, dagegen sind die bei wesentlich höherer Temp. zur anisotropen flüssigen Phase gehörenden einachsig negativ. — 4. Interessante Resultate liefern die Brechungsexponenten von Mischungen, deren optische Eigenschaften den für die Gemische fester isomorpher Krystalle gültigen Gesetzen nicht zu folgen scheinen. Zwischen den vorhandenen anisotropen Fll. müssen sich Verb., Dissoziationen oder Desaggregationen der krystallinen Partikel bilden, wofern der eine der Körper sich in der Mischung nicht in einer flüssigen krystallinen polymorphen Modifikation befindet, die von dem reinen Körper unbekannt ist. — 5. Die Mischungen des Caprinats und Propionats haben stärkere Doppelbrechung, als die einfachen Körper. Bei den Gemischen des Propionats und des p-Azoxyphenetols wächst die Doppelbrechung der flüssigen negativen Krystalle mit der Menge des letzteren Körpers. In der Mehrzahl der Fälle sinkt die Doppelbrechung in dem Maße, wie die Temp. steigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 573—76. [18/9.*])

ETZOLD.

Hans Pick, *Die innere Reibung krystallinisch-flüssiger Gemische von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol*. Es erscheint möglich, daß für die Zähigkeit flüssiger Krystalle einerseits, Härte und Fließdruck fester krystallinischer Stoffe andererseits Analogien aufzufinden sind. Extrapolationen nach Messungen von EICHWALD

zeigen, daß die D. der Gemische von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol bei 136° der Mischungsregel folgt. Die Änderung der inneren Reibung mit der Zus. der Gemische ist in beistehender Fig. 34 veranschaulicht. Der Reibungswert für das reine Azoxyanisol ist durch Extrapolation der Kurve gefunden. Die innere Reibung der Gemische ist kleiner als nach der Mischungsregel zu erwarten ist. Die Reibungskurve verläuft schwach konkav nach oben. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 577—86. 29/8. [17/5.] Breslau. Inst. f. physikal. Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

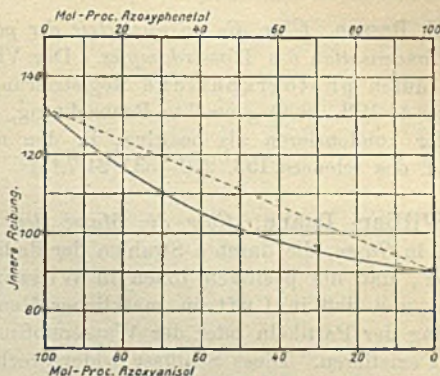


Fig. 34.

M. LeBlanc u. W. Schmandt,

Über *Krystallisation einer Auflösung in wässriger Lösung.* Zu

der früheren kurz mitgeteilten Arbeit (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 114; C. 1910. I. 888) sind noch eine Anzahl neuer Versuche angestellt worden, die das Bild, wenn auch nicht prinzipiell, so doch in Einzelheiten verschoben haben. Bestimmt wurde Krystallisation und Auflösung von *Kaliumsulfat* bei 5, 30, 54 und 68°, von *Kaliumbichromat* bei 5, 30 und 35°, von *Natriumchlorat* bei 5, 20, 30, 35 und 45°. Während sich bei den Versuchen mit Kaliumsulfat und Kaliumbichromat die Auflösung in allen Fällen befriedigend als Diffusionsvorgang charakterisierte, gilt das nicht für das Wachstum der Krystalle. Für Natriumchlorat stimmten beide Vorgänge bei höherer Temp. überein, bei niederen Temp. waren die Konstanten der Auflösungs- und der Krystallisationsgeschwindigkeit zwar ungleich, aber beide ohne Gang, also wirkliche Konstante. Besonders angestellte Vers. sprechen für eine verschiedene Löslichkeit der einzelnen Flächen eines Krystalls. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 614—38. 29/9. [28/6.] Leipzig.)

LEIMBACH.

Luigi Rolla, *Über die Diffusion der Elektrolyte in Kolloiden.* Vf. bringt zwei parallele ebene Elektroden in einen Zylinder von reiner Gelatine u. läßt während einer gegebenen Zeit eine Elektrolytlsg. über die untere Elektrode zirkulieren, so daß dort eine bestimmte Konzentration des Elektrolyten aufrecht erhalten wird. Dann ersetzt er diese plötzlich durch reines W. u. mißt die elektromotorische Kraft der Kette. Diese erreicht nach einer zu messenden Zeit Θ ein Maximum. Aus dem Werte von Θ läßt sich, wie der Vf. aus der Theorie der Diffusion entwickelt, die *Diffusionskonstante des Elektrolyten* ermitteln. Er führt dies bei KCl und NaCl für verschiedene Konzentrationen aus. Er findet für das Quadrat des Diffusionskoeffizienten $k^2 = 1,33$ (KCl) u. $k^2 = 1,01$ (NaCl). OEHOLM (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 309; C. 1905. I. 322) hatte nach einer anderen Methode für KCl $k^2 = 1,33$, für NaCl $k^2 = 1,07$ gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 47—51. 2/7. Univ.-Inst. f. allgem. Chem. Genua.)

BYK.

H. Rohmann, *Über Stoßerregung bei zahlreichen Partialentladungen.* Die zum Auftreten der *Stoßerregung* notwendigen Bedingungen werden experimentell näher präzisiert. Es wird wesentlich mit Funkenstrecken aus Mg gearbeitet, die eine photographische Aufnahme der Resonanzkurve ermöglichen. Die Einzelheiten haben

überwiegend physikalisches Interesse. (Physikal. Ztschr. 12. 649—52. 15/8. [6/6.]
Straßburg i/E. Physik. Inst.) BYK.

E. Besson, *Über die Dissymmetrie der positiven und negativen Ionen bezüglich der Kondensation des Wasserdampfes*. Der Vf. konnte mittels des LANGEVINschen App. durch photographische Registrierung die schon von WILSON (vgl. Phil. Trans. A. 193. 1899) gemachte Beobachtung, daß negative Ionen Wasserdampf leichter kondensieren als positive, in den meisten Fällen bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 250—53. [24/7.*]) BUGGE.

William Duane, *Über die Masse der Gasionen*. Aus Verss. mit positiven Ionen in Gasen, die durch α -Strahlen der Radiumemanation erzeugt waren, schließt der Vf., daß die positiven Ionen in Wasserstoff sehr viel kleiner sind als in Luft, und daß in Luft in merklicher Menge positive Ionen von der Größenordnung der Partikeln oder der Wasserstoffionen oder von noch geringerer Größe nicht existieren. Diese Schlüsse widersprechen der Hypothese der Existenz positiver Elektronen unter den vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 336—39. [31/7.*]) BUGGE.

H. Buisson und Ch. Fabry, *Über die Energieausgabe, die nötig ist, um die Einheit der Lichtintensität zu erzeugen*. (Vgl. S. 830.) Die Vff. haben die Energie verschiedener sichtbarer Strahlungen einer Quecksilberlampe (HERAEUS) gemessen und sie mit den gewöhnlichen photometrischen Einheiten verglichen. Sie fanden als Lichtintensität in der Richtung senkrecht zur Röhre der Lampe für die violette Strahlung 2,1 Kerzen, für die grüne Strahlung 41,5, und für die gelben Strahlen 17. Die diesen drei Strahlungen in derselben Richtung und in 1 m Entfernung von der Lampe entsprechenden Energiemengen sind $0,513 \times 10^{-5}$, $0,583 \times 10^{-5}$ und $0,285 \times 10^{-5}$ Watt pro qcm. Daraus ergibt sich die pro mittlere „sphärische Kerze“ ausgestrahlte Anzahl Watt für die violette Strahlung zu 0,31, für die grüne zu 0,018, und für die gelbe zu 0,021. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 254—55. [24/7.*]) BUGGE.

P. Lasarew, *Über die Genauigkeit photometrischer Messungen bei verschiedener Größe der zu vergleichenden Oberflächen*. Vf. untersuchte die Empfindlichkeit des menschlichen Auges auf die Helligkeitsunterschiede bei verschiedener Größe des zu vergleichenden Gesichtsfeldes u. ist zu dem Schlusse gekommen, daß diese Empfindlichkeit erst dann merklich abzunehmen beginnt, wenn der Sehwinkel unterhalb $40'$ sinkt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 160—65. 26/8. Moskau. SZANIAWSKIS Univ.) V. ZAWIDZKI.

Fritz Weigert, *Zur Einteilung der photochemischen Reaktionen*. Die Einteilung kann eine chemische oder energetische sein. Die erstere ist mehr äußerlich; die zweite wird hier durchgeführt. Vf. unterscheidet arbeitsspeichernde Rkk., die ihrem Mechanismus nach in einfache und komplexe zerfallen, und arbeitsleistende photochemische Rkk., die sich in chemisch gekoppelte u. katalytische teilen lassen. Im letzteren Falle findet eine Unterteilung statt, je nachdem der Katalysator verschwindet oder nicht. Die Eigentümlichkeiten aller dieser Reaktionsarten werden tabellarisch zusammengestellt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 1—15. August. [23/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Ladislav Natanson, *Über die statistische Theorie der Strahlung*. Die Art der Verteilung der Energie auf die materiellen Systeme, die sie enthalten, kann vom

Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung aus auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem die Anordnungen oder die Zuordnungen der Energieelemente berücksichtigt werden. Bei der Ableitung des Strahlungsgesetzes durch PLANCK handelt es sich um die Anordnungen; doch ist diese Wahl eigentlich willkürlich u. nur durch den experimentellen Erfolg der Resultate gerechtfertigt. Das Problem ist vom Wahrscheinlichkeitsstandpunkt verschieden, je nachdem die materiellen Träger, die Gasmoleküle oder die Oszillatoren, reichlich oder spärlich mit Energie ausgestattet sind. Spezialfälle aus der Gastheorie und der Theorie der Strahlung werden diskutiert. (Physikal. Ztschr. 12. 659—66. 15/8. [29/4.]) BYK.

Victor Henri, *Untersuchung der ultravioletten Strahlung der Quarzquecksilberdampflampen*. Der Vf. untersuchte die ultraviolette Strahlung einer Quecksilberlampe, indem er verschiedene photochemische Rkk. in bezug auf ihre Abhängigkeit von der der Lampe zugeführten elektrischen Energie studierte. Folgende Rkk. kamen zur Unters.: Dissoziation von trockenem, reinem Chlorwasserstoff, Zers. von Wasserstoffsperoxyd in wss. Lsg., Auftreten von SS. in einer Saccharoselsg., Zers. von Jodkalium in Ggw. von Schwefelsäure, Einw. auf Silbercitratpapier, Einw. auf eine Emulsion von Colibacillen. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate der Messungen der drei letztgenannten Rkk., sowie der gleichzeitig ausgeführten spektrometrischen Messungen tabellarisch mitgeteilt. Aus ihnen geht hervor, daß die ultraviolette Strahlung der Quecksilberlampe äußerst schnell wächst, wenn man die Zahl der zugeführten Watt steigert. Diese Zunahme ist besonders rasch oberhalb 200 Watt. Eine 110 Voltlampe z. B. sterilisiert bei niedriger Wattzahl in 300 Sek. ebenso intensiv wie bei höherer Wattzahl in 8 Sek.; eine 220-Voltlampe sterilisiert mit wenig Watt eine Coliemulsion in 60 Sek., mit mehr Watt schon in 1 Sek. Die Einw. der ultravioletten Strahlen auf Silbercitratpapier verläuft analog der baktericiden Wirkung, so daß man die Leistung einer Lampe in bezug auf ihre Sterilisationsfähigkeit mittels der Silbercitratrk. kontrollieren kann. Die Einw. auf Jodkalium wächst mit der Wattzahl langsamer wie die Citrat- und die Colirk. Die Intensität der gelben Linien 5790 und 5769 wächst rascher als die der grünen und blauen Linien; sie wächst etwa ebenso schnell wie die Aktivität der Strahlen gegenüber Citrat und Coli. Dies beweist, daß die Strahlung im äußersten Ultraviolett sehr viel schneller wächst als die sichtbare Totalstrahlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 265—67. [24/7.*])

BUGGE.

Edm. van Aubel, *Über das Phänomen von Hall und über den transversalen thermomagnetischen Effekt im Graphit*. Sibirischer Graphit gibt das Hallphänomen in entgegengesetztem Sinne, wie man es mit Antimon erhält, also im selben Sinne wie Wismut und die anderen Kohlenstoffvarietäten. Die Intensität des Effektes ist aber für Graphit sehr groß (mehr als 5-mal so groß wie beim Antimon und größer wie bei Holzkohle). In der Reihe der Koeffizienten der HALLSchen Rotation kommt der Graphit unmittelbar hinter dem Wismut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 331—33. [31/7.*])

BUGGE.

Thomas Percy Hilditch, *Die Wirkung molekularer Symmetrie auf die optische Aktivität und das relative Rotationsvermögen von aromatischen Stellungsisomeren*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 1618; 95. 1578; C. 1908. II. 1571; 1909. II. 1985.) Der Vf. führt die Gründe an, welche ihn zur Annahme führen, daß bei gewissen Verbb. mit konjugiert ungesättigten Gruppen die molekulare Symmetrie die Ursache ist, warum die optische Aktivität weit verschieden ist von derjenigen ihrer nahe verwandten, aber gesättigten Verbb. Dieser Gegensatz wird gezeigt an den molekularen Drehungen aktiver organischer Disulfide und den entsprechenden

Sulfiden oder Mercaptanen, wobei sich z. B. Di-*l*-amylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$ ($M_D +42,7$), desgleichen Äthyleystein, *l*-Thiomilchsäure und *l*-Thiodimilchsäure unsymm. oder nichtkonjugiert, Di-*l*-amylidisulfid, $C_5H_{11} \cdot S \cdot S \cdot C_5H_{11}$ ($M_D +149,4$), bezw. Cystin und *l*-Dithiomilchsäure dagegen symm. und konjugiert erscheinen. Einen gründlicheren Vergleich ermöglichen die Thioderivate des Camphers, Campher- β -sulfosäure, - β -sulfochlorid, Dicumphoryl- β, α -disulfon, Camphoryl- β -mercaptan, Dicumphoryl- β -disulfid, $(C_{10}H_{15}O) \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_{15}O$, welche letztere Verb. symm. ist, die konjugierte Disulfidbindung enthält u. die einzige Verb. dieser Reihe ist, welche links dreht ($M_D -355,2$). Noch aus weiteren Zusammenstellungen von Derivaten der Camphoryl- β -thiosulfosäure, des Menthols und von *N*-Verbb. des Camphers scheint es dem Vf., daß das optische Drehungsvermögen von einer Regel beherrscht wird, welche er folgendermaßen ausspricht:

Ein sehr abnormer Grad von optischer Aktivität wird von denjenigen Verbb. aufgewiesen, die ein konjugiert ungesättigtes und in bezug auf das Zentrum ihrer Moleküle vollkommen symm. System enthalten ($x-y-y-x$, worin y ein [konjugiert] ungesättigtes System ist, x die asymmetrische Gruppe enthält). Molekulare Symmetrie ohne konjugierte Nichtsättigung bringt wenig merkbare Wrkgg. hervor. Wie eine einzelne ungesättigte Gruppe eine (wenn auch unverhältnismäßig geringe) Wrkg. in derselben Richtung ausübt wie zwei konjugierte Gruppen, so ist auch von der Symmetrie in einem Teil des Moleküls zu erwarten, daß sie die optische Aktivität des Ganzen zu beeinflussen bestrebt sein wird. Die erwähnte Anomalie und das Vorhandensein dieser strukturellen Eigentümlichkeit sind parallele und gleichzeitige Erscheinungen. Die Richtung der durch symm. Konjugation verursachten Änderung des Drehungsvermögens variiert, denn die Rotation, die von konjugierter oder einfacher Nichtsättigung herrührt, wird meistens verstärkt, manchmal wird ihr entgegengewirkt, in welchem letzterem Falle sie überwunden werden kann. — Für den Typus $y-x-x-y$ wird diese Wrkg. an Weinsäurediamiden u. besonders an *acylierten Weinsäureestern* gezeigt.

Auch Symmetrie in einem Teile des Moleküls zeigt bestimmte Wrkgg. auf die optische Aktivität, wie z. B. am Menthylamin, Äthyl- und Diäthylmenthylamin, sowie an Benzal-, *p*-Dimethylaminobenzal- und *p*-Diäthylaminobenzalcampher und anderen Verbindungsreihen gezeigt wird; es variiert hier die Richtung der Änderung; in groben Umrissen ausgedrückt, sind es diejenigen Verbb., die zwei an dasselbe Atom gebundene und (daher einander räumlich nahestehend) ungesättigte (Phenyl-) Gruppen enthalten, in denen sich eine Depression der optischen Aktivität gewöhnlich geltend macht.

Die relativen polarimetrischen Wirkungen von *o*-, *m*- und *p*-Isomeren. Die oben geschilderten Einflüsse infolge von symm. Konjugation und räumlicher Nähe zweier ungesättigter Gruppen sind auch imstande, jedenfalls eine teilweise Erklärung der Änderungen der optischen Aktivität zu geben, die gewissen geringen Änderungen der chemischen Konstitution entsprechen, z. B. im Falle der *Beziehung zwischen Stereoisomerie und optischer Aktivität*. Dies zeigt der Vf. an Substitutionsprodd., welche Methyl-, Cl, Br, J, OH, NO₂ und NH₂ als praktisch gesättigte bis ausgesprochen ungesättigte Substituenten enthalten, weiter an Campher- β -sulfoderivaten der ein-, zwei- und dreiwertigen Phenole, sowie an Menthylestern disubstituierten Benzoesäuren.

Lösungsmittel: Chloroform; $C: 2,5$; $l: 1$; $T: 22^\circ$.

	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[D]_D$
Phenolcampher- β -sulfonat	+1,014	+40,56	+124,9	+12,3
Brenzcatechindicampher- β -sulfonat	1,068	42,72	229,8	+ 2,3
Resorcindicampher- β -sulfonat	1,062	42,48	228,6	1,7

	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[D]_D$
Hydrochinondicampher- β -sulfonat . . .	1,250	50,00	269,0	21,9
Pyrogalloltricampher- β -sulfonat . . .	0,690	27,60	212,0	-41,9
Phloroglucintricampher- β -sulfonat . . .	1,441	57,64	442,5	+34,9

Sowohl in der zwei-, wie der dreiwertigen Reihe ist es die symm. Verb., der die ausgesprochenste Anomalie zukommt, obgleich dieses Glied im ersten Fall p-, und im zweiten m-substituiert ist.

Die von verschiedenen optisch-aktiven Reihen von Stellungsisomeren an den Tag gelegten variierenden Effekte ließen sich qualitativ, wenn nicht quantitativ, auf Grund der GUYESchen Theorie der Wrkg. der M. erklären, wenn dieselbe durch Berücksichtigung der *Einflüsse infolge von molekularer Symmetrie und räumlicher Nachbarschaft ungesättigter Gruppen* ergänzt wird.

Natriumcampher- β -thiosulfonat, $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_2 = \text{Na} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{15}$; aus Campher- β -sulfochlorid und Na_2S in sd. alkoh. Lsg.; weiche, weiße, krystallinische Flocken (aus Bzl.); ll. in W. und A., l. in Aceton; $[\alpha]_D^{16,5}$ in W. (C 5,0, l 1 dm) +11,52, $[M]_D$ +31,1; gibt mit verd. Mineralsäure die freie zersetzliche *Thiosulfosäure*; sie ist ölig und zll. in W. — Ag-Salz; cremefarbiges Pulver; mäßig l. in W.; zers. sich beim Stehen rasch in Silbersulfid. Neben dem Na-Salz entsteht *Campher- β -thiosulfosäureethioanhydrid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_8 = [(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}) \cdot \text{SO}_2]_2\text{S}_8$; entsteht besser aus dem Na-Salz u. Campher- β -sulfochlorid in CCl_4 ; blaßgelbe Nadeln (aus h. A.); F. 144°; sll. in Bzl., Eg. und h. PAe.; $[\alpha]_D^{10}$ in Chlf. (C 2,5, l 1) —31,68; $[M]_D$ —146,3. — *Dicampher- β -sulfonyldisulfid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_4 = [(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}) \cdot \text{SO}_2]_2\text{S}_2$; aus Na-Campher- β -thiosulfonat und Jod-Jodkali; aus Na-Campher- β -sulfonat und S_2Cl_2 in k. CCl_4 ; Nadeln (aus PAe. + Bzl.); F. 130°. — Die Phenolcamphersulfonate wurden mit einigen Abänderungen nach SCHOTTEN-BAUMANN in einer H-Atmosphäre dargestellt: *Brenzcatechindicampher- β -sulfonat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$; weiße oder schwach rosa Krystalle; F. 124°; l. in k. A. — *Resorcindicampher- β -sulfonat*; cremefarbige Nadelchen (aus Aceton-A.); F. 129—130°; ll. in Bzl. u. Chlf. — *Hydrochinondicampher- β -sulfonat*, Prismen; F. 187° unter geringer Zersetzung; weniger l. als die Resorcinverb. — *Pyrogalloltricampher- β -sulfonat*, $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_3$; weiche Nadeln; F. 148° unter Zers. — *Phloroglucintricampher- β -sulfonat*; winzige Prismen (aus A.); F. 104—106°. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 482—97. 15/8. [8/5.] Univ. Coll. London.) BLOCH.

Chr. Füchtbauer, *Über eine Methode zur Untersuchung von Absorptionslinien mit dem Stufengitter und über die Veränderung von Absorptionslinien durch fremde Gase*. Nach einer Theorie von H. A. LORENTZ liegt die Vermutung nahe, daß eine Verbreiterung der Spektrallinie eines Gases durch Zusatz fremder Gase erreicht werden kann. Als Gas, zu dem die Zusätze erfolgten, wurde Brom- u. Joddampf gewählt, weil hier das Absorptionsspektrum ohne chemische oder elektrische Erregung auftritt. Um die Linien bei hoher Dispersion zu untersuchen, wurde ein Stufengitter benutzt. Damit sich nicht die Spektren verschiedener Ordnungen übereinander lagern, brauchte man eine kontinuierliche Lichtquelle mit einer Spektralbreite von höchstens 0,5 Angströmeinheiten. Eine solche liegt in den verbreiterten Spektrallinien des Hg vor, wie die Lampe von HERÆUS sie liefert. Bei reinem Bromdampf von einigen cm Druck liefert sie speziell eine Gruppe von drei scharfen Linien, die bei Zusatz von Luft von Atmosphärendruck verwaschen wurde, ebenso bei Zusatz von CO_2 u. N_2 . H_2 vom Atmosphärendruck gibt verwaschene Linien von anderem Aussehen. Es kommt nicht nur auf den Druck, sondern auch auf die Natur des fremden Gases an. Bei Joddampf geht bei Zusätzen die Absorption an der Stelle größter Absorption zurück. ANGSTRÖMS Erfahrungen über Absorption ultraroter

Strahlen erklären sich durch die Verss. des Vf. Die Linien der *Alkalimetalle* bieten kompliziertere Verhältnisse als die der Halogene dar. (Physikal. Ztschr. 12. 722 bis 725. 1/9. [17/7.] Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Salzburg 1909.)
Byk.

R. O. Herzog und A. Polotzky, Zur Kenntnis der Oxydasewirkung.
1. Mitteilung. (Vgl. ENGLER und HERZOG, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 327; C. 1909. I. 1827.) Vf. untersuchten die Bedingungen, von denen der Reaktionsverlauf abhängt, wenn man Peroxydase, Wasserstoffsperoxyd und ein Oxydase-reagens mischt. Die *Peroxydase* wurde aus weißer Rübe dargestellt. Als Oxydase-reagenzien wurde 1. die *Leukobase von Brillantgrün*, 2. *Vanillin* u. 3. ein Gemisch von *p-Phenylendiamin* und *Dimethylanilin* benutzt. Bei 1. und 3. tritt als Rk. Farbstoffbildung, bei 2. die Ausfällung von Dehydrovanillin ein. Bei konstant gehaltenem Peroxydasegehalt wurde die Konzentration des H_2O_2 und des Oxydase-reagens variiert und die Lage des Optimums des Reaktionsverlaufes bestimmt. Die Abhängigkeit der Lage des Optimums von den jeweiligen Bedingungen ist aus den Tabellen des Originals zu ersehen. — Über den Chemismus der Reaktion zwischen Peroxydase, H_2O_2 und der Leukobase von Brillantgrün zeigten die Verss., daß auf die Farbstoffbildung noch ein Bleichprozeß folgt. Dieser stellt gleichfalls einen Oxydationsprozeß dar, was sich auch dadurch zeigen läßt, daß die Peroxydase durch Ferrosulfat ersetzt werden kann. Mischt man die Leukobase mit H_2O_2 und setzt erst nach einigen Stunden die Peroxydase hinzu, so erhält man einen schnelleren Reaktionsverlauf, als wenn man Peroxydase mit H_2O_2 mischt u. dann erst die Leukobase zusetzt. Mischt man Peroxydase und Leukobase u. setzt dann nach einigen Stunden H_2O_2 hinzu, so beginnt die Rk. erst nach einer erheblichen Induktionsperiode. Das führt zu dem Schluß, daß chemische Veränderungen, jedenfalls Additionsreaktionen, zwischen den Reaktionskomponenten auftreten müssen, bevor B. von Farbstoff eintritt.

Einen Einblick in die Art dieser Rkk. gibt folgender Vers. Bringt man zu der Leukobase eine bestimmte Peroxydasemenge und läßt die Mischung einmal 2 Stdn., in einem Parallelversuch 6 Stdn. stehen, bevor H_2O_2 zugesetzt wird, so findet man im zweiten Falle eine sehr viel längere Induktionsperiode als im ersten. Es scheint also eine Verb. aus Peroxydase + Leukobase entstanden zu sein. Das zugesetzte H_2O_2 verdrängt die Leukobase und verbindet sich selbst mit der Peroxydase zu einer echten Oxydase. Dieser Vorgang gebraucht die als Induktionsperiode bezeichnete Zeit. Sobald die genügende Konzentration der aktiven Oxydase vorhanden ist, tritt Farbstoffbildung ein. — Die Darst. der Peroxydase aus weißer Rübe nach BACH u. TSCHERNIAK (Ber. Dtsch Chem. Ges. 41. 2345; C. 1908. II. 615) wurde dadurch verbessert, daß der Preßsaft der Rüben durch Ausfrieren in Glaszylindern konz. wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 247—57. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)
KEMPE.

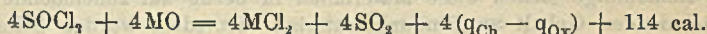
R. O. Herzog und A. Meier, Zur Kenntnis der Oxydasewirkung. II. Mitteilung. Es wurde die *Oxydation des Vanillins zu Dehydrovanillin* durch H_2O_2 bei Ggw. der Oxydase aus *Meerrettichwurzeln* untersucht. Die Verss. ergaben, daß die Abhängigkeit der Ausbeute an Dehydrovanillinniederschlag von der Menge jedes der Reaktionsbestandteile auf eine stöchiometrische Beziehung zwischen diesen hinweist, deren Auftreten die Rk. von einer typischen Katalyse unterscheidet. Ebenso wie die Ergebnisse der vorstehenden Mitteilung führen diese Verss. zu dem Schluß, daß die Peroxydasewrkg. zu den sogenannten induzierten Rkk. zu zählen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 258—62. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)
KEMPE.

Anorganische Chemie.

Ettore Cardoso, *Über die Dichten der koexistierenden Phasen (orthobaren Dichten) und den Durchmesser von Schwefligsäureanhydrid in der Nähe des kritischen Punktes.* Die mit chemisch gereinigtem, dann verflüssigtem und destilliertem SO_2 mit möglichster Vorsicht durchgeführten Verss. (Einzelheiten werden später angegeben) gaben bei Berücksichtigung des großen Einflusses der Temp. und beim Schütteln nur der fl. Phase gute Resultate und ließen den Endzustand schnell erreichen. Unter den gewählten Bedingungen verläuft der Durchmesser vollständig geradlinig bis auf etwa 4° vom kritischen Punkt entfernt, biegt dort merklich ab, und beim Punkt $157,2^\circ$ der Abszisse (kritischer Punkt von SO_2) beträgt die D. 0,513 (kritische D.). Die Extrapolation des geradlinigen Durchmessers würde 0,520 für die kritische D. ergeben, einen Wert, der mit dem von CAILLETET und MATHIAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 102. 1202) angegebenen übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 257—59. [24/7.*].) BLOCH.

G. Darzens und F. Bourion, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Metalloxyde.* (Vgl. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 170; Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 547; 21. 49; C. 1909. I. 821; 1910. II. 1360, und DARZENS, S. 74.) Vanadinpentoxyd (Vanadinsäureanhydrid), V_2O_5 , wird durch Thionylchlorid von 50° ab langsam, rascher beim Erhitzen auf 150 — 200° in das Oxychlorid VOCl_3 umgewandelt. Wolframsäure, WO_3 , wird bei 150° in die beiden Oxychloride WOCl_3 und WO_2Cl_2 umgewandelt; bei tiefen Temp. herrscht die B. von WOCl_3 , bei höheren die von WO_2Cl_2 vor; in keinem Falle, auch nicht bei Anwendung von überschüssigem Chlorierungsmittel, konnten die Oxychloride in das Chlorid WCl_6 übergeführt werden. Thorerde, ThO_2 , wird unterhalb 400° angegriffen; bei Rotglut erhält man oxychloridfreies, reines ThCl_4 . Ebenso werden Zirkondioxyd, ZrO_2 , und Chromioxyd, Cr_2O_3 , unterhalb 400° angegriffen und oberhalb dieser Temp. vollständig in die entsprechenden Chloride ZrCl_4 und CrCl_3 übergeführt. — Titansäure, TiO_2 , liefert ein gelbes, festes Prod., welches mit dem bei Anwendung von $\text{Cl} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ erhaltenen Titanchlorosulfid, $(\text{TiCl}_4)_2\text{SCl}_4$, identisch zu sein scheint. — Lanthanoxyd, La_2O_3 , und Samariumoxyd, Sm_2O_3 , lieferten die reinen Chloride LaCl_3 , weiß und SmCl_3 , gelb. Das Gadoliniumchlorid konnte aber noch nicht frei von Oxychlorid erhalten werden.

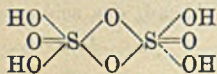
Thionylchlorid verhält sich demnach als Chlorierungsmittel ähnlich wie ein Gemisch von Chlor und Chlorschwefel, sowohl was die Natur der Reaktionsprodd., als auch die Umwandlungsgeschwindigkeiten und die Reaktionstemp. anbetrifft. Das ist leicht begreiflich wegen der Ähnlichkeit der thermischen Verhältnisse ($q_{\text{Ch}} =$ Bildungswärme des Chlorids, $q_{\text{Ox}} =$ des Oxyds):



Doch ist es in dieser Hinsicht von geringerem Interesse als dieses Gemisch oder S_2Cl_2 allein, denn es zers. sich über 440° , wobei als Zersetzungsprodd. Cl und S_2Cl_2 erscheinen, es ist auch schwerer herzustellen als S_2Cl_2 und außerdem P-haltig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 270—72. [24/7.*].) BLOCH.

Giuseppe Oddo und Giovanni Anelli, *Über das Molekulargewicht und die Konstitutionsformel der Schwefelsäure und der Salpetersäure.* (Vgl. G. ODDO und E. SCANDOLA, Gazz. chim. ital. 40. II. 163; C. 1910. II. 1581.) Vff. geben eine Übersicht über die Literatur der Mol.-Gew.-Bestst. der Schwefelsäure. Sie haben

die Mol.-Gew.-Best. nach der Methode der DD. wiederholt, die Erhitzung aber abweichend von DEVILLE und TROOST nur so weit getrieben, daß die Schwefelsäure gerade eben im Dampfzustand verharrete. Da das Mol.-Gew. etwas zu hoch für monomolekulare Schwefelsäure gefunden wurde, so schließen Vff., unter Berücksichtigung der Tatsache, daß eine teilweise Dissoziation in SO_3 und H_2O stattfindet, daß das dimere Molekül (H_2SO_4) in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Verss. mit überschüssigem W., wobei die Dissoziation in SO_3 und H_2O zurückgedrängt wird und demgemäß noch höhere Mol.-Geww. erhalten wurden, bestätigen diesen Schluß. Kryoskopisch untersucht, erwies sich Schwefelsäure dimer sowohl in hydroxylfreien Lösungsmitteln (Nitrobenzol) wie in hydroxylhaltigen (Essigsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure). Salpetersäure hingegen zeigte sich stets als monomolekular in assoziierenden wie in nicht assoziierenden Lösungsmitteln. Der Befund wird von den Vff. vom Standpunkt ihrer Theorie der *Mesohydrie* gedeutet. Der trimolekularen Natur der Schwefelsäure entspricht die starke Erhöhung des



Kp. derselben im Verhältnis zu SO_3 und SO_2Cl_2 , die kein Analogon bei der Salpetersäure findet. Zur Bestätigung des dimeren Charakters der Schwefelsäure wurden Salze des Typus $\text{MM}'\text{M}''\text{HS}_2\text{O}_8$ dargestellt. Die Einzelheiten sollen später beschrieben werden. Als Formel der Schwefelsäure wird nebenstehende angenommen, eine Formel, die unter Lockerung des H mesohydrisch gedeutet wird. (Chem.-Ztg. 35. 837—39. 1/8. 846—47. 3/8.; Gazz. chim. ital. 41. I. 552—68. 27/6. [Febr.] Pavia. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.)

BYK.

R. Sabot, *Über die Krystallgestalt einiger Perchlorate*. Die Salze wurden von TERLIKOWSKY und GOLDBLUM dargestellt. *Kobaltperchlorat*, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Hexagonale, lange, einachsige, negative Säulen. Polychroismus: schwach rosa, gelblich—tief rosa. — *Nickelperchlorat*, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Mit dem vorigen übereinstimmend, aber noch länger gestreckt. Sehr schwacher Polychroismus: grün—dunkler bläulichgrün. — *Neutrales Chromperchlorat*. Kürzere, hexagonale Säulen. Polychroismus fast nicht bemerkbar. — *Neutrales Didymperchlorat*. Regulär, dendritisch. (Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 144—48. Mai-Juni.)

ETZOLD.

O. P. Watts und C. E. Mendenhall, *Über das Schmelzen von Kohle*. Die Vff. haben ähnliche Verss. wie LA ROSA (vgl. Ann. der Physik 34. 95; C. 1911. I. 950) mit einem Gleichstrom von 600 Ampère bei 110 Volt ausgeführt. Sie konnten infolgedessen stärkere Stäbe benutzen als LA ROSA und sich dem Krümmungsstadium allmählich nähern; gleichzeitig konnten sie an dem Stabe Temperaturmessungen mit dem optischen Pyrometer nach HOLBORN-KURLBAUM vornehmen. Es wurde gefunden, daß amerikanische Kohle am leichtesten eine dauernde Krümmung annimmt, demnächst deutsche Kohle und am schwersten Graphit. In der gleichen Reihenfolge stehen diese Materialien in bezug auf zunehmende Reinheit und abnehmenden Gehalt an Bindungsmaterial. Trotzdem wurden beim Graphit ausgeprägtere Krümmungen erreicht, als sie LA ROSA erzielte (z. B. eine scharfe Krümmung von 50° in der Mitte eines 30 cm langen Graphitstabes innerhalb 4 Minuten bei $2700\text{--}2800^\circ$). Die tiefsten Temp., bei denen eine Krümmung beobachtet werden konnte, waren für amerikanische Kohle 1800° , für deutsche Kohle 1900° , für Graphit 2150° . Die von LA ROSA erhaltenen Kohlebruchstücke mit abgerundeten Umrissen und Oberflächen konnten die Vff. zwar auch reproduzieren; sie glauben aber, daß es sich in allen Fällen nicht um ein Schmelzen des Kohlenstoffs handelt, sondern daß ein Kondensationsvorgang vorliegt. Sie sehen auch die Krümmung von Kohle und Graphit bei hohen Temp. nicht als Zeichen beginnenden Schmelzens an, sondern deuten sie nur als Zeichen einer

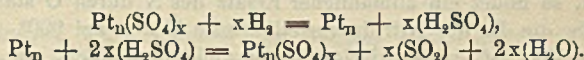
allmählich zunehmenden Plastizität. (Ann. der Physik [4] **35**. 783—89. 25/7. [April.] Univ. Wisconsin, Madison.)
BUGGE.

C. Doelter, *Allgemeines über Gleichgewichte in Silicatschmelzen*. (18. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellschaft für angew. physik. Chemie 25—28. Mai in Kiel.) (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 29; C. **1910**. II. 1017; VAN BEMMELEN-Festschrift 232; C. **1911**. I. 1187; Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente **1**. 104; C. **1911**. I. 1275.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner Anschauungen über die Silicatschmelzen u. bespricht besonders das Schmelzen der Silicate, den amorph-glasigen, den festen und fl. Zustand, die Best. des F., die Schmelzgeschwindigkeit, den Einfluß der Korngröße und der Erhitzungsgeschwindigkeit, die Beziehungen zwischen Schmelz- und Krystallisationsgeschwindigkeit, die Überhitzung, die Anwendung der Phasenlehre bei Silicatschmelzen aus mehreren Komponenten. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 795—99. 15/9. [27/5.] Wien.)
GROSCHUFF.

C. Doelter und H. Sirk, *Die Bestimmung des Absolutwertes der Viscosität bei Silicatschmelzen*. (Vgl. DOELTER, Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien **114**. 529. [1905].) Vff. teilen Verss. zur Best. der Viscosität bei hohen Temp. (1200—1300°) an einem künstlichen *Diopsid* nach einer Methode mit, die sich im wesentlichen an das Verf. von ARNDT (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 578; C. **1907**. II. 1202) an-schloß. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **32**. 643—53. 31/8. [6/7.*])
GROSCHUFF.

C. Porlezza und G. Norzi, *Beitrag zur Kenntnis des zweiten Spektrums des Wasserstoffs*. Das zweite Spektrum des Wasserstoffs bietet Interesse, weil H₂ als Verunreinigung bei Edelgasen auftreten kann, die aus natürlichen Gasgemischen gewonnen sind, und weil dann häufig gerade dieses zweite Spektrum zur Beobachtung gelangt. Von früheren Unterss. wird als beste vom Vf. eine von WATSON (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **82**. 189; C. **1909**. I. 1962) angesehen. Doch ist sie besonders im gelben und grünen Teile ergänzungsbedürftig. Vff. geben ihre Resultate in Tabellenform wieder. Die Intensitäten der Linien des weißen (zweiten) H₂-Spektrums sind im wesentlichen mit der von HESSELBERG angegebenen identisch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 819—28. 3/6.)
BYK.

Jaroslav Milbauer, *Beitrag zur Theorie der Platinkatalyse bei der Oxydation von Wasserstoff mit Schwefelsäure*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 649; C. **1907**. I. 932.) Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Maximalwrkg. von Platin bei der Oxydation des Wasserstoffs mit Schwefelsäure bei 174° sich nach der Sättigung (nicht Übersättigung) der Schwefelsäure durch ein l. Platinsalz, wahrscheinlich durch Platinsulfat, äußert. Dies geschieht langsam beim Anwenden von Kompaktplatin, rascher bei Platinschwamm und am besten mit Platinschwarz. Eine klare Lsg. des Platinsulfats, dessen Löslichkeit sehr gering ist, katalysiert am besten bei der Sättigung im Sinne der Gleichungen:



Diese Lsg. wird durch Ggw. von Arsentrioxyd gewissermaßen „vergiftet“. Nicht suspendiertes Platin verhält sich in seiner Wrkg. wie eine indifferente Substanz. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 380—84. 1/8. [22/5.] Chem. Lab. der böhmischen Techn. Hochschule Prag.)
BLOCH.

L. Dunoyer, *Untersuchungen über die Fluorescenz der Dämpfe der Alkalimetalle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 335; C. **1910**. I. 1578.) Die von

dem Vf. untersuchten *Alkalimetalle* befanden sich bei einem Druck von 0,0001 mm Hg in zugeschmolzenen Glasröhren; sie waren durch Dest. im Vakuum gereinigt. Als großer Übelstand erwies sich hierbei, daß *Glas* unter der Einw. der Alkalimetalle braun wird: *Caesium*, das in dieser Hinsicht am aktivsten ist, bräunt Glas in wenigen Minuten, dann folgen in der Reihe der Wirksamkeit *Natrium*, *Kalium* und *Rubidium*, welch letzteres auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 350° das Glas nicht färbt. Beim Natrium tritt das grüne kannelierte Spektrum bei ca. 290° auf. Die D-Linie kann aber unter Umständen auch bei niedrigerer Temp. (ca. 210°) erscheinen. Absolut reines Natrium fluoresciert in vollkommenem Vakuum nicht grün, wie das verunreinigte Na, sondern hellgelb. Die purpurfarbene Fluorescenz des Kaliums beginnt bei ca. 215° sichtbar zu werden. Sie wird rapide stärker und ist besonders intensiv bei ca. 320°. Der Dampf des Rubidiums wird bei 180° fluorescierend. Er ist, ähnlich wie der des Kaliums, purpurrot. Die Fluorescenz des Caesiums tritt bei 350° in Erscheinung. Sie wird nur langsam stärker, während das Glas sehr rasch oberhalb dieser Temp. braun wird. Es scheint, daß das von weißem Licht hervorgerufene Fluorescenzspektrum des Rubidiums hauptsächlich aus zwei Banden besteht. Die eine dieser Banden entspricht einer Absorptionsbande, während die andere, die erst bei höherer Temp. auftritt, offenbar nicht mit dem Absorptionsspektrum in Beziehungen steht.

Die Unters. der Polarisation des Fluorescenzlichtes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ergab folgende Resultate: Die Kurven, welche das Verhältnis von partieller Polarisation und Temp. darstellen, haben für ein bestimmtes Metall dasselbe Aussehen, einerlei, ob das erregende Licht polarisiert ist oder nicht. Im ganzen nimmt die Polarisation ab, wenn die Temp. steigt. Doch existieren verschiedene Abweichungen: die Kurven für Rubidium zeigen ein leichtes Minimum bei 370°, die Kurven für Natrium und Kalium ein geringfügiges Maximum bei niedriger Temp. Wenn das erregende Licht nicht polarisiert ist, ist die Polarisation etwa halb so groß, als wenn der erregende elektrische Vektor mit der Beobachtungsebene einen rechten Winkel einschließt. Im ersten Fall beträgt sie etwa 19%, im zweiten Fall ca. 37—38%. Die depolarisierende Ursache scheint eine auf die Temp. zurückzuführende gegenseitige Wrkg. der fluorescierenden Moleküle zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 333—36. 31/7.*.) BUGGE.

E. Kohn-Abrest, *Über die Eigenschaften der Aluminiumnitride und ihre praktische Verwertung*. Die Aluminiumnitride spalten wie alle Metallnitride bei Ggw. von Feuchtigkeit NH_3 ab, ihre Verwertung als Düngemittel wird daher angestrebt; sie werden hergestellt entweder, indem man N auf metallisches Al bei hohen Temp. unmittelbar einwirken läßt, oder, indem man ein Gemisch von Tonerde, auch von Bauxit, und Kohle in einem N-Strome auf hohe Temp. erhitzt. Beim Erhitzen von Al-Pulver während 10 Minuten auf 610° an der Luft fand keine Aufnahme von N statt, bei 800° nur in Spuren, während zwischen 900 und 1100° die Affinität des Al zu N beträchtlich ist; geschieht das Erhitzen während mehr als 10 Minuten, so findet ein allmählicher Ersatz des N durch O statt. Für reinen N liegt die für die B. des Nitrids vorteilhafteste Temp. bei 900°. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, ein Al-Nitrid ohne Oxyd zu erhalten; es scheint, daß ein Teil des Nitrids leichter an der Luft veränderlich ist als der Rest; außerdem enthält Al-Pulver stets etwa 6% Oxyd, das zu dem beim Erhitzen sich erst bildenden hinzutritt.

Die Prodd., die Vf. erhalten hat, scheinen keine bestimmte Zus. zu haben. Ein tatsächlich bekanntes Nitrid entspricht der Formel AlN . Zur *Best. des N* verwendet Vf. 2 Verff., je nachdem die Substanz stark oder schwach von Luft, N oder N-haltigem Gase angegriffen worden war. Prodd. der ersten Art können

unmittelbar mit KOH behandelt werden, indem 0,5—1 g gepulverte Substanz mit 100 cem 30%ig. KOH destilliert werden und das übergehende NH_3 unter H_2SO_4 aufgefangen wird. Prodd., die nur schwach von Luft angegriffen worden sind, würden bei direkter Behandlung mit KOH eine zu heftige Rk. geben und NH_3 -Verluste befürchten lassen; die gepulverte Substanz wird daher zuvor mit verd. HCl gekocht und darauf mit einem starken Überschuß von 30%ig. KOH versetzt; die Dest. des NH_3 geht jetzt glatt vonstatten. Die Prodd., die bei Einw. von N auf Al-Pulver erhalten werden, enthalten höchstens 31,7% N, statt 34% nach der Theorie. Durch Erhitzen auf 1100° während einer Stunde gelingt es, fast den gesamten N durch O der Luft zu ersetzen. Nitride, die durch Erhitzen eines Gemisches von Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen in einem Strome von N gewonnen worden sind, zersetzen sich mit verd. Alkalien nur schwierig u. geben in Berührung mit W. selbst nach Tagen keine wahrnehmbaren Mengen von NH_3 , im Gegensatz zu den Nitriden, die durch Einw. von Luft oder N auf Al-Pulver dargestellt worden sind. (Vgl. Vf., S. 302, und C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1757; C. 1910. II. 628.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 1010—17. Juni. [4. u. 5/4.*]) RÜHLE.

Lecoq de Boisbaudran und A. de Gramont, *Über das Spektrum des Berylliums und über seine Banden in verschiedenen Lichtquellen.* LECOQ DE BOISBAUDRAN hat schon früher die (nicht veröffentlichte) Beobachtung gemacht, daß eine konz. Lsg. von *Berylliumchlorid* bei der kondensatorlosen Funkenentladung zwei Banden im Grün und Blau gibt. Eine neue genauere photographische Unters. ergab außerdem das Vorhandensein einer dritten Bande im Indigblau. Die Vff. teilen tabellarisch die Wellenlängen und Intensitäten der Hauptlinien dieser drei Banden mit; die Banden beginnen, nach Violett zu, bei 5056,4, 4709,0, 4428,0. Besonders intensiv finden sich diese Banden in den Spektren der Sauerstoffacetylenflamme, wenn man in diese ein mit einer Lsg. von Berylliumchlorid getränktes Stück Filtrierpapier bringt. In derselben relativen Intensität beobachtet man die Banden, wenn man in den elektrischen Bogen *Beryll* oder *Smaragd* einführt. Durch Einschaltung eines Kondensators mit wachsenden Selbstinduktionen wird die Intensität der bei der Funkenentladung auftretenden Banden vermehrt. Photographiert man auf eine Platte das Bandenspektrum des *Berylliums* und das des *Aluminiums*, so fällt die große Ähnlichkeit beider in bezug auf Frequenz homologer Banden, relative Intensität etc. auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 318—21. [31/7.*]) BUGGE.

Aristide Rosati, *Krystallographische Bemerkungen über das Ceroseleniattetrahydrat.* Vf. ergänzt seine bereits in der Arbeit von CINGOLANI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 17. I. 254; C. 1908. II. 1605) wiedergegebenen Bestst. am Ceroseleniattetrahydrat $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 149—50. 6/8. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. Kremann, *Zur Kenntnis des Systems CrO_3 — H_2O .* (Nach Verss. von J. Daimler und E. Bennesch.) (Vgl. KOPPEL u. BLUMENTHAL, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 262; C. 1907. I. 1387; MYLIUS u. FUNK, Wiss. Abhandl. der Reichsanstalt 3. 451.) Die erneute Best. der *Löslichkeit der Chromsäure in Wasser* und der Eiskurve bestätigte, daß sich aus wss. CrO_3 -Lsg. keine festen Hydrate ausscheiden. Gefrierpunkte: 8% CrO_3 — 2,0°, 20,0% — 8,0°, 30,2% — 16,3°, 39,8% — 26,2°, 49,1% — 43,0°, 55,0% — 74,0°. Löslichkeit von CrO_3 bei 100° 67,4%. Eutektikum [$\text{Eis} + \text{CrO}_3$] bei 57,2% CrO_3 und ca. —105° (extrapoliert). (Monatshefte f. Chemie 32. 619—22. 31/8. [11/5.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

G. A. Barbieri und F. Calzolari, *Über Persulfate von zweiwertigen Metallen*. Es gelang, die Schwierigkeiten zur Darst. der Persulfate zweiwertiger Metalle im festen Zustand dadurch zu überwinden, daß auch bei ihnen die Ammine weniger l. als die entsprechenden Hydrate und daher leichter im festen Zustand isolierbar sind. Es wurden eine Anzahl solcher *Ammin-, Pyridin- u. Hexamethylentetramin-verb.* dargestellt (vgl. unten). Aus der ammoniakal. Lsg. von Kobaltopersulfat wurde das Kobaltiammin, $[\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3]_2(\text{SO}_4)_2$ von JÖRGENSEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 459; C. 98. II. 884) gewonnen, aus der des Manganopersulfats fiel nur Mangandioxydhydrat aus. Dagegen konnten Mangano- und Kobaltopersulfat durch Anlagerung von Hexamethylentetramin im festen Zustand gewonnen werden. Während die NH_3 -Verb. des Nickelpersulfats blauviolett sind u. die Pyridinverb. hellblau ist, ist die Hexamethylentetraminverb. grün, wie die einfachen Nickelsalzhydrate. Die Verb. $\text{CoS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ hat dieselbe Färbung wie die Kobaltosalzhydrate. Die Hexamethylentetramine haben wohl eine von den Amminen und Pyridinen abweichende Konstitution. In ihnen ist das Zentralatom wahrscheinlich umgeben von Wassermolekeln wie in den Salzhydraten (vgl. auch Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 584; 20. I. 119. 161. 164; C. 1911. I. 649. 1130. 1131). Die vier beschriebenen Persulfathexamethylenverb. sind bei vollkommen analoger Zus. vollkommen isomorph und bilden Mischkrystalle in allen Verhältnissen.

Experimenteller Teil. Ammoniakverbindungen. Es wird eine konz. Lsg. von 2 Mol. Ammoniumpersulfat zu einer stark ammoniakal. u. konz. Lsg. von 1 Mol. Metallsulfat zugefügt; die krystallinischen Ndd. werden mit konz. NH_3 nachgewaschen. Sie verlieren NH_3 und enthalten nach einigen Tagen nur noch einen Teil ihres NH_3 . Sie sind in W. l.; nach einiger Zeit scheidet sich aus den Lsgg. ein basisches Salz aus, und sie enthalten dann viel Sulfat. Sie explodieren beim starken Erhitzen oder durch Schlag. Sie machen aus saurer Alkalijodidlsg. Jod frei und geben alle Rkk. der Alkalipersulfate. — Bei der Analyse muß vor der Dest. des NH_3 mit NaOH die Überschwefelsäure durch FeSO_4 reduziert werden. — *Zinkpersulfat-4-ammoniak*, $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3$; Prismen aus sehr konz. Lsg. — *Cadmiumpersulfat-6-ammoniak*, $\text{CdS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{NH}_3$; weiße, mkr. Krystalle; schwerer l. als die Zn-Verb.; in feuchter Atmosphäre wird NH_3 durch H_2O ersetzt. — *Nickelpersulfat-6-ammoniak*, $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{NH}_3$; hellblauviolett gefärbte Krystalle; werden an der Luft schwarz, über CaO grau, dann grün; l. in W. mit blauer Farbe, aus der Lsg. scheidet sich schwarzes Nickelioxyd aus. — *Kupferpersulfat-4-ammoniak*, $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3$; dunkelblauviolette, nadelförmige Krystalle.

Pyridinverbindungen. Man fügt in der Kälte zur konz. Lsg. von 1 Mol. Metallsulfat 8–10 Mol. Pyridin und dann eine konz. Lsg. von 2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Zur Best. des aktiven O läßt man die Ni-, Cd- und Zn-Verb. 24 Stdn. lang mit einer mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlsg. stehen. Die Ggw. von absol. reinem Pyridin stört die Titration des Ferrosulfats mit Permanganat nicht. — *Zinkpersulfat-4-pyridin*, $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; prismatische, ll. Kryställchen; färbt sich bei der Zers. gelb. — *Cadmiumpersulfat-4-pyridin*; zugespitzte Nadeln. — *Nickelpersulfat-4-pyridin*; dünne, hellblaue, mkr. Nadeln. — *Kupferpersulfat-4-pyridin*; nadelförmige, blauviolette, mkr. Krystalle; unl. bei Ggw. von überschüssigem Pyridin u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Hexamethylentetrammine. Man fügt zur konz. Lsg. von 1 Mol. Metallsulfat 2 Mole Hexamethylentetramin, l. den eventuell entstehenden Nd. durch Zusatz von etwas W. und gibt eine k. Lsg. von 2 Molen $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu. Die Verb. sind feucht unbeständig. Die Best. des aktiven O erfolgte jodometrisch. — *Magnesiumpersulfat-8-hydrat-2-hexamethylentetrammin*, $\text{MgS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; farblose, seidige Schuppen. — *Manganpersulfat-8-hydrat-2-hexamethylentetrammin*, $\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; farblose, krystallinische Schuppen. — *Kobaltpersulfat-8-hydrat-*

2-hexamethylentetrammin, $\text{CoS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; rosafarbige, krystallinische Schuppen. — Nickelpersulfat-8-hydrat-2-hexamethylentetrammin, $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; grüne Schuppen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 347—55. 10/8. [1/6.] Ist. Chim. Univ. Ferrara.) BLOCCI.

Herschfinkel, *Einwirkung der Radiumemanation auf die Salze des Thoriums*. Um die von RAMSAY und USHER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2930; C. 1909. II. 1524) beobachtete angebliche Transformation von Thorium in Kohlenstoff bei der Einw. von Radiumemanation auf Thoriumsalze nachzuprüfen, ließ der Vf. in einem sorgfältig mit Chromsäuregemisch gereinigten App. die im Gleichgewicht mit 0,1 g Radium befindliche Menge Radiumemanation auf 125 g Thoriumnitrat 12 Tage lang einwirken. Die Analyse des in dem App. enthaltenen Gasgemisches ergab einen Kohlendioxydgehalt von 1 cem. Wurde die Thoriumlg. ohne Emanation sich selber überlassen, so wurde nur eine geringe Spur Kohlensäure beobachtet. Ersetzte man das Thoriumsalz durch destilliertes W., so erhielt man mit Emanation nur 0,1 cem Kohlendioxyd. Um festzustellen, ob die B. von CO_2 wirklich ein Transformationsvorgang ist, oder ob sie eine Folge einer Oxydation darstellt, ließ der Vf. auf das Thoriumnitrat Kaliumpermanganat einwirken. In diesem Falle erhielt er noch größere CO_2 -Mengen als in Ggw. von Emanation. Daraus folgt, daß die B. von CO_2 nicht auf einem Zerfall des Thoriums beruht, sondern auf die Oxydation einer im Thoriumnitrat enthaltenen C-haltigen Verunreinigung (vielleicht Oxalsäure) zurückzuführen ist. Ähnliches gilt wohl auch für die anderen Fälle, in denen angeblich ein Zerfall in Kohlenstoff beobachtet wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 255—57. [24/7.*]) BUGGE.

May Sybil Leslie, *Über das Molekulargewicht der Thoriumemanation*. Die Verfasserin bestimmte nach der Methode der Ausströmung aus einer kleinen Öffnung (DEBIERNE) das Mol.-Gew. der Thoriumemanation; einige Änderungen dieser Methode waren hierbei nötig wegen der kurzen Lebensdauer der Emanation und wegen der geringen Intensität der von dem aktiven Nd. des Thoriums ausgesandten durchdringenden Strahlung. Das die Emanation erzeugende Radiothoriumprodukt muß in den App. gesetzt werden; die relativen Emanationsmengen werden mittels der Aktivität gemessen, die sich an der inneren Wand eines im Innern des App. befindlichen Metallrohres niederschlägt. Legt man der Berechnung eine Halbwertzeit von 54 Sekunden (HAHN) zugrunde, so erhält man als Mol.-Gew. die Zahl 210, bezw. 201; für eine Periode von 53,3 (BRONSON) ergibt sich der Wert 203, bezw. 194. Das Mol.-Gew. der Thoriumemanation liegt also nahe bei 200. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 328—30. [31/7.*]) BUGGE.

J. Danysz, *Über die β -Strahlen der Familie des Radiums*. Der Vf. untersuchte, in Anlehnung an die Arbeiten von HAHN, BAEYER u. MEINER, das magnetische Spektrum der β -Strahlen eines Radiumpräparates. Als Strahlungsquelle diente eine in ein sehr dünnwandiges Glasröhrchen eingeschlossene, aus 0,120 g RaCl_2 stammende Menge kondensierte Radiumemanation; die durch einen Spalt begrenzten β -Strahlen wurden durch ein Magnetfeld abgelenkt, so daß ihre kreisförmigen Bahnen photographisch bestimmt werden konnten. Es wurde ein magnetisches Spektrum von sieben homogenen, deutlich voneinander getrennten Bündeln erhalten. Die Geschwindigkeiten dieser Strahlenbündel betragen, wenn man die Lichtgeschwindigkeit = 1 setzt, 0,98, 0,95, 0,86, 0,81, 0,75, 0,69, 0,63. Aus diesen Zahlen konnten mit Hilfe der LORENTZschen Formel die Durchmesser der von den β -Strahlen beschriebenen Kreise berechnet werden. Nach einer noch exakteren Best. der Geschwindigkeiten der β -Strahlen will der Vf. feststellen, in welcher

Weise diese Strahlen sich auf die verschiedenen Glieder der Radiumfamilie verteilen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 339—40. [31/7.*].) BUGGE.

Hermann Lamprecht, *Das Bandenspektrum des Bleis*. Vf. gibt eine Übersicht der Unterss. über das Bandenspektrum des Bleis. Seine Absicht ist, genaueres Zahlenmaterial zu erhalten, als die bisherigen Arbeiten geliefert haben, u. die an anderen Spektren erhaltenen Gesetzmäßigkeiten beim Pb zu prüfen. Das Spektrum wurde an zwei ROWLANDSchen Konkavgittern des Bonner Physikalischen Instituts photographiert. Als Lichtquelle diente ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse, in das Bleichlorid in Pulverform eingeführt wurde. Zur kontinuierlichen Speisung der Flamme wurde entweder durch eine elektrisch betriebene Schüttelvorrichtung ein feiner Regen pulverisierter Substanz fallen gelassen, oder nach HARTLEY das in Papierröhrchen eingefüllte Salz von unten in die Flamme eingeschoben. Die geringe Lichtintensität wurde durch eine Sammellinse auf den Spalt konz. Die Expositionsdauer schwankte zwischen 2 und 3 Stdn.; aufgenommen wurde das Gebiet von 3600—5900 Angström. Die Banden dieses Bereiches sind nach Rot abgeschattiert u. erscheinen unter der Lupe in feine Linien aufgelöst. Daneben treten noch 4 Flammenlinien des Pb auf, von denen 4058 die stärkste und charakteristischste ist; Vf. vergleicht seine Beobachtungen mit denen anderer Autoren und findet Übereinstimmung mit dem Atlas von HAGENBACH-KONEN, nicht aber mit HARTLEY. Das Bandenspektrum des Pb läßt auf den ersten Blick keine gesetzmäßige Lagerung der Kanten erkennen; doch ließen sich schließlich die Schwingungszahlen sämtlicher gemessenen Kanten in neun „Longitudinal“-Serien ordnen. Das dritte DESLANDRESSche Gesetz, wonach die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums sich in arithmetische Serien auflösen lassen, die einander nahezu gleich sind, ist für das Pb erfüllt. Ein Einblick in die Gesetzmäßigkeiten des Spektrums wird durch eine besondere schematische Darst. erhalten. Zur Unters. der Verhältnisse innerhalb des Verlaufes einer einzelnen Bande benutzte Vf. eine etwa 9-mal größere Dispersion, wobei die Banden λ 5461,5 und λ 5678,5 photographiert werden konnten. Die letztere wurde ausführlich untersucht; sie enthält 6 zu einem Bandenkopfe gehörige Serien. Die beiden ersten Gesetze von DESLANDRES zeigen sich an ihr bestätigt. Das Aussehen der Bande, der Verlauf und das Ineinandergreifen der 6 Serien werden geschildert. Die 6 Serien sind in sehr verschiedenem Maße zur Berechnung des Bandenkopfes geeignet; doch sind die Abweichungen so klein, daß wohl in der Tat nur ein einziger Bandenkopf vorhanden ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 16—29. 33—51. August. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) ВУК.

Franz Joseph Kasper, *Messungen am Silberspektrum*. Übersicht über die bisherigen Arbeiten, bei denen der langwellige Teil mangels geeigneter photographischer Platten vernachlässigt wurde. Vf. mißt am roten Ende mit Hilfe der haltbaren rotempfindlichen WRATTEN-WAINRIGHT-Platten. Als Elektroden wurden reine Silber-Stäbe, nicht Ag auf Kohle, verwandt, um störende Kohlenbanden zu vermeiden. Der Strom durfte nur schwach sein, um ein Durchschmelzen der Elektroden hintanzuhalten. Bei geringerer Spannung und Stromstärke setzte er häufig aus. Doch ließ er sich 20—25 Min. lang halten, wenn man dem Bogen frische Luft zuführte. Die Aufnahmen geschahen an einem ROWLANDSchen Konkavgitter. Zur Absorption des Ultraviolett der 3. Ordnung, das mit dem benutzten Rot der 2. Ordnung zusammenfällt, diente ein Filter aus K_2CrO_4 -Lsg. Im langwelligen Teil konnten nur wenige der früher von KAYSER u. RUNGE gemessenen Linien wiedergefunden werden; aber die gefundenen waren dafür viel schärfer und genauer meßbar. Beim Silberfunken beschränkte sich Vf. auf den roten Teil, da in

einer Dissertation von WAGNER (Bonn 1911) soeben erst der kurzweilige Teil bearbeitet worden ist. Die Funken wurden mit Hilfe einer Wechselstrommaschine und eines Resonanzinduktors erzeugt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 53—62. August. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. L. Stingel, *Über die Fixierung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden durch basische Wismutverbindungen.* Bei der Behandlung von Kinderkrankheiten mit sogenannter Wismutereme, -milch oder mit Wismutmagma soll die charakteristische Braun- und Schwarzfärbung des Stuhles nicht aufgetreten sein. Daher untersuchte der Vf. auf Veranlassung von Prof. SOLLMANN die Fixierung von H_2S u. $(NH_4)_2S$ -Sol durch die nachstehenden basischen Wismutsalze: trockenes Wismutmagma alt und neu, Wismutsubcarbonat, -subgallat, -subnitrat u. -subsaliicylat. Die Resultate sind die folgenden: Die Suspensionen der verschiedenen basischen Wismutsalze verhalten sich praktisch gleich in bezug auf die Bindung von H_2S , nur im alten Magma ist die Bindung ungleichartig gewesen. Bleibt W. in Berührung mit diesen Wismutsalzen, so löst es nur aus dem Subnitrat und Subgallat etwas Wismut heraus. (Amer. Journ. Pharm. 83. 412—13. Sept. Cleveland. School of Pharmacy.)

BLOCH.

Adolf Sieverts, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen und Nickel.* Wie früher (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 277; C. 1910. II. 1446) für die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, so sollen jetzt für die Löslichkeit des H_2 im Eisen und Nickel ausführliche Belege veröffentlicht werden. Sie wurde bis zu Drucken von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären an aufwärts und für Temp. von $400-1600^\circ$ bestimmt. Bei gegebenem Druck und Temp. ist die von der Gewichtseinheit Metall aufgenommene Gasmenge eindeutig bestimmt und unabhängig von der Oberfläche des Metalls. Die wasserstoffhaltigen Metalle sind also als wahre Lsgg. aufzufassen. Bei konstanter Temp. ist die Löslichkeit in den festen und fl. Metallen der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Nur bei Drucken unter 100 mm nehmen die absorbierten Mengen mit fallendem Druck etwas rascher ab. Bei konstantem Druck wächst die Löslichkeit des H_2 mit steigender Temp., wie dies für Atmosphärendruck Fig. 35 zeigt.

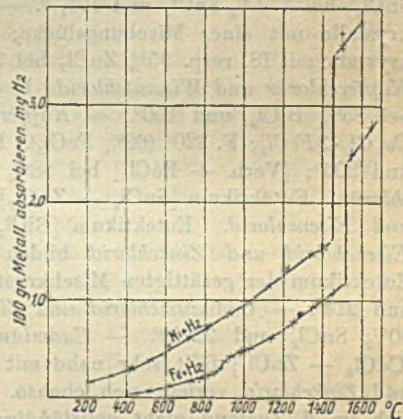


Fig. 35.

Der Schmelzpunkt ist durch eine sprungweise Zunahme des Absorptionsvermögens ausgezeichnet, und zwar löst das fl. Metall bedeutend mehr Wasserstoff als das feste; fl. Fe und Ni etwa doppelt so viel, fl. Cu dreimal so viel als das feste. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist im fl. Cu größer als in festen. Das gleiche gilt wahrscheinlich auch für Ni und Fe. Der Übergang von α - in β -festen ist auf der Absorptionskurve nicht erkennbar; dagegen kennzeichnet sich die Umwandlung von β - in γ -Eisen durch eine sehr rasche aber wahrscheinlich nicht unstetige Zunahme der Löslichkeit zwischen 850 und 900° . Der Temperaturkoeffizient ist oberhalb 900° , also für das γ -Eisen größer als unter 850° für die α - und β -Modifikation. Beim Erstarren in einer H_2 -Atmosphäre spratzen alle drei Metalle. Beim E. unter 760 mm Druck gibt 1 Vol. Cu 2 Vol. H_2 von 1094° ab, 1 Vol. Fe 7 Vol. H_2 von 1510° , 1 Vol. Ni 12 Vol. H_2 von 1450° . Die Einzelheiten

der Versuchsergebnisse sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 591—613. 29/8. [27/6.] Leipzig. Inst. von Prof. E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) LEIMBACH.

Gottfried Herrmann, *Über die Verbindungsfähigkeit der Chloride von Cu, Pb, Fe, Zn, Sn und Bi und über die Verbindungsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jode von Cu und Cd und die Lichtempfindlichkeit ihrer Mischkrystalle.* Vf. nahm die Schmelzdiagramme verschiedener Paare von Halogensalzen auf. Die Salze wurden dazu in schwer schmelzbarem Jenaer Glasröhren im Gasofen geschmolzen. Zur Eichung dienten die FF. von Sn 231,9°, Zn 419,0°, Sb 630,5° u. der Kp. des W. Bei allen Systemen, die ZnCl₂, FeCl₃, SnCl₂, BiCl₃ u. BiBr₃ enthalten, war wegen der Hygroskopizität eine mkr. Unters. von Dünschliffen nicht möglich.

Bleichlorid und Kupferchlorür. F. von PbCl₂, 501°, Cu₂Cl₂, 424°. Eutektikum [PbCl₂ + Cu₂Cl₂] bei 34% Cu₂Cl₂ und 281,4°. — *Bleichlorid und Cadmiumchlorid.* F. von Cd 568°. Eutektikum [PbCl₂ + CdCl₂] bei 30% Cd und 385°. — *Bleichlorid und Eisenchlorid.* F. von FeCl₃, 298°. Eutektikum [PbCl₂ + FeCl₃] bei 50% und 178,6°. Durch den PbCl₂-Zusatz wird der Dampfdruck des FeCl₃ sehr stark erniedrigt, so daß sich selbst FeCl₃-reichere Schmelzen ohne merkliche Sublimation schmelzen lassen; das Eutektikum ließ sich sogar bis 500° erhitzen. — *Bleichlorid und Zinnchlorür* bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. F. von SnCl₂, 247,2°. — *Kupferchlorür und Zinnchlorür.* Eutektikum [Cu₂Cl₂ + SnCl₂] bei 77,5% SnCl₂ und 171,7°. — *Kupferchlorür und Zinkchlorid* bilden Mischkrystalle mit einer Mischungslücke; Eutektikum der beiden gesättigten Mischkrystalle mit 18, resp. 95% ZnCl₂ bei 90% ZnCl₂ u. 241,6°. F. von ZnCl₂, 261,5°. — *Kupferchlorür und Wismutchlorid.* F. von BiCl₃, 224°. Eutektikum [Cu₂Cl₂ + BiCl₃] bei 85% BiCl₃ und 190°. — *Kupferchlorür und Eisenchlorid* bilden eine Verb. Cu₂Cl₂ · 2FeCl₃; F. 320° (62% FeCl₃). Eutektikum [Verb. + Cu₂Cl₂] bei 50% FeCl₃ und 304°; [Verb. + FeCl₃] bei 88% FeCl₃ und 263°. — *Zinkchlorid und Zinnchlorür.* Eutektikum [SnCl₂ + ZnCl₂] bei 64% SnCl₂ und 171°. — *Wismutchlorid und Eisenchlorid.* Eutektikum [BiCl₃ + FeCl₃] bei 23% FeCl₃ und 170,9°. — *Eisenchlorid und Zinkchlorid* bilden Mischkrystalle mit einer Mischungslücke; Eutektikum der gesättigten Mischkrystalle mit 15, resp. 93% ZnCl₂ bei 70% ZnCl₂ und 214°. — *Cadmiumchlorid und Zinnchlorür.* Eutektikum [CdCl₂ + SnCl₂] bei 90% SnCl₂ und 229,6°. — *Cadmiumchlorid und Zinkchlorid.* Das Eutektikum [CdCl₂ + ZnCl₂] fällt sehr nahe mit dem reinen ZnCl₂ zusammen. — *Bleichlorid und Zinkchlorid* verhält sich ebenso. — *Wismutchlorid und Zinkchlorid* mischen sich im fl. Zustand nicht vollständig; Lücke von 12 bis mindestens 95% ZnCl₂ bei 280°. Zwischen 95 und 100% ZnCl₂ treten wahrscheinlich Mischkrystalle auf. Eutektikum dieser Mischkrystalle mit BiCl₃ bei 5% BiCl₃ und 215°. — *Bleichlorid und Wismutchlorid.* Das primär ausgeschiedene PbCl₂ setzt sich bei 323,5° mit Schmelze der Zus. 70% BiCl₃ zu einer *Blei-Wismutchloridverb.* um; die Zus. der Verb. konnte aus dem Diagramm nicht bestimmt werden, da die Umsetzung infolge Umhüllung des primären PbCl₂ unvollständig blieb. Aus wss. Lsg. konnte die Verb. nicht erhalten werden. Eutektikum [Verb. + BiCl₃] bei 90% BiCl₃ und 211,7°. — *Bleibromid und Wismutbromid.* F. von PbBr₂, 380°, BiBr₃, 219°. Das primär sich ausscheidende PbBr₂ setzt sich mit Schmelze der Zus. 64% BiBr₃ bei 238,5° ebenfalls unvollständig zu einer *Blei-Wismutbromidverb.*, deren Zus. sich nicht ermitteln ließ, um. Eutektikum [Verb. + BiBr₃] bei 80% BiBr₃ und 205,3°.

Kupferchlorür und Cadmiumchlorid geben eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei ca. 20% CdCl₂ und 410°. Im festen Zustand wurde zwischen 20 und 60% CdCl₂ eine Umwandlung mit einem Maximum in der Temp. und dem Umwandlungsintervall bei 30% CdCl₂ und 350° beobachtet;

es bildet sich wahrscheinlich eine Verb. $CdCl_2 \cdot 2Cu_2Cl_2$ (graublau; durchscheinend; wird durch W. in die Komponenten gespalten). Die Cu_2Cl_2 -ärmeren, durchsichtig grauen und die Cu_2Cl_2 -reicheren, durchsichtig gelbgrünen Konglomerate werden im Licht graublau und undurchsichtig. — *Kupferbromür und Cadmiumbromid*. F. von $CdBr_2$ 568°, Cu_2Br_2 484°; außerdem zeigt Cu_2Br_2 ein Umwandlungsintervall bei 394—374° (das Intervall beruht entweder darauf, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit geringer ist, als dem Wärmefuß entspricht, oder darauf, daß Cu_2Br_2 einen Mischkrystall aus zwei Molekülarten darstellt). Von 0—66% $CdBr_2$ treten Mischkrystalle auf. Eutektikum [$CdBr_2$ + Mischkrystall mit 66% $CdBr_2$] bei 420° und in der Nähe von 66% $CdBr_2$. Der Krystall mit 66% $CdBr_2$ kann als Verb. $Cu_2Br_2 \cdot 2CdBr_2$ aufgefaßt werden. Zwischen 394 und 344° wurde eine Umwandlung (maximale Dauer bei 72,5% $CdBr_2$) beobachtet. Die von REGNAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences 57. 329) aufgefundene Lichtempfindlichkeit (Braunfärbung) des Cu_2Br_2 wurde auch bei den Mischkrystallen mit 0—66% $CdBr_2$ nachgewiesen. — *Kupferjodür und Cadmiumjodid*. F. von CdJ_2 392,4°, Cu_2J_2 606,5°. Cu_2J_2 zeigt ebenfalls ein Umwandlungsintervall bei im Mittel 403°. CdJ_2 u. Cu_2J_2 bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 350° und 90% CdJ_2 . Der Beginn der Umwandlung von Cu_2J_2 fällt durch CdJ_2 -Zusatz bis 260° bei 92,5% CdJ_2 . Die anfangs durchsichtigen hellgelben Mischkrystalle färben sich im Lichte bald schwarzbraun und werden undurchsichtig.

Zum Schluß vergleicht Vf. das Verhalten der untersuchten binären Salzschnmelzen mit dem der entsprechenden binären Metallsysteme. Ein Parallelismus ist dabei nicht zu erkennen. Während die Regel, daß Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bis auf die der Alkalimetalle und der Halogene meist keine Verbb. bilden, auch bei den Chloriden noch zutrifft, scheint die Regel, daß ein beliebiges rein metallisches Element entweder mit allen Metallen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne oder mit keinem derselben Verbb. bildet (vgl. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; 55. 289; C. 1906. I. 1475; 1907. II. 1289), bei den Salzen nicht zu gelten. — Im Gegensatz zu den Metallen zeigen die Salze geringe Neigung zur B. von Mischkrystallen. — Hinsichtlich der Unterkühlungen ergab sich, daß die Neigung eines reinen Stoffes, mit Unterkühlung zu krystallisieren, durch fremde Zusätze meist nicht aufgehoben wurde, und daß dann vielfach auch die eutektische Krystallisation Unterkühlungen zeigte. Umgekehrt krystallisiert oft auch ein Stoff, der selbst keine Unterkühlung zeigte, in den Mischungen mit Unterkühlung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 257—302. 7/7. [17/5.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Walter Rosenhain und Sydney L. Archbutt, *Die Konstitution der Aluminium-Zink-Legierungen*. Es wird das bereits von SHEPHERD (Journ. Pharm. et Chim. 9. 504; C. 1905. I. 539) in den Grundzügen aufgestellte Zustandsdiagramm der Al-Zn-Legierungen thermisch und mikroskopisch vollständiger erforscht. Neben dem eutektischen Knickpunkt existiert auf der Erstarrungskurve noch ein zweiter Knickpunkt, der dem Auftreten der Verb. Al_2Zn_3 zugeschrieben wird. Schmelzen mit mehr als 95% Zn scheiden beim Erstarren α -Krystalle aus, die als feste Lsg. von weniger als 1% Al in Zn zu betrachten sind. Aus Schmelzen mit 95—78% Zn scheiden sich β -Mischkrystalle ab, die unterhalb 260° in α - u. γ -Mischkrystalle zerfallen. Aus Schmelzen mit 78% u. weniger Zn krystallisieren γ -Mischkrystalle aus. Die Verb. Al_2Zn_3 ist nur zwischen 256 und 443° beständig und zers. sich unterhalb 256°, indem Gefügebestandteile auftreten, die dem „Perlit“ des Kohlenstoff-Eisendiagramms nahe stehen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 389—92. 15/8. [30/1. 16/2.*] National Physical Laboratory.) MEYER.

R. Kremann und F. Hofmeier, *Das ternäre System Silber-Zink-Blei. Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens.* Die Systeme Ag-Zn und Ag-Pb vgl. PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 347; 53. 200; C. 1906. I. 1227; 1907. I. 1311), Pb-Zn SPRING (Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 29; C. 1896. II. 858) und PERCY (Metallurgie des Bleies). Infolge der Existenz der Ag-Zn-Verbb. läßt sich das System Zn-Ag-Pb in fünf ternäre Teilsysteme zerlegen. Die im System Zn-Pb von 93,5—1,2% Zn bei 419° reichende Mischungslücke im fl. Zustande (eutektische Krystallisation zwischen 98,5 und 100% Pb bei ca. 310°) dehnt sich weit in das ternäre System hinein aus u. tritt in allen fünf Teilsystemen auf. Ternäre Verbb. (sowie ternäre Mischkrystalle) wurden nicht beobachtet. Bezüglich der Krystallisation in den Teilsystemen treten nur zwei Fälle auf, je nachdem in den binären Ag-Zn-Teilsystemen Mischkrystalle mit oder ohne Mischungslücke existieren; in dem einen Fall sind zwei Felder primärer Krystallisation, die sich in einer eutektischen Kurve (mit oder ohne Maximum, resp. Minimum) schneiden, in dem anderen drei Felder primärer Krystallisation, die sich in drei in einem ternären Umwandlungs- oder eutektischen Punkt treffenden Gleichgewichtskurven schneiden, vorhanden. — Zur thermischen Unters. schmolzen Vff. je 30 g Legierung in einem HERAEUSSchen Ofen in hessischen Tiegeln; die Temp. der Abkühlungskurven wurden auf die FF. von Ag 961,5°, Pb 326,9°, Zn 419° bezogen.

Die Schmelzdiagramme der 4 aus Pb u. einer Ag-Zn-Verbb. gebildeten pseudobinären Systeme gleichen sehr dem des Systems Pb-Zn. *System Pb-Ag₂Zn₃*: Mischungslücke im fl. Zustand ca. 5—97,5% Pb bei 620°; pseudobinäres Eutektikum bei 98,5% Pb und 320°. — *System Pb-Ag₂Zn₃*: Mischungslücke im fl. Zustand ca. 6—97% Pb bei 660°; pseudobinäres Eutektikum bei ca. 98,2% Pb u. 315°. — *System Pb-AgZn*: Mischungslücke im fl. Zustand ca. 8—95% Pb bei 685°; pseudobinärer eutektischer Punkt bei ca. 98% Pb und 320°. — *System Pb-Ag₃Zn₂*: Mischungslücke im fl. Zustand ca. 16—90% Pb bei 690°; pseudobinärer eutektischer Punkt bei 97,5% Pb und 315°. — Bezüglich weiterer Daten muß auf das Original verwiesen werden.

Theorie des Parkesierprozesses. Infolge des geringen Ag-Gehaltes kommen die technisch verwendeten Schmelzen in ihrer Zus. dem System Pb-Zn sehr nahe. Der Zinkzusatz ist stets so bemessen, daß man sich außerhalb des Gebietes der primären Krystallisation von Pb, aber infolge des relativ geringen Zn-Zusatzes meist noch nicht im Gebiete zweier fl. Schichten befindet. Der aus der Schmelze ausgehobene „Zinkschaum“ besteht aus dem ternären Eutektikum Pb + Zn-Mischkrystalle + Ag₂Zn₃-Mischkrystalle. Bei dem darauf erfolgenden Saigern wird alles im Eutektikum enthaltene Blei ausgeschmolzen (dieses wird, da ein Teil des Ag dabei in Lsg. geht, abermals mit Zn geschmolzen) und als „Reichschaum“ nur die Zn-Ag-Mischkrystalle abgehoben. (Monatshefte f. Chemie 32. 563—95. 31/8. [11/5.]* Graz. Chem. Inst. der Univ.)

GROSCHEFF.

R. Kremann und F. Hofmeier, *Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen. (Das ternäre System Zink-Silber-Blei.)* (Vgl. das vorst. Ref.) Messungen der EMK. der Ketten Zn | 1-n. ZnSO₄-Lsg. | Ag-Zn-Legierungen stimmten befriedigend mit den von HERSCHKOWITSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 123; C. 1898. II. 849) überein. Bei den analogen Verss. mit den ternären Legierungen ergab sich, daß dort, wo Schichtenbildung im fl. Zustand stattfindet, Werte beobachtet wurden, die den analogen binären Ag-Zn-Legierungen entsprachen, falls nur die obere Zn-Ag-Schicht mit dem Elektrolyten in Berührung ist. Es folgt daraus, daß Pb mit Ag und Zn keine ternären Mischkrystalle bildet. Taucht auch die Pb-Schicht in den Elektrolyten, so werden bei Legierungen, in denen das Verhältnis Ag : Zn kleiner als 30 : 70 die Potentiale der Ag-Zn-Legierung gemessen

(die also unedler als Pb ist), bei Legierungen, in denen das Verhältnis Ag : Zn größer als 30 : 70 ist, die Pb-Potentiale gemessen. (Monatshefte f. Chemie 32. 597 bis 608. 31/8. [11/5.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Marcel Delépine, *Über Thionsäureester (oder Sulfoester) R·CS·OR'*. Die beim Thionessigsäuremethylester angewandte Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1607; C. 1910. II. 794) läßt sich verallgemeinern:



Man kühlt die *Organomagnesiumverb.* in Eiskochsalzmischung, läßt allmählich unter Schütteln den mit dem gleichen Volumen Ä. verd. *Chlorsulfokohlensäureester* (*Chlorthionkohensäureester*) zufließen, bringt auf die Temp. der umgebenden Luft, zers. dann mit W. oder SS. und rektifiziert den äth. Extrakt vorsichtig unter langsamem CO₂-Durchleiten. Die durchweg nur mittelmäßigen Ausbeuten sind am kleinsten bei den Estern mit niedrigem Mol.-Gew. Auch nach dem von MOTOOKI MATSUI (Mem. Coll. Science Eng. Kyoto I. 285; C. 1909. II. 423) schon früher beschriebenen Verf. der Darst. von Thionsäureestern aus Iminoäthern und H₂S hat der Vf. mehrere dieser Ester gewonnen: *Thionessigsäure*; *Methylester*, CH₃·CS·OCH₃; D.₄ 1,0075 (I.) — *Äthylester* (II.), Kp. 109—110°; D.₄ 0,9816. — *Thionpropionsäureäthylester*, C₂H₅·CS·OC₂H₅ (III.); Kp. 130—132°; D.₄ 0,9639. — *Thionisovaleriansäure*; *Methylester*, C₄H₉CS·OCH₃; Kp. 145—148°; D.₄ 0,9577. — *Äthylester*, Kp. 160—165°; D.₄ 0,9549. — *Thioniscapronsäuremethylester*, C₆H₁₁CS·OCH₃; Kp. 160—170°(?). — *Cyclohexylthioncarbonsäuremethylester*, C₆H₁₁·CS·OCH₃; Kp.₁₂ 90 bis 100°. — *Thioncaprinsäuremethylester*, C₈H₁₇·CS·OCH₃; Kp.₁₂ 115—120°. — *Thionbenzoessäuremethylester*, C₆H₅·CS·OCH₃; Kp.₁₀ 110—112°. — Von den Estern wurden II. u. III. nur nach dem Verf. von MATSUI, I. auch nach diesem Verf. dargestellt. Die vier letzten enthalten etwas Diisooamyl, Dicyclohexyl, Octyljodid u. Diphenyl.

Diese Ester sind hellgelbe Fll., unl. in W., mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, von unangenehm Geruch, der bei den ersten Gliedern von einem starken, ozonartigen, pikanten Geruch maskiert ist. Bei den höheren Gliedern erinnert der Geruch an den der nicht geschwefelten Ester. Sie sd. etwa 30° höher, als die nicht geschwefelten Ester, sind schwerer und stärker lichtbrechend. Beim Schütteln mit AgNO₃ und HgNO₃ werden sie entschwefelt. HgCl₂ fällt einen weißen Nd. Die Salze von Pb, Cu, Cd, Mn, Ni, Zn reagieren ebenfalls; bei Ggw. von NH₃ bilden sich die betreffenden Metallsulfide. Die Alkalien liefern nach der Verseifung ein Salz der Carbonsäure, alkoh. NH₃ ein Thioamid. Die Einw. primärer und sekundärer Amine führt zu Mono- und Dialkylthioamiden. Das *Methylamid* und *Dimethylamid* der Thionessigsäure, CH₃CS·NHCH₃ und CH₃CS·N(CH₃)₂, sind krystallisiert und bilden mit Alkyljodiden krystallisierte Substanzen. Eine *Oxyluminescenz* (diesen Ausdruck gebraucht Vf., um die spontane langsame Oxydierbarkeit unter Lichtemission zu bezeichnen statt des früher angewendeten Ausdrucks Phosphorescenz) zeigt sich bei Methyl- u. Äthylestern bis zu den Fettsäuren der C₆-Reihe, ferner bei dem Thionbenzoessäuremethylester, dagegen zeigen die C-reichen Fettsäureverb. und die H-reichen hydroaromatischen Verb. keine Oxyluminescenz. Diejenigen Ester, welche im Dunkeln leuchten, rauchen an der Luft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 279—82. [24/7.*])

BLOCH.

R. O. Herzog und P. Slansky, *Zur Kenntnis der optisch-aktiven Modifikationen der Milchsäure*. Vf. prüften die Angabe von JUNGFLISCH (C. r. d. l'Acad. des

sciences 139. 203; C. 1904. II. 641), daß sich die beiden aktiven Modifikationen der Milchsäure in alkal. Lsg. mit verschiedener Geschwindigkeit racemisieren, nach. Sie konnten jedoch keinen Unterschied in dem Verhalten der beiden Antipoden konstatieren. — Die beiden aktiven Modifikationen der Milchsäure wurden durch Spaltung mittels Morphin gewonnen. Das *l*-Morphinlactat krystallisiert leicht aus verd. wss. Lsg., während das Salz der *d*-Säure sl. ist. Die Überführung der freien SS. in die Zinksalze geschah mit Zinkcarbonat. Zinkhydroxyd wurde deshalb nicht angewendet, weil das Zinkhydroxyd bei seiner Fällung aus Zinksulfat so fest H_2SO_4 absorbiert hält, daß diese nicht vollständig auszuwaschen ist. Um nicht mit den kleinen Drehungswinkeln, die die freie Milchsäure und ihre Salze zeigen, arbeiten zu müssen, bewerkstelligte Vf. eine *Drehungssteigerung der Milchsäurelösungen durch Zusatz von molybdänsaurem Ammonium*. Eine Lsg. von 5,07% Milchsäure mit wechselnden Mengen von molybdänsaurem Ammonium versetzt, zeigte folgende Drehungswinkel:

Molybdänsaures Ammonium in %	1	5	10	15	20	25
Drehungswinkel	1,03	5,05	10,01	9,41	8,85	8,6.

Die Abhängigkeit des Drehungswinkels von dem Gehalt an Milchsäure bei einem gleichbleibenden Gehalt von 10% molybdänsaurem Ammonium zeigt folgende Tabelle:

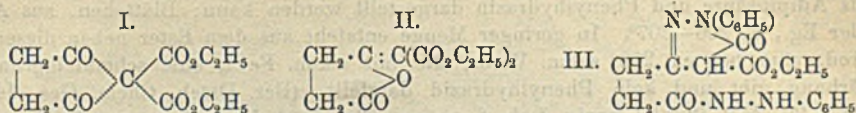
Milchsäure %	1	2	3	4	5,07
Drehungswinkel	1,35	3,05	5,13	7,40	10,01.

Die angegebenen Drehungswinkel wurden alle an *l*-Säure gemessen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 240—46. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) KEMPE.

U. Pralongo, *Über die Citrophosphatlösungen. I. Das homogene Gleichgewicht in wässriger Lösung, untersucht auf kryoskopischem Wege*. Die Gefrierpunktserniedrigungen der folgenden gemischten Lsgg. wurden untersucht: Citronensäure, Citronensäure und Tricalciumphosphat, Citronensäure und Dicalciumphosphat, Citronensäure und Monocalciumphosphat, Diammoniumcitrat, Diammoniumcitrat und Dicalciumphosphat, Diammoniumcitrat und Monocalciumphosphat. In jedem einzelnen Falle wurden verschiedene Konzentrationen der Komponenten angewandt. Definitive Folgerungen sollen erst aus den Verss. gezogen werden, wenn die ergänzenden Leitfähigkeitsbestst. der Lsgg. vorliegen. Doch ist keine Erscheinung beobachtet worden, die sich nicht durch Änderung der elektrolytischen und hydrolytischen Spaltung durch doppelte Umsetzung erklären läßt. Die B. von Komplexen braucht nicht angenommen zu werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 812—18. 3/6. Lab. f. Agrikulturchemie an der Scuola Superiore di Agricoltura. Mailand.) BYK.

Johannes Scheiber, *Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natriumacetessigester*. Succinyl-, Glutaryl- u. Adipinylchlorid verhalten sich gegenüber Natriumacetessigester (2 Mol.) unter Verwendung von reichlichen Mengen Ä. als Verdünnungsmittel ähnlich wie dem Natriummalonester gegenüber (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1318; C. 1909. I. 1700). So entstehen zunächst Prodd. der Formel $[CH_2]_n[CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 C_2 H_5]_2$, während Succinylchlorid noch eine Verb. liefert, welche durch Wechselwirkung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Natriumacetessigester gebildet wird. Ihre Konstitution ist verschieden von der des entsprechenden Malonesterderivats. Letzterem kommt die cyclische Struktur I. zu und nicht die *as.* II., die REUBOLD (Diss. Leipzig 1897) dem Ester gibt. Das aus ihm mit Phenylhydrazin resultierende Reaktionsprod. ist nicht das Monopyrazolon

eines Dihydrzons, sondern ein Phenylhydrazidpyrazolon III., da es neben Alkalilöslichkeit und Eisenchloridreaktion, die beim längeren Stehen oder sofort eintritt, wenn man den Ester vor dem Lösen in A. kurze Zeit auf Schmelztemp. erhitzt, auch die BÜLOWsche Phenylhydrazidprobe positiv zeigt (vgl. auch DISS. P. LUNGWITZ, Leipzig 1910). Im Gegensatz zu diesem Ester liegt in der Acetessigesterverb. eine Substanz mit offener Kette vor.



Succinylacetessigesterydrat (β -Carboxypropionylacetessigester), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; Prismen, aus Ä., F. 82°; unzers. l. in NaOH und Soda; zeigt mit alkoh. FeCl_3 sofortige Rotfärbung; l. in den meisten organ. Solvenzien, ebenso in W.; zerfällt allmählich beim Aufbewahren in Bernsteinsäure, Acetessigester, Essigsäure etc. Gibt mit Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen, folgende Prodd.: *Phenylhydrazinsalz des β -Carboxypropionylacetessigesterbisphenylhydrzons*, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_6$, B. aus 1 Mol. Ester und 3 Mol. Phenylhydrazin in Ä.; weiße, zersetzliche Krystalle, F. 138°; wl. in Ä. und PAe., l. in h. A., Bzl., Aceton unter teilweiser Zers.; spaltet mit NaOH Phenylhydrazin schon in der Kälte ab. — Ein *Pyrazolderivat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, vom F. 143°, für welches zwei leicht zu bildende Formeln in Betracht kommen, entsteht aus 1 Mol. Ester mit 3 Mol. Phenylhydrazin in Eg.; weiße Krystalle, l. in Soda, enthält also die Carboxylgruppe; ist nicht enolisierbar, ist beständig gegen FEHLINGSche Lsg.; liefert die Pyrazolinrk. von KNORR; l. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Eine *Base* $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ oder $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ vom F. 157° entsteht aus 1 Mol. Ester und 2 Mol. Phenylhydrazin in Eg.; weiße Krystalle, aus Eg. oder Bzl. und PAe.; indifferent gegen FEHLINGSche Lsg.; unl. in NaOH, nicht enolisierbar; gibt nicht die Rk. von BÜLOW, wohl aber die von KNORR; gibt ein gelbes Doppelsalz ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, HCl), PtCl_4 , anscheinend ein o-Diazinderivat. — Neben dieser Verb. vom F. 157° entsteht ein alkalilösliches Prod. vom F. 214–215°, das durch Ä. abtrennbar ist und das Dihydrazon der Estersäure darstellen dürfte. — Mit Hydroxylamin liefert der Ester als einziges Reaktionsprod. ein bei 81° schm. *Isoxazol* $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, für das zwei Formeln in Frage kommen; enthält die Carboxylgruppe und reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. — Gibt mit Hydrazin entweder ein bei 188° schm. weißes *Hydrazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, das FEHLINGSche Lsg. reduziert oder eine bei 118° schm. *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die auch durch Umsetzung mit Semicarbazid erhalten wird; besitzt saure Eigenschaften, ist indifferent gegen FEHLINGSche Lsg.; enthält keine enolisierbaren Gruppen, stellt also anscheinend ein Pyrazol mit Carboxyl in der Seitenkette dar, für das 2 Formeln in Frage kommen. — In dem von den Krystallen des beschriebenen Esters abgesaugten Öl dürfte *Succinylädiacetessigester* vorliegen, der wegen seiner geringer Beständigkeit nicht rein erhalten werden konnte; gibt mit konz. H_2SO_4 kornblumenblaue Färbung, die bald nach Grün umschlägt.

Glutarylädiacetessigester, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8 = \text{CH}_2[\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$, B. s. o., hat saure Eigenschaften; l. in Soda; gibt mit FeCl_3 intensive Rk.; wird durch W. und NH_3 zers. Gibt mit Phenylhydrazin vorwiegend *Glutarsäurebisphenylhydrazid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CH}_2[\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$; weiße Blättchen, aus A. oder Eg., F. 217–218°; entsteht auch aus 1 Tl. Glutarsäure und 2 Tln. Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Neben diesem entsteht aus dem Ester noch eine geringe Menge einer bei 113–115° schm. Substanz; diese ist unl. in NaOH, l. in konz. HCl ; gibt die Rk. von KNORR. Beim Arbeiten in Eg.-Lsg. entstehen

ziemliche Mengen Acetylphenylhydrazin, wahrscheinlich infolge Abspaltung von Acetyl aus dem Glutarylderivat. — *Adipinyldiacetessigester*, $C_{18}H_{20}O_6 = [\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5]_2$; gleicht in seinen Eigenschaften durchaus dem Glutarylprod. Mol.-Gew.-Best. in Eg. zeigen eine allmähliche Spaltung durch das Lösungsmittel an. Gibt mit Phenylhydrazin analog dem Glutarylderivat das *Adipinsäurebisphenylhydrazid*, $C_{18}H_{22}O_4N_4 = [\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$, das auch aus Adipinsäure und Phenylhydrazin dargestellt werden kann; Blättchen, aus A. oder Eg., F. 206—207°. In geringer Menge entsteht aus dem Ester neben diesem Prod. eine bei ca. 250° schm. Verb., die mit alkoh. $FeCl_3$ eine schmutziggrüne Färbung gibt und kein Phenylhydrazid darstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2422—29. 23/9. [2/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ. Inst. von E. BECK-MANN.) BUSCH.

W. Denis, *Über die Oxydation von Aminosäuren. II. Alanin und Tyrosin.* (I. vgl. S. 602.) *Alanin* liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlg. NH_3 , CO_2 , Oxalsäure, Essigsäure und Salpetersäure. Bei *Tyrosin* sind die Oxydationsprodd. NH_3 , CO_2 , Oxalsäure, Essigsäure u. Salpetersäure u. Spuren einer S., welche vielleicht p-Oxybenzoesäure ist. Die leichte Aufspaltung des Benzolrings in diesem Fall scheint auf die Zwischenbildung von Chinonverb. unter Abspaltung der Seitenkette hinzuweisen. Die aus diesem Grunde ebenfalls vorgenommene Oxydation von *Hydrochinon* mit alkal. Kaliumpermanganatlg. ergab als Prodd. Oxalsäure, CO_2 und eine S. von ähnlichen Eigenschaften, wie die bei Tyrosin erhaltene, aber keine flüchtige Fettsäure. (Journ. of Biol. Chem. 10. 73—76. August. [19/6.] Physiol. Lab. Tulane Med. School.) BLOCH.

Cyrill Krauz, *Über die Rhodeose-Blausäureadditionsprodukte.* Nachtrag zu Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 482; C. 1910. I. 1131. *Hydrazone und Osazone der α -Rhodeohexose.* Phenylhydrazon, ll. in Methylalkohol, swl. in Aceton. — Phenyl-osazon, ll. in Aceton. — p-Bromphenylosazon, ll. in Aceton. — Osazone der β -Rhodeohexose. Phenylosazon, F. 231° (früher [l. c.] 213°). — p-Bromphenylosazon, F. 220° (früher [l. c.] 200°). Wegen der weiteren Angaben sei auf die obengenannte Veröffentlichung des Vfs. verwiesen. (Vgl. VOTOČEK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 199, und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 819; C. 1911. I. 542 und 1410.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 570—76. Juli.) RÜHLE.

Y. Nagao, *Vergleichende Studien über die Einwirkung von Pankreasdiastase auf Hafer- und Weizenstärke.* Nach S. LANG (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 279; C. 1910. II. 1320) ist die Jodrk. nicht als Grundlage für die Beurteilung quantitativer diastatischer Wrkg. brauchbar; denn die Geschwindigkeit, mit der die mit Jod reagierenden Spaltstücke der Stärke gebildet werden, steht nach seinen Befunden in keinem Verhältnis zur endgültig resultierenden Zuckermenge. Dieser Widerspruch besteht nach den vorliegenden Verss. an Hafer- und Weizenstärke nicht. Über die Bedingungen bei der Ausführung der Verss. mit Pankreasdiastase und der Jodrk. vgl. das Original. Die *Haferstärke* zeigte sich danach rascher abbaubar wie die *Weizenstärke*. Die *Gerstenstärke* steht ihr nahe, während die *Roggenstärke* sich wie die Weizenstärke verhält. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 227—37. 3/8. Straßburg. Univ.-Kinderklinik.) GUGGENHEIM.

Martin Schenck, *Über methylierte Guanidine.* (Vgl. Arch. der Pharm. 248. 376; C. 1910. II. 729.) Die Nomenklatur der nachstehend beschriebenen Verb. folgt dem Vorschlage von WHEELER u. JAMESON. — Versuche zur Darstellung des 3-Methylguanidins. Bei der Oxydation des von KORNDÖRFER beschriebenen

Isokreatinins mittels KMnO_4 entsteht bekanntlich 1-Methylguanidin, woraus Vf. seiner Zeit folgerte, daß dem KORNDÖRFERSCHEN Isokreatinin nicht die Formel $\text{CH}_3\text{N}:$

$\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$, sondern die folgende: $\text{NH}:\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}$ zukommt. Nach den Ergebnissen seiner neueren Unterss. hält es Vf. jedoch nicht für ausgeschlossen, daß bei der Oxydation eine Umlagerung des 3-Methylguanidins in 1-Methylguanidin stattgefunden hat. — Bei der Entschwefelung von *Schwefelharnstoff* mittels frisch bereitetem HgO in alkoh. Lsg. in Ggw. von überschüssigem Methylamin entstehen größere Mengen von 1-Methylguanidin neben etwas Dicyandiamid. Die Einw. von Methylamin auf *Iminokohlensäureester* in alkoh. Lsg. im Rohr bei 100° führt zum 1,2-Dimethylguanidin, die Einw. von Dimethylamin bei $130\text{--}140^\circ$ zum *unsymm. Dimethylharnstoff*; $(\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2)_2\text{HAuCl}_4$, Nadeln, F. 105° unscharf, ll. in W., $(\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, Tafeln, F. 115° unscharf, ll. in W. — Eine Methylierung des Iminokohlensäureesters gelang durch 14-tägige Einw. der berechneten Menge CH_3J auf den Ester in Ggw. überschüssiger gesättigter Pottaschelsg. bei gewöhnlicher Temp., was sich daraus ergab, daß dieses methylierte Prod. beim Erhitzen mit alkoh. Methylaminlsg. im Rohr auf 100° 1,2,3-Trimethylguanidin lieferte. Bei der Einw. von alkoh. Dimethylaminlsg. auf den Methyliminokohlensäureester im Rohr bei $150\text{--}160^\circ$ entstand nicht das erwartete Pentamethylguanidin, sondern in geringer Menge eine Verb., welche ein swl. Au-Salz, hellgelbe Nadelchen, zers. sich unscharf bei $250\text{--}252^\circ$, bildet. Die Einw. von alkoh. NH_3 auf den Methyliminokohlensäureester im Rohr bei 100 , bezw. $130\text{--}140^\circ$ führte nicht zum erwarteten 3-Methylguanidin, sondern zu einem Prod., in welchem vermutlich ein Gemisch von 1-Methylguanidin mit Methylamin vorlag. — *Methyliminodithiokohlensäureester*, $\text{CH}_3\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)_2$, endlich liefert beim Erhitzen mit alkoh. Methylaminlsg. im Rohr auf 100° 1,2,3-Trimethylguanidin und Methylmercaptan, beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf $130\text{--}140^\circ$ 1-Methylguanidin neben Methylmercaptan. Es hat also im letzteren Falle eine Umlagerung des zunächst gebildeten 3-Methylguanidins in das isomere 1-Methylguanidin stattgefunden.

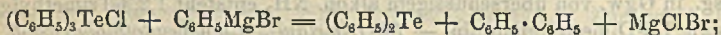
Verss. zur Darstellung von 1,3-Dimethylguanidin, $\text{CH}_3\text{N}:\text{C}(\text{NHCH}_3)_2\cdot\text{NH}_2$. Bei der Einw. von frisch bereitetem HgO auf *symm. Dimethylthioharnstoff* in alkoh. Lsg. in Ggw. von überschüssigem alkoh. NH_3 entsteht 1,2,3-Trimethylguanidin neben wenig 1,2-Dimethylguanidin. — 1,3-Dimethyl-2-äthylpseudothioharnstoff, $\text{CH}_3\text{N}:\text{C}(\text{NHCH}_3)_2\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$, erhalten aus den berechneten Mengen *symm. Dimethylthioharnstoff*s und Jodäthyl in konz. absol.-alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., lieferte, als er in Form seines Hydrojodids, weiße Krystallmasse, F. ca. 100° , mit überschüssigem alkoh. NH_3 im Rohr auf 100° erhitzt wurde, 1,2-Dimethylguanidin. Das gleiche Prod. bildete sich bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf freien 1,2,3-Trimethylpseudothioharnstoff bei Zimmertemp. Es ist also auch hier eine Umlagerung des zunächst gebildeten 1,3-Dimethylguanidins in das 1,2-Isomere anzunehmen.

Darstellung von weiteren methylierten Guanidinen aus Alkylpseudothioharnstoffen. Aus den Jodmethylaten des Thioharnstoffes u. Methylthioharnstoffes entsteht bei der Einw. von alkoh. Methylaminlsg. in Übereinstimmung mit den Angaben von WHEELER u. JAMIESON 1-Methylguanidin, bezw. 1,2-Dimethylguanidin. — Das Jodmethylat des Methylthioharnstoffes, weiße Krystallmasse, F. 135 bis 136° , liefert bei der Einw. von alkoh. Dimethylaminlsg. im Rohr bei 100° 1,1,2-Trimethylguanidin, $\text{NH}:\text{C}(\text{NHCH}_3)_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Au-Salz, kurze Nadeln, F. 153° . Das Pt-Salz ist in W. ll. — Jodmethylat des *symm. Dimethylthioharnstoffes*, F. 210 bis 212° , swl. in absol. A. $\text{CS}(\text{NHCH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AuCl}_3$, Nadeln, F. 122° . $[\text{CS}(\text{NHCH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, breite Nadeln und Tafeln, die sich bei $192\text{--}194^\circ$ zers. — Das Jodmethylat und Jodäthylat des Dimethylthioharnstoffes setzen sich mit absol.-alkoh. Methylaminlsg. bei gewöhnlicher Temp. in Mercaptan und das in A. swl.

Hydrojodid des 1,2,3-Trimethylguanidins um. — Der aus dem Jodmethylat des Dimethylthioharnstoffes durch Kalilauge in Freiheit gesetzte 1,2,3-Trimethylspseudothioharnstoff liefert bei der Einw. von alkoh. Dimethylaminsg. in der Kälte 1,1,2,3-Tetramethylguanidin, $\text{CH}_3\text{N}:\text{C}(\text{NHCH}_3)_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Au-Salz, Nadeln, F. 117°. Das Pt-Salz ist in W. ll. (Arch. der Pharm. 249. 463—80. 26/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

N. Woroschzow, *Neue Synthese von o-Oxyazobenzol*. Vf. gewinnt o-Oxyazobenzol durch Kuppelung von Diazobenzolchlorid mit Acet-p-aminophenol, Abspaltung der Acetylgruppe und Eliminierung der Aminogruppe nach SANDMEYER. p-Acetaminophenol aus 44 g p-Aminophenolchlorhydrat, 25 g Natriumacetat (trocken), 45 g Eg. und 30 g Essigsäureanhydrid bei 135—140° 1½ Stdn. lang; F. 165°. — m-Acetamino-o-oxyazobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, aus 12 g p-Acetaminophenol in 150 ccm 15%ig. Sodalsg. und 140 ccm W. mit Diazobenzolchloridsg. aus 7,5 g Anilin; kleine gelbe Krystalle aus Eg., F. 226°; ll. in h. A. und Eg.; wl. in Bzl., Ä.; Ausbeute 17,5 g. — m-Amino-o-oxyazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, durch Kochen obiger Acetverb. in alkoh. Lsg. mit konz. Salzsäure und Fällen der freien Base mittels Ammoniak; dunkelrote Krystalle, F. 134—135°; ll. in den meisten Solvenzien. — m-Amino-oxyazobenzolchlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$; F. 204—205°. — o-Oxyazobenzol; das aus 8 g m-Amino-o-oxyazobenzolchlorhydrat in 30 ccm Eg. mit 4 g Amylnitrit erhaltene und mit Ä. gefällte Diazoniumsalz wird durch längeres Kochen in alkoh. Lsg. mit Zusatz von Cu_2O zu o-Oxyazobenzol zers.; nach Dest. mit Wasserdampf Krystalle vom F. 82°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 787—91. 15/7. [Mai.] Dresden. Polytechnikum.)
FRÖHLICH.

Charles Lederer, *Darstellung rein aromatischer Telluroniumverbindungen mit gleichen Kohlenwasserstoffresten*. Aromatische Telluroniumverb. werden bei der Einw. von Tellurtetrachlorid auf Organomagnesiumverb. in Ä. in bescheidener Ausbeute erhalten; die zunächst entstehenden Chloride setzen sich mit dem MgBr_2 unter B. der wl. Bromide um. Durch weitere Einw. der GRIGNARDSchen Lsg. auf die Telluroniumverb. bildet sich das entsprechende Tellurid und ein Di-KW-stoff:



nebenbei entstehen manchmal geringe Mengen von Diaryltelluroniumdibromiden. Zers. der GRIGNARDSchen Lsgg. mit HCl ist zu vermeiden, da diese namentlich bei Erwärmung und Luftzutritt mit den Telluriden unter B. von Diaryltelluroniumdichloriden reagiert. Letztere zerfallen mit viel W. unter B. von basischen Chloriden. — Bei der Einw. von Methyl- und Äthylmagnesiumchlorid auf Tellurtetrachlorid konnten keine Telluroniumverb. erhalten werden.

Experimenteller Teil. Aus 30 g Brombenzol, 4,6 g Mg und 0,5 g J in 150 ccm Ä. entstehen mit 10 g TeCl_4 in 100 ccm absol. Ä.: 1,2—2 g Triphenyltelluroniumjodid (aus dem Bromid + Chlorid mit KJ), 2—4 g Diphenyltellurid, 3,5—6 g Diphenyl, 1—2 g reduziertes Tellur, etwas Diphenyltelluroniumdijodid und -dibromid und manchmal etwas Chlorbenzol. Diphenyltellurid ist von Diphenyl auf Grund seiner geringen Flüchtigkeit mit Wasserdampf zu trennen. — Triphenyltelluroniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeJ}$, Nadelchen (aus h. W.), sintert bei schnellem Erhitzen bei 245°, F. 247—249°; unl. in Lg., Bzl. und Ä., wl. in A., sl. in Chlf. — Triphenyltelluroniumbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeBr}$, aus dem Jodid in sd. W. mit AgBr; Nadeln (aus W.), u. Mk. Prismen mit schiefen Endflächen, F. 259—260°. Unl. in Bzl., Ä., Lg., wl. in A., sl. in CH_3OH u. Chlf. — Triphenyltelluroniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeCl}$, aus dem Jodid durch Kochen mit AgCl; Nadeln (aus absol. A.-Ä.), F. 244—245°. Unl. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., sl. in W., A., CH_3OH , Chlf. Verd. wss. Lsgg. geben

Ndd. mit HgCl_2 (ll. in A., l. in h. W.), AuCl_3 (ll. in A., l. in h. W.), SnCl_2 (ll. in A., unl. in h. W.), Pikrinsäure (ll. in A., unl. in h. W.), Kaliumchromat (l. in h. W.), Platinchlorwasserstoffsäure (ll. in A., unl. in h. W.). Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ entstehen *Diphenyltellurid* u. *Diphenyl*. — Die *Tri-p-tolytelluroniumverb.* werden wie die entsprechenden Phenylverb. dargestellt. — *Tri-p-tolytelluroniumjodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{TeJ}$, mkr., sechsseitige Tafeln (aus A.), F. bei raschem Erhitzen $232\text{--}233^\circ$ unter Zers.; fast unl. in W., Bzl. u. Ä., ll. in CH_3OH u. Chlf. — *Tri-p-tolytelluroniumbromid*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeBr}$, Krystalle (aus W. oder A.-Ä.), F. $265\text{--}266^\circ$ unter leichter Zers. Unl. in Bzl. u. Ä., swl. in W., ll. in CH_3OH , A. u. Chlf. — *Tri-p-tolytelluroniumchlorid*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeCl}$, Nadeln oder Prismen (aus absol. A.-Ä.), F. $260\text{--}261^\circ$; ll. in W., verhält sich sonst wie das Bromid. Verd. Lsgg. geben in A. ll., in h. W. l. Ndd. mit HgCl_2 , SnCl_2 , AuCl_3 , ferner Ndd. mit Pikrinsäure (sll. in A.) u. Platinchlorwasserstoffsäure. — *Tri-o-tolytelluroniumjodid*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeJ}$, aus dem in W. ll. Bromid; mkr. vierseitige Säulen (aus W. oder A.-Ä.), F. $195\text{--}196^\circ$, ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2287—92. 23/9. [19/6.] Brüssel. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

W. Borsche, *Über δ -Phenylvalerylketone und δ -Phenylvaleriansäure*. Vf. hat unter Verwendung der von PAAL aufgefundenen Methode der Reduktion mit H_2 + Pd die mehrfach ungesättigten Kondensationsprodd. aus Zimtaldehyd und Ketonen (vgl. LIEBIGS Ann. 375. 145; C. 1910. II. 1055) in die gesättigten Stammkörper übergeführt, und so eine Reihe von Substanzen mit dem Radikal $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, δ -Phenylvalerylketone, erhalten. — *Methyl- δ -phenylbutylketon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, B. aus Cinnamalaceton in wenig k. Methylalkohol beim Schütteln mit wenig in W. aufgeschwemmtem Palladiumkolloid und Wasserstoff; wasserhelles Öl, Kp_{754} $268\text{--}269^\circ$; riecht charakteristisch süßlich; zeigt starkes Lichtbrechungsvermögen. *Oxim* $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$: Kp_{19} $179\text{--}180^\circ$. Bei der BECKMANNschen Umlagerung scheint das Oxim, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Prodd. zu liefern; der Theorie nach könnte sie zu Acetyl- δ -phenylbutylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, oder zu δ -Phenylvaleriansäuremethylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, führen. — *δ -Phenylvaleriansäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, B. aus Methyl- δ -phenylbutylketon mit Br in k. 5%ig. NaOH und Versetzen mit verd. H_2SO_4 nach Zugabe von etwas Bisulfitlsg.; wasserhelle Platten von rhombischem Umriß, aus Lg., F. 61° . *Methylester*: farbloses Öl, Kp_{35} 173° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2594—96. 23/9. [15/8.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

P. H. Wirth, *Untersuchungen über Blausäure-Benzaldehydlösungen in Verbindung mit Kirschlorbeerwasser*. Vf. hat folgende Punkte näher untersucht: 1. Das Gleichgewicht $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COHHCN}$ in wss. Lsg., — 2. den Einfluß der Konzentration und Temp. auf dieses Gleichgewicht, — 3. katalytische Einflüsse (z. B. H^+ - und OH^- -Ion), welche sowohl die schließliche Lage des Gleichgewichts, als auch die Schnelligkeit, womit diese Lage erreicht wird, ändern könnten. Die freie und Gesamtblausäure wurde nach VOLHARD, bezw. DENIGÈS, der Gesamtbenzaldehyd nach DENNER (Pharm. Zentralhalle 28. 527) bestimmt. Der freie Benzaldehyd ließ sich ebenfalls nach dem Verf. von DENNER ermitteln, wenn die Best. bei 0° ausgeführt wurde. Die Ergebnisse seiner Unterss. faßt Vf. wie folgt zusammen.

Die Gleichgewichtsrk. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COHHCN}$ wurde in wss. Lsg. verifiziert. Es ergab sich, daß bei gleicher Konzentration u. Temp. dasselbe Gleichgewicht erreicht wurde, gleichviel, ob man von der Verb. oder von den beiden Komponenten ausgeht. Es ergab sich ferner, daß die Dissoziation des Benzaldehydeyanhydrins bei größerer Verdünnung stärker wurde, dagegen bei

höherer Konzentration der Lsg. wieder zurückging. Die Dissoziation nahm bei gleichbleibender Konzentration mit Erhöhung der Temp. zu, entsprechend der Tatsache, daß das Cyanhydrin eine exotherme Verb. ist. Ferner ergab sich, daß das Vorhandensein verhältnismäßig kleiner Mengen von Alkalien u. SS. großen Einfluß auf die Gleichgewichtsrk. haben, u. zwar in der Weise, daß das OH-Ion die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, von beiden Seiten vergrößert, dagegen das H-Ion die beiden Rkk. sehr stark verzögert.

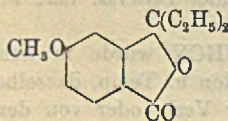
Überdies wird der Gleichgewichtszustand, der schließlich erreicht wird, unter dem Einfluß von Alkali in der Richtung einer stärkeren Spaltung des Cyanhydrins verschoben. Dennoch haben selbst ziemlich hohe Konzentrationen des Alkalis noch keine völlige Spaltung des Cyanhydrins zur Folge. Allerdings machen diese das System so beweglich, daß unter veränderten Umständen der Konzentration oder Temp. sich sofort der neue Gleichgewichtszustand einstellt. Aus einer alkal. Lsg. wird durch AgNO_3 z. B. sofort die gesamte HCN gefällt, weil nach der Fällung von dem anfangs frei vorhandenen Teile des HCN die Dissoziation des Cyanhydrins sofort eintritt. Wenn schließlich nur diejenigen Mengen Alkali, welche bloß die Geschwindigkeit in der Erreichung des Gleichgewichts, nicht aber das Endresultat merklich beeinflussen, vorhanden sind, so wird dieses Resultat erreicht. Dagegen haben etwas größere Konzentrationen von S. zur Folge, daß sie die Gleichgewichtsrk. sehr wenig beweglich machen und Zustände praktisch ganz fixieren können, welche tatsächlich unter den gegebenen Umständen der Konzentration und Temp. keine stabilen Gleichgewichte sind.

Bei der Herst. des Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers durch Dest. geht das aus dem Glucosid gebildete Benzaldehydcyanhydrin nicht als solches, sondern in gespaltenem Zustande über, u. das Destillat besteht anfangs aus einer Lsg. von freier HCN u. Benzaldehyd. Der Gleichgewichtszustand, welcher für den pharmazeutischen Gebrauch in dem Präparat verlangt wird (0,1% Gesamt-HCN, von dem etwa $\frac{3}{4}$ gebunden, $\frac{1}{4}$ frei ist), stellt sich schneller oder langsamer ein, je nachdem das Destillat mehr oder weniger saure Rk. besitzt. — Ein künstliches, konz. Kirschlorbeerwasser ließe sich wie folgt bereiten: Man löst 20 g Benzaldehyd in 250 ccm A., setzt unter Umschütteln 500 ccm 1%ig. HCN-Lsg. hinzu, macht durch Natronlauge Phenolphthalein gegenüber schwach alkal., fügt sofort 50 ccm n. H_2SO_4 allmählich unter Umschütteln hinzu und füllt auf 1000 ccm auf. Durch Mischen von 1 Tl. dieser Lsg. mit 4 Tln. dest. W. erhält man ein künstliches Kirschlorbeerwasser, das ein viel haltbareres und gleichmäßigeres Präparat als dasjenige des Arzneibuchs ist, aber 1% n.-S. enthält.

Pharmakodynamische Unterss. ergaben, daß die Angabe KOBERTS, wonach die Giftigkeit des Benzaldehydcyanhydrins seinem Blausäuregehalt entspricht, richtig ist. — Nachtrag. Die von ROSENTHALER (Arch. der Pharm. 248. 539; C. 1910. II. 1687) zur Best. der HCN neben Benzaldehydcyanhydrin u. der gesamten HCN angegebene Modifikation des ANDREWSchen Verf. ist, da die geringsten Spuren von Alkali das Gleichgewicht sofort herbeiführen, unbrauchbar. (Arch. der Pharm. 249. 382—407. 15/7. und 26/8. Utrecht. Pharm.-chem. Lab. der Reichs-Univ.)

DÜSTERBEHN.

Hugo Bauer, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf 4-Methoxyphthalsäureanhydrid*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41.



503; C. 1908. I. 1183.) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ reagiert mit 4-Methoxyphthalsäureanhydrid unter B. von 4-Methoxydiäthylphthalid, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (s. nebenstehend), farblose Prismen aus verd. A., F. 86—87°, ll. in A., Ä. und Aceton, swl. in Lg., unl. in W., liefert bei der Kalischmelze Anissäure. —

Nitro-4-methoxydiäthylphthalid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}$, aus dem 4-Methoxydiäthylphthalid und

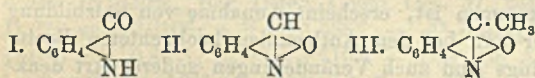
rauchender NH_3 , farblose Nadeln aus A., die höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigen, F. 117° , mäßig l. in A., ll. in Bzl. u. Ä., unl. in W. — Amino-4-methoxydiäthylphthalid, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, durch Reduktion der Nitroverb. mit Eisenpulver in Eg.-Lsg., farblose Blättchen oder Prismen aus verd. A., F. 163° , ll. in A., swl. in W.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. (Arch. der Pharm. 249. 450—53. 26/8. Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Chem. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Hugo Bauer und Ewald Wölz, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Homophthalsäureanhydrid*. (Vgl. vorstehendes Ref.). Homophthalsäureanhydrid reagiert mit den Organomagnesiumverb. träger als das Phthalsäureanhydrid unter B. von Dialkyl-, resp. Diarylhomophthalid. Die Konstitution dieser Phthalide ließ sich noch nicht eindeutig feststellen, da weder die Einw. von schm. KOH, noch diejenige von NH_3 Aufschluß über die Konstitution brachte. — *Dimethylhomophthalid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, farblose Nüdelchen aus h. Ä., F. $94-95^\circ$, sl. in A. und Essigester, etwas weniger in CS_2 , zl. in Ä., wl. in sd. W., fast unl. in k. Sodalsg. und Alkalilauge, ll. in sd. verd. Alkalilauge, l. in konz. H_2SO_4 in der Kälte ohne Färbung, in der Hitze mit stark grüner Fluorescenz. Reagiert nicht mit Hydroxylamin und alkoh. NH_3 . — *Diphenylhomophthalid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$, weiße Krystalle aus A., F. $160-161^\circ$, sintert bei 152° , ll. in Chlf. und Essigester, wl. in Ä. u. k. A., fast unl. in W., kaum l. in sd. wss. Kalilauge, l. in h. alkoh. Kalilauge, l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter bis braunroter Farbe. — *Dibenzylhomophthalid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Krystalle aus A., F. $163-164^\circ$, ll. in h. A. und Bzl., schwerer in k. A. und Ä., wl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. (Arch. der Pharm. 249. 454 bis 458. 26/8.) DÜSTERBEHN.

Johannes Scheiber, *Über die Homologie von Anthranil und Methylantranil*.

Zur Entscheidung der Frage, ob Anthranil (I., bzw. II.) und Methylantranil (III.)

homolog sind oder nicht, hat Vf. die Unters. der ultravioletten Absorption herangezogen. Da



der geringe Einfluß, den Ersatz von H durch CH_3 auf den Charakter der Absorption hat, in vielen Fällen festgestellt worden ist, darf man unbedenklich auch umgekehrt aus der Analogie der Absorptionen einer Wasserstoff- und ihrer Methylverb. auf Konstitutionsgleichheit schließen, um so mehr, als selbst feinere strukturelle Verschiedenheiten den Charakter der Absorption außerordentlich beeinflussen. Absorptionsmessungen mußten ebenfalls Aufklärung über eventuelle Änderungen des Strukturzustandes der Anthranile durch HCl und die Beziehungen zwischen Anthroxansäure und Anthranil geben. — Die Messungen wurden mit einem BUNSEN-KIRCHHOFFSchen Spektroskop ausgeführt, dessen Optik aus Quarz-Flußspatchromaten bestand; die Länge der Spektren war ca. 5 cm; als Lichtquelle diente ein starker Eisenfunke.

Zunächst wurde das Verhalten von Anthranil und Methylantranil in A., Ä. und Hexan festgestellt. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurven (vgl. diese im Original) war kaum zu konstatieren. In dem Absorptionsvermögen von Anthranil u. Methylantranil zeigte sich eine Analogie, die gar keinen anderen Schluß zuläßt, als den, daß beide Stoffe tatsächlich homolog sind. Diese Schlußfolgerung findet ihre Bestätigung auch in dem optischen Verhalten der beiden Anthranile bei Ggw. von HCl. Zunächst konnte festgestellt werden, daß selbst 100 Äquivalente HCl das Absorptionsvermögen alkoholischer Lsgg. nicht beeinflussen. Bei Lsgg. in wässriger HCl zeigt sich dagegen, daß der Charakter der Absorption bei beiden Anthranilen durch die Konzentration der

zur Bereitung der Lsgg. dienenden S. in erheblichem Maße beeinflußt wird. Während in 4,9%ig. S. die Absorptionen beider Stoffe einander sehr ähnlich sind (obwohl beim Methylantranil schon eine kleine Andeutung einer zweiten Bande erkennbar ist), weisen sie in 24,5%ig. S. eine deutliche Verschiedenheit voneinander auf, die in 39%ig. S. wieder aufgehoben ist. Wenn sich hieraus auch ergibt, daß die von HELLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 325; Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 62. 51; C. 1909. II. 2145) betonte Unterschiedlichkeit des Zustandes von Anthranil u. Methylantranil in ca. 24%ig. HCl tatsächlich besteht und in 39%ig. S. auch wieder aufgehoben wird, so ist doch die Meinung, daß die konz. 39%ig. S. Anthranil der Formel I. in solches vom Typus II. umlagere, unzutreffend. Die Verhältnisse liegen vielmehr so, daß gleichartig konstituiertes Anthranil u. Methylantranil durch HCl verschiedener Konzentration zwar qualitativ, aber nicht quantitativ gleichartig beeinflußt werden.

Anthroxansäure absorbiert in A. u. Ä. gleichartig; ihre Absorption zeigt Analogie mit der der beiden Anthranile; die Carboxylgruppe hat die Lage der Anthranilbande lediglich ein wenig nach Rot verschoben und zugleich etwas vertieft, also den von vornherein zu erwartenden bathochromen Einfluß gezeigt (vgl. H. LEY, Farbe und Konstitution, Leipzig 1911, S. 125). Hiernach darf sicher angenommen werden, daß die auf Grund chemischer Feststellungen angenommene Konstitutionsanalogie zwischen Anthroxansäure und Anthranil zu Recht besteht. — Wss. HCl verändert das Absorptionsvermögen der Anthroxansäure kaum, wie die weitgehende Übereinstimmung im Verlauf der für Lsgg. in A., bezw. Ä., 4,9- und 39%ig. HCl gefundenen Absorptionskurven beweist. Hieraus ist ein Einfluß des am Isoxazolkomplex sitzenden Substituenten auf das Verhalten der Ix-Benzisoxazole gegen HCl zu folgern, derart, daß positive Atome oder Gruppen (H, bezw. CH₃) günstig, negative (COOH) hemmend wirken. Da der an sich nur schwach basische Charakter der Anthranile in der Anthroxansäure wohl so gut wie völlig zum Verschwinden gekommen ist, erscheint Annahme von Salzbildung als wahrscheinlichste Ursache der nur bei den Anthranilen beobachteten Beeinflussungen durch die HCl; allerdings sind auch Veränderungen anderer Art denkbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2409—18. 23/9. [26/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. der Univ. Inst. von E. BECKMANN.)

BUSCH.

Gustav Heller, *Zur Kenntnis der o-Nitrophenylglyoxylsäure*. Vf. geht in einer Anmerkung auf vorstehende Verss. von SCHEIBER ein. Der Tatsache, daß die Kurve des *Methylanthroxans* (= Methylantranil) in 24,5%ig. u. 39%ig. wss. HCl mit der des Anthranils in 39%ig. HCl nahezu identisch, und daß die Anthranilkurve in 24,5%ig. HCl erheblich davon verschieden ist, entspricht das gleiche Verhalten von Methylanthroxan und Anthranil in 39%ig. HCl und Nitrit, das verschiedene in 23%ig. HCl. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Homologie von Anthranil und den Verbb. der Anthroxanreihe durch eine Annäherungsformel auszudrücken ist, etwa der Art, wie sie früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 328; C. 1909. II. 2145) angegeben ist. Während früher angenommen wurde, daß Anthranil sich leichter durch HCl beeinflussen lasse als das Methylanthroxan, haben die vorstehenden optischen Verss. das Gegenteil bewiesen. Das Anthranil dürfte deshalb der Hauptsache nach in einem begünstigteren Zustande vorhanden sein als das Methylanthroxan; bei Stoffen mit einer Carbazoxygruppe ist aber der Säureamidtyp der bevorzugtere. Es scheint also nicht unberechtigt zu sein, bei dem Anthranil mit einer Art *Tautomerie* zu rechnen, für welche die sonst bekannten Tautomeriefälle kein völliges Analogon bieten. — Gelegentlich seiner Verss. über Anthranil hat Vf. auch die *o-Nitrophenylglyoxylsäure* in den Kreis der Unters. gezogen.

o-Nitrophenylglyoxylsäure, C₈H₅O₅N (mit Friedrich Frantz und Heinrich

Jürgens), B. aus *o*-Nitromandelsäure in k. wss., alkal. Lsg. mit KMnO_4 ; farblose, schief abgeschnittene Säulen, aus w. W., F. 156—157° (Zers.); ll. in Aceton, Eg., zll. in A., wl. in Essigester, Toluol, Lg., Ä. Während bei der Reduktion mit Zn-Staub und Essigsäure nur wenig *Anthroxansäure* erhalten wurde, führte die Anwendung von Zn-Staub und Ammoniak zu befriedigenden Ausbeuten. — *o*-Nitrophenylglyoxylsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, B. durch mehrstünd. Erhitzen der S. mit alkoh. HCl; aus Bzl. + Lg., F. 43—44,5°, ll. Gibt mit Zinnchlorür und konz. HCl bei Zimmertemp. *Anthroxansäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$; büschelige Nadeln, aus Lg., F. 64—65°; ll. in organ. Solvenzien; wird durch Kochen mit NaOH zur *Anthroxansäure* verseift. — *Anthroxansäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, B. aus dem Ag-Salz der S. mit CH_3J ; farblose Büschel, aus Lg., F. 70°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2418 bis 2421. 23/9. [26/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ. Inst. von E. BECK-MANN.)

BUSCH.

C. N. Riiber, *Δ^3 -Butenylbenzol*. Bei den Verss., das *Δ^3 -Butenylbenzol* darzustellen, wird meist das isomere *Δ^2 -Butenylbenzol* erhalten (vgl. ARONHEIM, LIEBIGS Ann. 171. 225; C. 74. 311). Der von DOEBNER und STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4323; C. 1904. I. 452) als *Δ^3 -Butenylbenzol* angesprochene KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ist als die *Δ^2 -Verb.* aufzufassen. FITTIG und FERRIN (LIEBIGS Ann. 283. 323; C. 95. I. 270) haben durch Kochen von Phenyl- β -bromvaleriansäure mit W. eine sehr geringe Menge einer Verb. erhalten, die sie als *Δ^3 -Butenylbenzol* auffassen. Einen sehr ähnlichen KW-stoff erhielt der Vf. bei der trockenen Dest. von Phenyl- β -oxyvaleriansäure. — Das *Δ^3 -Butenylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, wird erhalten, wenn man Allylbromid und Benzylchlorid in absol. Ä. mit Na behandelt und den KW-stoff im Vakuum abdestilliert. Fl. mit scharfem, an zeriebene Kresseblätter erinnernden Geruch; $K_{p_{10}}$ 64°; $D_{(20)}^4$ vak. 0,8831; $n_D^{20} = 1,5059$. Wird in Aceton mittels KMnO_4 zu Hydrozimtsäure oxydiert. — *Δ^1 -Butenylbenzol* (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2312; C. 1904. II. 214). $K_{p_{10}}$ 77°; $D_{(20)}^4$ vak. 0,9106; $n_D^{20} = 1,5387$. — *Δ^2 -Butenylbenzol* (KLAGES, l. c.). $K_{p_{10}}$ 68°; $D_{(20)}^4$ vak. 0,8831; $n_D^{20} = 1,5101$. — Das von ANDRÉ (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 192; C. 1911. I. 1204) erhaltene *Δ^3 -Butenylbenzol* ist höchstwahrscheinlich kein reines Prod. gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2391—93. 23/9. [24/7.]

SCHMIDT.

Hans Stobbe und Fritz Reuß, *Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 504; C. 1910. I. 1022.) Alle bisherigen Messungen der Leitfähigkeit und Lichtabsorption haben dargetan, daß die Lsgg. der Alloximtsäure (68°) und der beiden Isozimtsäuren (F. 58° u. 42°) gleiche Konstanten haben und demnach als identisch zu betrachten sind. Vf. haben nunmehr auch die Lichtrefraktion der geschm. SS. untersucht, und zwar teils oberhalb des jeweiligen F. jeder einzelnen S., teils auch in möglichst weit unterkühltem Zustande. — Ausgeführt wurden die Messungen in einem mit Heizvorrichtung versehenen PULFRICHSchen Refraktometer, das durch einen Wasserstrom auf bestimmte, konstante Temp. gebracht werden konnte. Man bestimmte den Ablenkungswinkel der einzelnen SS. (Menge: 0,5 g) nur für die rote C-Linie des H-Spektrums; die Ablesung erfolgte erst, wenn die Temp. 4—5 Min. konstant war. Das Arbeiten wurde besonders erschwert durch die große Empfindlichkeit der unterkühlten Schmelzflüsse gegen Erschütterungen und gegen Infektion durch Keime.

Alloximtsäure (F. 68°), gewonnen durch Einw. von H_2 auf Phenylpropioisäure in Ggw. von kolloidalem Pd (PAAL); Krystalle aus PAe. 7 Ablesungen bei Temp. von 71,7—52° ergaben Winkel von 50° 34'—49°. — *Isozimtsäure* (F. 58°), durch Impfung des unterkühlten Schmelzflusses der 68°-Säure mit einem Kryställchen der

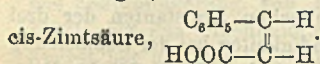
58°-Säure. Messungstemp.: 70,7—55,8°; Winkel: 50° 25'—49° 18'. Spontan erstarrte die Schmelze zur 68°-Säure; wurde sie dagegen bei 30° mit 42°-Säure geimpft, so erstarrte sie zu Krystallen der *Isozimtsäure* (F. 42°); Messungstemp.: 51,1—45,8°; Winkel: 48° 55'—48° 29'. Die Schmelze erstarrte zur 68°-Säure. Messungen der erneut geschm. Substanz ergaben die früher für diese S. gefundenen Werte. — Trägt man die beobachteten Winkel in ein Koordinatensystem ein (Fig. im Original), so erhält man eine Reihe von Punkten, deren Verbindungslinie eine Gerade ist. Die Lichtrefraktion aller 3 SS. sinkt also proportional der Temp., genau wie bei einer einheitlichen chemischen Verb. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine *Allozimtsäure* (F. 68°) untersucht, die Vff. aus einem von LIEBERMANN zur Verfügung gestellten Anilinsalze gewannen; F. 67—68°. Die S. wurde, ohne Überführung in die Isosäuren, bei Temp. von 72,5—22,6° gemessen; Winkel: 50° 45' bis 46° 46'. In das Koordinatensystem übertragen, liefern diese Werte eine Kurve, die zwar nicht genau mit der ersten zusammenfällt, ihr aber parallel läuft (Beimengung in der zuletzt untersuchten S.?). Trotz dieser kleinen Unstimmigkeit folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Schmelzen der Allo- und Isozimtsäuren in einem Temperaturbereich von etwa 50° die gleiche Refraktion haben, also als optisch identisch zu bezeichnen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2735—39. 23/9. [15/8].) JOST.

Hans Stobbe, *Umwandlungen der Allo- und Isozimtsäuren in Schmelzflüsse und in kristalliner Form.* (Mitbearbeitet von Fritz Reuß.) Die bei den Verss. verwendete Allozimtsäure wurde teils bereitet durch Halbreduktion der Phenylpropionsäure mit H₂ und Palladiumsol (PAAL), teils aus einem Anilinsalz (von LIEBERMANN). — Umwandlung der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfen unterkühlter Schmelzflüsse. Sämtliche Proben befanden sich in weiten Capillarröhrchen mit sterilem Watteverschluß; das Schmelzen geschah in einem VICTOR MEYERSchen Ofen bei einer Temp., die den F. der jeweiligen Krystalle nur um wenige Grade überstieg. War eine Schmelze bis auf Zimmertemp. unterkühlt, so wurde sie mit einem Krystall einer der drei SS. geimpft. In allen Fällen wuchs der Impfkristall weiter, und die erstarrte Schmelze hatte stets den F. des Impfkristalles. Mit Rücksicht auf die im vorstehenden Referat mitgeteilten Ergebnisse kommt Vf. zu dem Schluß, daß die optisch identischen Schmelzflüsse der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfung beliebig zu irgend einer der drei Säuren erstarren.

Umwandlungen in kristalliner Form bei Ggw. von Impfkristallen. Für diese Verss. beschickte man weite Schmelzröhrchen mit einer der drei SS. in möglichst gut ausgebildeten Krystallen. Nach 4-monatigem Aufbewahren im Dunkeln (Watteverschluß) war keine Veränderung eingetreten. — Wurde in ein Röhrchen mit glasglänzenden Krystallen der 42°-Säure ein glänzender Krystall der 68°-Säure gegeben, so begann der benachbarte 42°-Säurekrystall von der Berührungsstelle aus trübe zu werden. Die Trübung schreitet in der ganzen Reihe der 42°-Säurekrystalle fort und ist bei Zimmertemp. in etwa 5 Min. vollendet. Nur der 68°-Säurekrystall bleibt klar; der Rohrinhalt zeigt den F. 68°. Bei 30° erfolgt die Umwandlung schneller. — Berührt man 42°-Säurekrystalle mit einem solchen von F. 58°, so findet in gleicher Weise unter Trübung die Umwandlung in 58°-Säure statt. Durch Krystalle vom F. 68° wird letztere in 68°-Säure übergeführt. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Verss. erzielte man stets das gleiche Resultat. Liegt die zu infizierende S. in Pulverform vor, so vollzieht sich der Übergang in die höher schm. Form langsamer. — Diese Impferscheinungen wurden auch unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet (SCHAUM). Man schmolz 42°-Säure auf dem Objektträger und bedeckte mit einem Deckgläschen. Die so gebildete

dünne, krystalline Schicht 42°-Säure wurde an dem einen Rande mit 58°, an anderen mit 68°-Säure geimpft. Jede der Impfsäuren wächst langsam fort. Bei ihrer Begegnung sind sie zunächst indifferent gegeneinander; erst beim Erwärmen um wenige Grade wächst die 68°-Säure weiter in die 58°-Säure hinein und zehrt sie vollständig auf. — Die Umwandlungswärme beim Übergang von Iso-(42°)-säure in Allo-(68°)-säure erhöht die Temp. des Rohrinhaltes (1 g) bis auf 55–60°.

Umwandlungen in krystalliner Form ohne Impfung. In Ggw. von Impfkrystallen wird die Umwandlung durch Temperatursteigerung beschleunigt. Sind solche nicht vorhanden, so wird 42°- u. 58°-Säure weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temp. umgewandelt. Dagegen sind tiefe Temp. sehr wirksam. Bei –80° (Ä.-CO₂-Gemisch) wird 42°-Säure (in zugeschm. Röhrchen) schon in 5 Min., 58°- in 3 Stdn. in S. vom F. 68° übergeführt. 68°-Säure zeigte keine Veränderung. — Für die Verss. bei –180° wurden möglichst große Krystalle aller drei SS. in aseptische Röhrchen eingeschmolzen und in fl. Luft getaucht. 42°-Säure war hierbei fast momentan in 68°-Säure verwandelt, 58°-Säure in 10 Min.; 68°-Säure blieb nach 8-stünd. Kühlung unverändert. Nach der Kühlung erscheinen die veränderten Krystalle milchig getrübt. — Diese überraschenden Beobachtungen sind schwer zu deuten. Die irreversiblen Zustandsänderungen sind mit einer großen positiven Wärmetönung verbunden. Es wäre denkbar, daß hier die starke Wärmeentziehung, die dadurch bedingte Volumverminderung der Krystalle u. die Vermehrung ihres Innendruckes die äußerlich erkennbaren Änderungen des Krystallgefüges hervorgerufen. Gestützt wird eine solche Auffassung durch einige beiläufige Beobachtungen anderer Forscher, die mit des Vfs. Kühlverss. gut übereinstimmen. Stets wird die labilste 42°-Säure, und zwar schneller als die 58°-Säure, in die stabile Allosäure verwandelt. Die beiden labilen SS. erscheinen hiernach nur als metastabile Formen einer einzigen, allen drei Individuen gemeinsamen, chemischen Verb., der trimorphen



Vielleicht ist jedoch die beobachtete große Wärmetönung letzten Endes doch auf intramolekulare Vorgänge zurückzuführen. Man würde es allerdings hier mit chemischen Rkk. (Isomerisationen) zu tun haben, die, entgegen aller Erfahrung, durch Erniedrigung der Temp. eine ganz enorme Beschleunigung erfahren. — Man wird in diesem Falle so lange das Vorliegen von Trimorphie annehmen müssen, bis die molekulare Verschiedenheit der drei SS. unzweideutig nachgewiesen ist. Geschieht dies aber, so wären die durch Temperaturerniedrigung beschleunigten chemischen Rkk. ganz besonders zu untersuchen. Ähnliche Vorgänge sind nur in geringer Zahl bekannt (die vier Monochloressigsäuren; Umwandlung des weißen Zinns in das graue).

Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkrystallen. Erhitzungsdauer u. -temperatur der Schmelze scheinen hier nicht ausschlaggebend zu sein, wohl aber die Menge der verwendeten S. Aus den Schmelzen aller drei SS. krystallisiert bei Temp. von 0 bis –14° in der Hauptsache die labilste 42°-Säure aus; nur ausnahmsweise, bei Anwendung größerer Mengen 68°-Säure, wird auch die stabilste Gattung gewonnen. Daß die 68°-Säure nur erhalten wird, wenn von 68°-Säure ausgegangen wurde, ist bei der optischen Identität der drei Schmelzen auffallend. Vff. haben sich daher eingehend mit den Schmelzflüssen der drei SS. beschäftigt, und zwar unter vollkommenem Ausschluß von Impfkeimen und unter möglicher Modifizierung der Erstarrungsbedingungen. — Erstarrungspunkte der Schmelzflüsse der beiden Isozimsäuren (F. 42 u. 58°). Es wurden einige mg jeder S. in Schmelzröhrchen vom Durchmesser 2–3 mm eingeschm. und im Thermostaten erhitzt. Bei Unter-

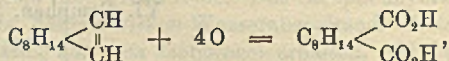
kühlung bis 0° erstarren die Schmelzen manchmal plötzlich, bisweilen aber auch, trotz heftigster Erschütterungen, erst nach Stunden oder Tagen. In jedem Falle erhielt man die 42°-Säure. — Im Eiskochsalzgemisch erstarren die Schmelzen durchschnittlich schneller als bei 0° und darüber. Das Erstarrungsprod. ist meist 42°-Säure, zuweilen aber auch 58°-Säure. Schon beim Krystallisieren erkennt man, welche S. erscheinen wird; die Krystalle der 58°-Säure wachsen schnell und sind undurchsichtig; die durchsichtigen Blättchen der 42°-Säure krystallisieren langsamer. — Beim Unterkühlen im Ä. CO_2 -Gemisch und in fl. Luft bildet sich stets eine glasige, amorphe M., die erst bei steigender Temp. (meist plötzlich) krystallisiert. Hierbei entstand stets 58°-Säure. — Bringt man die in einem Röhrchen befindlichen 42°-Säurekrystalle nur teilweise zum Schm. und kühlt im Ä. CO_2 -Gemisch, so erstarrt die Schmelze schon im Kühlfäß u. schm. bei 68°. Man hat es demnach unter Einhaltung verschiedener Erstarrungsbedingungen in der Hand, die beiden labilen Isosäuren durch Schm. und Wiedererstarren ohne jede Impfung ineinander zu verwandeln, wobei es gleichgültig ist, von welcher S. man ausgeht. — Erstarrungsprodd. des Schmelzflusses der Allosäure (F. 68°). Die Verss. wurden wie bei den Isosäuren ausgeführt. Unterkühlt man auf Zimmertemp. oder 0°, so entsteht teils 42°- teils 68°-Säure. Bei Unterkühlung im Eiskochsalzgemisch, in Ä. CO_2 -Mischung u. in fl. Luft trat außer der 42°- u. 58°-Säure ausnahmsweise die 68°-Säure auf. Demnach nimmt die 68°-Säure gegenüber 42°- und 58°-Säure eine Sonderstellung ein; die Verschiedenheit scheint zuweilen auch in den Schmelzflüssen erhalten zu bleiben. Es kann also vielleicht die Vorgeschichte der Schmelzen der drei SS. doch von Einfluß auf die Erstarrungsprodd. sein. Das heißt aber nichts anderes, als daß die Schmelzflüsse selbst nicht unter allen Umständen und zu allen Zeiten (vgl. vorstehendes Ref.) gleich zu sein brauchen, und daß ihre bisher ermittelte Identität, insbesondere die optische, in Wirklichkeit nicht immer vorhanden ist. Vermutlich sind die optischen Konstanten der drei SS. so sehr angenähert oder die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei der Schmelzung zuweilen so groß, daß man mit Hilfe der bisher angewandten Methode der Best. der Lichtrefraktion keine Differenzen zu konstatieren vermag. — Auf Grund dieser Beobachtungen muß man annehmen, daß zwei chemisch verschiedene isomere SS. vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (F. 68°) und die dimorphe Isozimtsäure (58 u. 42°). In dieser Weise scheint sich der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäurefrage am besten charakterisieren zu lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2739—54. 23/9. [15/8.])

JOST.

C. N. Riiber, *Die Oxydation der Allocinnamalessigsäure*. Nach DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2374; C. 90. II. 443) wird die stabile Cinnamalessigsäure bei der Oxydation mit KMnO_4 in Benzoesäure und Traubensäure gespalten. Da die *Cinnamalessigsäure* und die entsprechende, zuerst von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1441; C. 95. II. 224) beschriebene *Allosäure* zwei Doppelbindungen enthalten, deren jede die Ursache einer Äthylenisomere sein kann, so hat der Vf. durch die Oxydation der Allosäure festzustellen versucht, ob die Doppelbindung 1—2 die zwischen den beiden SS. bestehende Isomerie bewirkt. Bei vorsichtiger Oxydation mittels KMnO_4 wird die *Allocinnamalessigsäure* in Benzoesäure u. Mesoweinsäure gespalten. Da nun die Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure gibt, die Maleinsäure aber Mesoweinsäure, so ergibt sich aus obigem Oxydationsvers., daß zwischen der Cinnamalessigsäure und der entsprechenden Allosäure eine ähnliche Isomerie besteht, wie zwischen Fumar- und Maleinsäure, und daß die Doppelbindung 1—2 die Isomerie der beiden Cinnamalessigsäuren bewirkt. Daß die Doppelbindung 3—4 bei dem Isomerieunterschied mitwirkt, ist unwahrscheinlich, da sowohl die Cinnamalessigsäure, wie die Allocinnamalessigsäure durch

Dest. mit Cholin dasselbe stabile Phenylbutadien geben, und weil die Cinnamalmononsäure mit Chinolin neben Allocinnamalessigsäure denselben stabilen KW-stoff liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2389—91. 23/9. [24/7.]) SCHMIDT.

Ossian Aschan, *Über das Camphenhydrochlorid und das Camphenhydrat. Zweite Abhandlung über die Konstitution des Camphens.* Wie in der ersten Abhandlung (LIEBIGS Ann. 375. 336; C. 1910. II. 1535) hervorgehoben, entsteht die Camphen-säure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, bei der Einw. verd. $KMnO_4$ -Lsg. auf Camphen bei gewöhnlicher Temp., also unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Kohlenstoffkette nicht herbeizuführen pflegen. Für die B. wäre folgendes Schema aufzustellen:

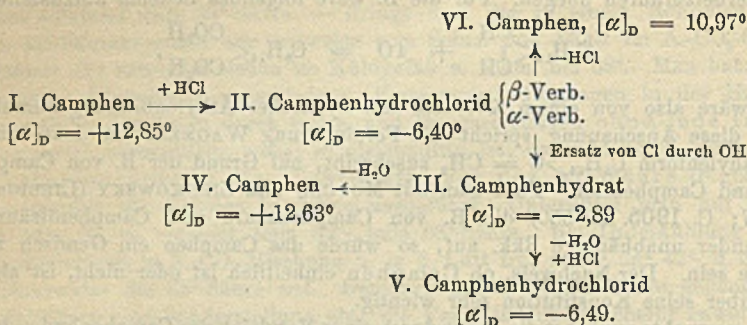


die S. wäre also von einem KW-stoff mit cyclischer Äthylenbindung herzuleiten. Gegen diese Anschauung spricht die Formulierung WAGNERS der dem Camphen die Methylenform $C_8H_{14} > C = CH_2$ zuschreibt, auf Grund der B. von Camphenil-säure und Camphenilon. Faßt man mit MOYCHO und ZIENKOWSKY (LIEBIGS Ann. 340. 17; C. 1905. II. 550) die B. von Camphensäure und Camphenilsäure als voneinander unabhängige Rkk. auf, so würde das Camphen ein Gemisch zweier Terpene sein. Der Nachweis, ob Camphen einheitlich ist oder nicht, ist also für Frage über seine Konstitution sehr wichtig.

Vf. versuchte zunächst die Frage durch einen Vergleich des Camphenhydrochlorids mit dem Haloidäther des Borneols u. Isoborneols, zu lösen, jedoch ein sicherer Nachweis, ob sie einheitlich sind, ist auf diesem Wege nicht möglich. Zur Umwandlung der drei, vom Camphen sich herleitenden Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, mußte geschritten werden u. zwar mittels Agenzien, bei denen Umlagerungen möglichst ausgeschlossen waren. Die Schlußfolgerung von HESSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1127; C. 1906. I. 1423), daß das Pinenchlorhydrat das gleiche Kohlenstoffskelett wie Camphenchlorhydrat hat und daß beide strukturidentisch aber stereomer sind, erscheint trotz der Resultate HESSES deshalb nicht ganz einwandfrei, weil der eine Körper sehr leicht und der andere nur sehr schwer HCl abspaltet. Durch Einw. von 2%ig. KOH oder Kalkmilch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1092; C. 1908. I. 1692) erhielt Vf. das Camphenhydrat. Die B. dieses Alkohols scheint gegen die Auffassung, daß das Camphenhydrochlorid den Haloidäther des Isoborneols darstellt, zu sprechen, denn in diesem Falle hätte Isoborneol entstehen müssen.

Bei den Unterss. der Haloidäther des Borneols und Isoborneols sind dieselben in nicht umkrystallisiertem Zustande benutzt worden, während das Pinenhydrochlorid in gereinigtem Zustande angewendet ist. Das Chlorid aus Borneol vom F. nicht unter 158° geht mit Alkalien der oben genannten Art in das Camphenhydrat über unter gleichzeitiger B. äußerst geringer Mengen Camphen. Aus dem Chlorid aus Isoborneol entsteht, neben sehr wenig Camphenhydrat, Camphen. Camphenhydrochlorid nimmt eine Mittelstellung zwischen beiden ein. Demnach besteht das rohe Camphenhydrochlorid aus einem Gemenge zweier Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, von denen die eine α -Camphenhydrochlorid genannte Form gegen verd. KOH beständig ist, während die andere β -Camphenhydrochlorid genannte Form in $HCl +$ Camphen zerfällt (vgl. dazu auch A. HESSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1136; C. 1906. I. 1423). Die beiden α - und β -Chloride zeigen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit den Charakter tertiärer Terpenchloride und können aus dem Grunde keine direkten Abkömmlinge der beiden stereoisomeren sekundären Alkohole, des Borneols und Isoborneols, sein. Ob die beiden Chloride strukturidentisch und stereomer sind, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Zur Erklärung ihrer Existenz genügt schon Stereoisomerie.

Daß die beiden Camphenhydrochloride sich nicht aus verschiedenen Camphenen herleiten, zeigen die folgenden optischen Bestst. Vom Terecamphen (I.) ausgehend wurde das Hydrochlorid (II.) dargestellt und dieses mit 2%ig. KOH bei 60—80° behandelt, wobei der größte Teil, das α -Hydrochlorid, in Camphenhydrat (III.) übergeht, aus dem durch Kochen mit Eisessig das zugehörige Camphen (IV.) gewonnen ist. Durch Einw. von HCl auf das Camphenhydrat, wurde das Hydrochlorid zurückgewonnen, dessen Drehung mit der des ursprünglichen Hydrochlorids völlig übereinstimmte. Ein kleiner Teil, das β -Hydrochlorid, wird durch KOH direkt in Camphen und HCl gespalten:

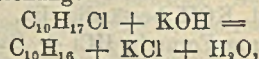


Da keine Änderung der Drehung eintritt, so ergibt sich, daß die Verwandlung des Camphens in das Hydrochlorid sowie in das Camphenhydrat und vice versa ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette stattfindet. Da auch das Camphen (VI.) in seiner Drehung ziemlich mit der des Ausgangsmaterials übereinstimmt, so scheint auch hierin ein Argument für die Auffassung vorzuliegen, daß das ursprüngliche Camphen, abgesehen von Verunreinigungen, einheitlich gewesen ist.

Durch Umkrystallisation aus PAe. läßt sich nur die α -Komponente reinigen. F. in racemischer Form 150—151°; F. der aktiven Form 157—158°. Gemische von α - und β -Modifikation schmelzen zwischen 118 und 140°. Anilin greift die β -Verb. leichter als die α -Verb. an. Die rohen Chloride von Borneol und Isoborneol enthalten noch einen dritten beständigeren Anteil; der von KOH und Anilin erst bei höheren Temp. angegriffen wird.

Zum Nachweis und zugleich zur quantitativen Schätzung der Komponenten

des Chloridgemisches, wird dasselbe mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH auf 50° erwärmt und von Zeit zu Zeit Proben herausgenommen, die mit $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ zurücktitriert werden; wobei der Verbrauch an KOH, gemäß der Gleichung:



bestimmt wird. Das beistehende Diagramm (Fig. 36), worin A das Chlorid aus Isoborneol, B das Camphenhydrochlorid u. C das Chlorid aus Borneol darstellt,

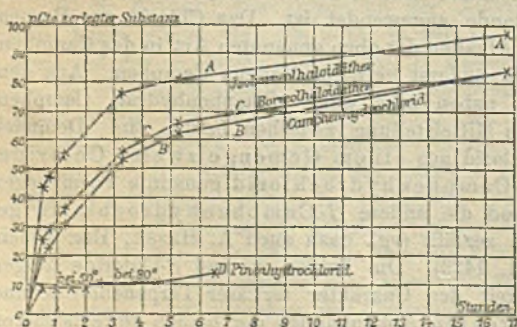


Fig. 36.

zeigt das Verhalten der Körper gegen KOH. D zeigt das Verhalten von gereinigtem

Pinenhydrochlorid bei 50 und 80°. Der Haloidäther des Isoborneols hat etwa 60 bis 70% β -Verb., α -Hydrochlorid wird allmählich zersetzt. Ähnliches gilt für *B* und *C*. Nach 30 Stunden sind von *B* erst 91,5% und von *C* 89,7% verseift, was auf die Anwesenheit eines dritten Chlorids deutet. Aus Pinenhydrochlorid ist bei 130–150° in 12–20 Stdn. — neben etwas Camphen und einem ungesättigten Alkohol — Camphenhydrat in etwa 40% Ausbeute erhalten, daneben etwas Borneol (Isoborneol?). Pinenhydrochlorid scheint über die Umlagerung in Camphenhydrochlorid Camphen zu bilden. Die Umwandlungstemperatur der Chloride liegt bei 130°. Die Umlagerungsmöglichkeit des Campherskeletts in das Camphenskelett u. vice versa spielt demnach eine große Rolle. Das Camphenhydrat hat den Charakter eines tertiären Alkohols, Säuren wirken Wasserabspaltend. Beim Acetylieren bildet sich, neben wenig Acetat, aus dem Isoborneol erhalten, viel Camphen.

Experimenteller Teil. I. Camphenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$. 500 g Camphen (erhalten durch Entchlorung des Hydrochlorids vom rektifizierten amerikanischen Terpentingöl) werden in 200 ccm Ä. mit HCl gesättigt. Das rohe Hydrochlorid zeigt den F. 137–140°, aus HCl-haltigem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 142–143°. 500 g Hydrochlorid werden in 40 g Bzl. gelöst und 12 Stdn. bei 60° mit einer Lsg. von 160 g KOH in 6 l W. und dann nach Zusatz von 80 g KOH in 200 ccm W. weitere 12 Stdn. bei 80–90° gut durchgeführt. Neben Camphen werden bei der fraktionierten Dest. Gemische von Camphen mit Camphenhydrat und reines Camphenhydrat, $C_{10}H_{17}\cdot OH$, erhalten. F. des reinen Alkohols 149°, E. 149–150°, Kp. 206–207,5°. Bei Anwendung von aktivem Ausgangsmaterial erhält man einen aktiven Alkohol. Camphen zeigte $[\alpha]_D = +12,85^\circ$, Camphenhydrochlorid $[\alpha]_D = -6,40^\circ$, Camphenhydrat $[\alpha]_D = -2,89^\circ$. Um das Camphenhydrat ganz rein zu erhalten, empfiehlt es sich, nach der Dest. eine Sublimation vorzunehmen. In A. und Holzgeist ist der Alkohol ll., mit etwas W. versetzt, fällt er, im Gegensatz zu Borneol und Isoborneol, zunächst ölig aus.

Durch das Verhalten gegen HNO_3 (D. 1,4) läßt sich das Camphenhydrat von den genannten Isomeren unterscheiden. 1. Camphenhydrat (0,1 g Substanz + 2 ccm S.) gibt zunächst milchige Trübung, durch Kochen erhält man eine orangefarbene Färbung, die auch beim Verdünnen mit W. und Neutralisieren bestehen bleibt. — 2. Borneol (nat. l.-B.). Die Lsg. bleibt klar, es tritt eine Gelbfärbung auf, die durch Verdünnen mit W. u. Neutralisation verschwindet. Camphergeruch tritt auf. — 3. Isoborneol (synthet.) gibt eine gelbe Farbe. — 4. Camphen gibt eine rotgelbe Färbung. Durch Kochen mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Eg. erhält man zu $\frac{7}{8}$ Camphen u. $\frac{1}{8}$ Isobornylacetat. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man Camphen u. sehr wenig Isobornylacetat. Das erhaltene Camphen hatte Kp. 159–161° und F. 44–45°. $[\alpha]_D^{20} = +12,63^\circ$, also dem Ausgangsmaterial gleich. J. HELLE fand für dies gereinigte Camphen D_{20}^{50} 0,8531, $n_D^{50} = 1,45952$, Mol.-Refr. 43,62, ber. 43,53.

Beim Behandeln von Camphenhydrat, in der gleichen Menge Bzl. gelöst, mit HCl entsteht Camphenhydrochlorid, welches nach dem Umkrystallisieren aus HCl-haltigem Methylalkohol in Form sechseitiger Blätter, bezw. Sternchen vom F. 151 bis 153,5° und $[\alpha]_D = -6,495^\circ$ erhalten wird. Durch Einw. von 80 g Eg., 4 g H_2SO_4 (konz.) und $\frac{1}{2}$ ccm W. auf 30 g Camphenhydrat bei 3-stdg. Erwärmen auf 60–70° erhält man in guter Ausbeute Isobornylacetat von 43% Estergehalt, aus dem Isoborneol vom F. 211–212° (im geschlossenen Rohr) erhalten wurde.

Camphen aus sibirischem Fichtennadelöl vom Kp. 159–159,5°, F. 47–48°, D_{20}^{50} 0,8548, $[\alpha]_D^{50} = -89,29^\circ$, $n_D = 1,45952$, Mol.-Refr. 43,54, ber. 43,53, gibt über das Camphenhydrochlorid und -hydrat Camphen von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials zurück.

II. Das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Borneol. Das Chlorid wird nach WAL-

LACH mittels PCl_5 dargestellt und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus HCl -haltigem Methylalkohol die Form sechseckiger Blättchen und hat F. 157—158°. Das Chlorid wurde wie unter I. behandelt, jedoch erst nach $\frac{1}{2}$ -jährigem Stehen verarbeitet, es war dadurch bereits Camphen vom F. 51—52° entstanden. Ein noch chlorhaltiges Prod. wurde neben Camphen nachgewiesen. Hydrochlorid aus l-Borneol ergab bei der Verseifung (cf. I.) neben wenig Camphen Camphenhydrat und ein schwerer verseifbares Chlorprod. Das zweite Chlorhydrat wird durch Behandeln mit Anilin in Camphen umgewandelt. $[\alpha]_D = -74,43^\circ$, Kp. 158—161°, F. 47—48°.

III. Das Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ aus dem Isoborneol. Das Hydrochlorid wird wie unter II. angegeben aus Isoborneol dargestellt. Durch Verseifung (cf. I.) erhält man in der Hauptsache Camphen neben Camphenhydrat und einem nicht verseifbaren Chlorid. Angewandtes Isoborneol: F. 201—203,5°, E. 203°, $[\alpha]_D = -1,68^\circ$; Chlorid: F. 153—154°, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$; Camphen: Kp. 159—160°, F. 50—51°, $[\alpha]_D = -0,45^\circ$.

IV. Pinenhydrochlorid. Angewandtes Material F. 126° aus A., $[\alpha]_D = +6,65^\circ$. Das Pinenhydrochlorid wird durch Kochen mit starker alkoh. KOH , Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren aus PAe. und dann aus A. gereinigt. 200 g des Chlorids werden mit 200 g A., 30 g Bzl. und einer aus 200 g CaO in 1600 ccm W. bereiteten Kalkmilch zunächst 8 Stdn. bei 135° u. dann 15 Stdn. bei 150° kräftig geschüttelt. Das mit Wasserdampf gereinigte Produkt ist chlorfrei. Neben Camphen wird Camphenhydrat vom F. 149—150° und $[\alpha]_D = -3,24^\circ$ erhalten, mit anderem Camphenhydrat gemischt, tritt keine Erniedrigung des F. ein. Camphenhydrat wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. Kaliumacetat in Camphen verwandelt, daneben entsteht wenig Bornyl- oder Isobornylacetat. Durch Behandeln mit Eg. u. H_2SO_4 erhält man aus Camphenhydrat Isobornylacetat von 86,6% Estergehalt u. daraus Isoborneol. Aus stark drehendem Pinenhydrochlorid ($[\alpha]_D = +28,88^\circ$ u. F. 128—130°, E. 127,5°) wird ein Camphenhydrat vom F. 149 bis 150° erhalten, das $[\alpha]_D = -21,79$ hat. Durch Zers. mit Eg. wird aus dem Camphenhydrat ein Camphen vom Kp. 159—160°, F. 44—45° und $[\alpha]_D = +85,68^\circ$ erhalten.

Es bleibt wohl kein Zweifel darüber, daß der aus dem Pinenhydrochlorid erhaltene tertiäre Terpenalkohol mit dem aus Camphenhydrochlorid entstehenden Camphenhydrat identisch ist. (LIEBIGS Ann. 383. 1—38. 1/8. [26/5.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.) STEINHORST.

Ossian Aschan, *Über die Einheitlichkeit der Camphene verschiedenen Ursprungs. Dritte Abhandlung über die Konstitution des Camphens.* (Mitbearbeitet von T. Ohnkainen.) In der Einleitung stellt Vf. die Literatur und die Anschauungen über die Camphene verschiedener Herkunft zusammen. I. Das Material. 1. Technisches Camphen durch Entchlorung von Pinenhydrochlorid aus amerikanischem Terpenöl und nachherige Dest. erhalten. Kp. 159,5—160°; F. 41—42°; $[\alpha]_D = +10,7$. 2. Camphen aus Isoborneol. Technisches Isoborneol wird vielfach aus Lg. umkrystallisiert, F. 206—207°. Das Chlorid wird nach WALLACH mittels PCl_5 dargestellt. Kp. 158—159°; F. 49—51°; $[\alpha]_D = \pm 0$. 3. Camphen aus l-Borneol. Chlorid wie für Probe 2 dargestellt. Kp. 158,5—159,5°; F. 49,5—50,5°; $[\alpha]_D = -63,7$. 4. Camphen (KAHLBAUM). Die Probe hatte bei der Unters. von HARRIES und PALMÉN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1432; C. 1910. II. 79) gedient. Kp. 158 bis 159°; F. 48—49°; $[\alpha]_D = \pm 0$. 5. Camphen aus sibirischem Fichtennadelöl (Frakt. 155—160°). Mittels 55% ig. H_2SO_4 wird das Pinen der Fraktion zerstört. Kp. 159—160°; F. 38—39°; $[\alpha]_D = \pm 0$. 6. Camphen (durch Umkrystallisation der Probe) aus Methylalkohol gewonnen. Kp. 159,5—160°; F. 46—67°; $[\alpha]_D = +9,37$.

7. Camphen aus Pinenhydrochlorid. Das Chlorid war aus stark rechtsdrehendem, griechischem Terpentinöl dargestellt worden. Kp. 158—159°; F. 43—44°; $[\alpha]_D = +59,27^\circ$.

II. Die Methode der Oxydation und die Scheidung der Produkte. Zur Oxydation gelangen je 25 g jeder Probe nach dem LIEBIGS Ann. 375. 350; C. 1910. II. 1537 beschriebenen Verf. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodd. geht folgendermaßen vor sich. Das MnO_2 wird abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert, es geht unverändertes Camphen über, neben Camphenilon (A). Letzteres wird durch Erhitzen bis auf 170° vom Camphen befreit. Die Filtrate werden abgestumpft und eingengt, die Fl. mit 400 ccm Äther extrahiert, der hygroskopische Rückstand (B) enthält das Camphenglykol. Durch Hinzugabe von Soda erhält man aus dem Filtrat das camphenilsaure Na (C). Durch weiteres Einengen der alkal. Lsg. erhält man das Natriumsalz (D) einer anscheinend einbasischen S. vom F. 138°. Durch Ansäuern erhält man aus dem Filtrat das Hauptprod. der Oxydation, die Camphensäure (E). Durch Extraktion mit Ä. werden die ll. Oxydationsprodd. aus dem sauren Filtrat gewonnen (F). Die Camphenilsäure wird folgendermaßen gewonnen: das rohe Na-Salz wird fein mit W. aufgeschlämmt u. im Scheidetrichter vorsichtig mit verd. H_2SO_4 versetzt und mit Ä. extrahiert. Der Rückstand des Ä.-Extraktes wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur

Nr.	100 g angewandter Substanz gaben:	$[\alpha]_D$ des Ausgangsmaterials	(A) Camphenilon in g	(B) Camphenglykol in g	F. °	(C) Camphenilsäure in g	F. °
1.	Techn. Camphen .	+11,37°	1,20	8,0	193	5,8	186
2.	Camphen aus Isoborneol	—	1,68	6,7	193—194	5,6	176—178
3.	Camphen aus l-Borneol	—63,70°	1,60	6,6	192	6,8	185—186
4.	Camphen KAHLBAUM	—	Spuren	10,4	193—194	5,4	183—185
5.	Camphen aus sib. Fichtennadelöl .	—	2,60	5,4	185—190	6,3	186
6.	Techn. Camphen umkrystallisiert .	+9,37°	1,40	8,4	186—187	6,8	186
7.	Camphen a. griech. Terpentinöl . . .	+59,27°	Spuren	10,4	180—185	6,9	über 180

Nr.	100 g angewandter Substanz gaben:	$[\alpha]_D$ der Camphenilsäure	Schwerlös. Na-Salz (D) in g	(E) Camphenilsäure in %	F. °	$[\alpha]_D$	(F) Übrige wasserlös. SS. in g
1.	Techn. Camphen .	-1,74°	1,4	64,0	134—135	+0,29°	5,0
2.	Camphen aus Isoborneol	0	0	65,0	134,5—135,5	0	6,5
3.	Camphen aus l-Borneol	-3,46°	0	71,6	131,5—132,5	-0,59°	4,6
4.	Camphen KAHLBAUM	-0,99°	0	70,4	135—136	0	6,8
5.	Camphen aus sib. Fichtennadelöl .	0	1,2	81,7	136	0	9,1
6.	Techn. Camphen umkrystallisiert .	-1,25°	0,3	64,2	134,5—135,5	+0,12°	5,7
7.	Camphen a. griech. Terpentinöl . . .	+3,76°	Spuren	81,1	135,5—138	+0,58°	6,5

Reinigung wird die S. in W. gelöst u. mit wenig Methylalkohol versetzt, die Verunreinigungen bleiben in Form von Öltropfen ungelöst. F. und $[\alpha]_D$ sind aus der Tabelle zu ersehen. Das als Camphenglykol bezeichnete Gemisch besteht aus den gesamten Neutralkörpern und enthält außer etwa 50% eines in Ä.-Lg. II. Anteils mindestens zwei Glykole. Für das gewöhnliche Camphenglykol wurde der F. 200° bestätigt. Die Ausbeute an Oxydationsprodd., die FF. u. $[\alpha]_D$ sind in obenstehender Tabelle zusammengestellt.

Sämtliche untersuchten Camphene, die alle zurzeit bekannten Modifikationen des Terpens repräsentieren, geben bei der Oxydation solche Quantitäten Camphenil-, bezw. Camphensäure, die in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen; alle geben sie wenig Camphenilsäure neben viel Camphensäure. Zu der einfachsten Erklärung für das gleichartige Verhalten bei der Oxydation gelangt man durch die Annahme, daß das Camphen — natürlich abgesehen von optischer Isomerie — tatsächlich einheitlich ist. Den relativen Mengen von Camphenil- und Camphensäure ist Aufmerksamkeit zuzuwenden. Die Mengen verhalten sich fast wie 1:10.

Diejenigen Prodd. der Oxydation, die von einem semicyclisch gebauten Camphen hergeleitet werden können, treten ihrer Menge nach stark zurück gegen diejenige der Camphensäure, die von einem Camphen mit der Äthylenbindung im Kern hergeleitet werden muß. Die B. der Camphenilsäure, des Camphenilons u. des Camphenglykols kann, falls denselben eine aus der Methylenform des Camphens hergeleitete Konstitution tatsächlich zukommt, leichter durch Umlagerung aus der Methylenform hergeleitet werden, als im Gegenteil die B. der Camphensäure aus der Methylenform. Im ersten Falle handelt es sich um den ganz allgemeinen Übergang eines Sechsrings in einen Fünfring, im letzten Falle dagegen um die äußerst schwierig durchführbare Erweiterung des Fünfringes zum Sechsring. Vf. gelangt zu dem Schluß, daß das Camphen ein äthylenisches Gebilde, mit der Doppelbindung im Ringe, darstellt, bezw. tricyclisch gebaut ist, etwa mit einem Trimethylenring, der sich unter Erzeugung eines derartigen äthylenischen Gebildes sehr leicht öffnet. (LIEBIGS Ann. 383. 39—51. 1/8. [26/5.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.) STEINHORST.

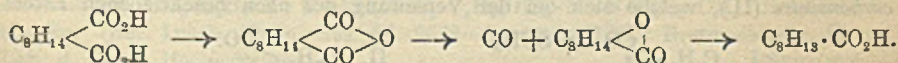
Ossian Aschan, *Über die stereomeren Camphensäuren. Vierte Abhandlung über die Konstitution des Camphens.* (Mitbearbeitet von S. E. Siintola.) Vf. stellt in der Einleitung die Angaben über die Camphensäuren und ihre Umlagerungsmöglichkeiten zusammen. Die Resultate der Inaug.-Diss. von ERICH GROSSE (Göttingen 1910) hat Vf. nachgeprüft, weil GROSSE ein Anhydrid der l-Camphensäure beschreibt, während verschiedene Autoren übereinstimmend bekunden, daß die d,l-Säure kein Anhydrid bildet. Umlagerung der cis-Camphensäure mit Eisessigsalzsäure. Als Rohmaterial fand die durch Oxydation von technischem Camphen vom F. 42° und Kp. 159,5—160° (LIEBIGS Ann. 375. 350; C. 1910. II. 1535) erhaltene gewöhnliche aus heißer 8%ig. Essigsäure umkrystallisierte Camphensäure vom F. 135,5—136,5° Verwendung. Je 8 g S. werden mit der vierfachen Menge einer Mischung gleicher Teile Eg. und konz. HCl (38%) 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Durch Lösen in Soda und Ausäthern, sowie nachheriges Ansäuern wurde ein Säuregemisch vom F. 103—116° erhalten. Zur Trennung der cis- und trans-Form wird nach GROSSE in A. (abs.) gelöst und mit einer 10%ig. Natriumalkoholatlg. versetzt. Es entsteht eine Fällung (I.). Durch Ä. wird eine kleine Menge eines zweiten Salzes (II.) ausgeschieden. Durch Lösen von I. und II. in W. und Zusatz von HCl wird aus I. eine S. vom F. 110—119° und aus II. eine solche vom F. 115—118° erhalten. Säure I. wurde beim Umkrystallisieren in Form undeutlicher Körner erhalten. Säure II. enthielt noch etwas von S. I. Durch Umkrystallisation aus einer heißen, wässrigen etwas Eg. enthaltenden Lsg. wird zunächst S. I. erhalten. Nach der Entfernung derselben fällt

S. II. in Form feiner Nadeln aus die nach mehrfachem Umkrystallisieren F. 122 bis 123° zeigen. Durch Mischen mit einer früher erhaltenen S. tritt keine Erniedrigung des F. ein. Säure I. u. II. gemischt ergeben einen F. von 115 bis 120°. trans-Camphensäure, $C_{10}H_{16}O$, (racemisch). Diese S. stellt die d,l-trans-Form dar. 0,319 g lösen sich bei 19,5° in 100 g W. Diamid, $C_8H_{14}(CO \cdot NH_2)_2$, spitze, rhomboedrische Krystalle vom F. 231—232° (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eg.). Für das Amid der cis-Säure fanden MOYCHO und ZIENKOWSKI (LIEBIGS Ann. 340. 48; C. 1905. II. 550), F. 222° u. der Vf. 225°. Gemische von Diamid der cis- und trans-Form schmolzen bei 215°. Dianilid, $C_8H_{14}(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. F. der Prismen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eg. u. wenig W. 165°. Für das Dianilid der cis-Säure fanden MOYCHO u. ZIENKOWSKY 210° und der Vf. 212°. Ein Gemisch der Dianilide schmolz bei 160—200°.

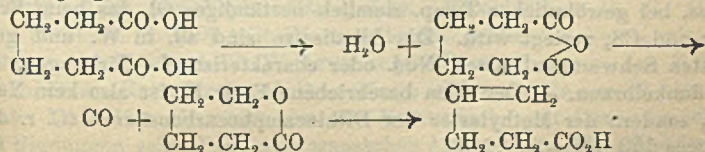
Identifizierung der Säure I. mit der ursprünglichen Camphensäure. Durch mehrfaches Umkrystallisieren zunächst aus W. dann aus 18%ig. Essigsäure wurden große, rhombische Krystalle vom F. 134—134,5° erhalten. Ein geringer analytisch nicht bestimmbarer Chlorgehalt wurde mit Natriumamalgam entfernt, u. jetzt zeigte die S. einen endgültigen F. von 134,5—135,5°. Eine Mischprobe mit der ursprünglichen cis-Säure ergab den F. 135—136°. Es hat sich bei der Behandlung mit HCl eine partielle Umlagerung in die trans-Form ergeben. Reduktion der cis- α -Bromcamphensäure mit Zink und Eisessigsalzsäure. Bei der Reduktion der α -bromierten SS. findet eine sterische Umlagerung der cis- in die trans-Form und umgekehrt statt. Dieser Befund und die Rückbildung der gewöhnlichen, bei der Bromierung ursprünglich angewandten cis-Camphensäure liefert einen neuen Beweis für die früher aufgestellte Konstitution der Camphensäure (LIEBIGS Ann. 375. 349; C. 1910. II. 1536). Dadurch ist nämlich einwandfrei festgestellt, daß die B. der α -Bromcamphensäure ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette stattfindet. Reine α -Bromcamphensäure vom F. 190° gibt bei der Reduktion mit Zinkwolle in Eisessigsalzsäure fast gleiche Menge von cis- und trans-Camphensäure. Erstere zeigt den F. 134—135°. Letztere schmolz bei 122 bis 123,5°. Die FF. der bis jetzt bekannten Camphensäuren sind folgende:

cis-d,l-Camphensäure . . . 135,5—136,5°	cis-l-Camphensäure . . . 143,5—144,5°
cis-d-Camphensäure . . . 143,5—144,5°	trans-l-Camphensäure (neu) 122—123°

Destillation der gewöhnlichen cis-Camphensäure bei vermindertem Druck. 25 g gewöhnliche cis-Camphensäure wurden bei 5 mm destilliert. Auf dem zu Anfang der Abhandlung beschriebenen Wege wurden die beiden SS. I. und II. erhalten. Letztere schmolz bei 121,5—122,5°. Also auch bei der Dest. im Vakuum findet eine teilweise sterische Umlagerung der cis- in die trans-Form statt. Destillation der cis-Camphensäure bei gewöhnlichem Druck. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck findet größtenteils Zers. statt. Unter anderen Prodd. bildet sich eine ölige S. $C_9H_{14}O_2$, deren Bildung Vf. durch folgende Formilierung veranschaulicht:



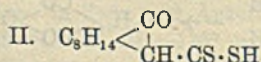
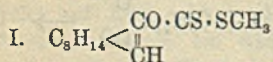
Es ist dies ein der Umwandlung der Adipinsäure in eine ungesättigte Säure ähnlicher Vorgang:



Über diese Umwandlungsprodd. der Adipinsäure und ihrer Homologen wird der Vf. demnächst eingehender berichten. 50 g Camphensäure werden in einem 150 ccm fassenden Kolben mit in die S. gesenktem Thermometer im CO₂-Strome etwa 2 Stdn. destilliert. Zunächst gehen W. und ein leicht fl. Öl über, zwischen 340 u. 350° gehen 43 g Destillat über, das etwas brenzlich riecht. Das mit Wasserdampf rektifizierte Öl wird im Vakuum bei 6 mm fraktioniert. Fraktion 1. —85°, 1 g, 2. 85—116°, 1/2 g, 3. 116—126°, 2 g fl., 4. 126—135°, 16 g fl., 5. 135—150°, 2 g halbfl. Fraktion 2. gibt mit Semicarbazid keine Rk. Fraktion 3. und 4. löst sich größtenteils in Soda und reagiert momentan mit KMnO₄. Nochmalige Dest. der Fraktion 4. ergibt bei einer zweiten Vakuumdest. bei 6 mm folgende Fraktionen: I. 126—129° einige Tropfen, II. 129—132,5° 2 1/2 g, III. 132,5—133,5° 6 g, IV. 133,5 bis 140° 4 g. Die Hauptfraktion III. ist ungesättigt. Sie bildet ein schwerlös. Ammoniumsalz, das in viereckigen Blättern krystallisiert. Das II. Ba-Salz scheidet sich in deutlich rosettenförmigen Drusen aus. Das Ca-Salz ist schwerlös. Die Fraktionen III. u. IV. wurden gemeinsam in Soda gelöst u. von den unl. Bestandteilen getrennt. Die Analyse ergab die Zus. C₉H₁₄O₂. Bei der Oxydation mit HNO₃ wurden krystallisierte SS. erhalten. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil ergab nach dem Reinigen eine Säure C₁₆H₁₄O₃ vom F. 134°. Von der cis-Camphensäure unterschieden sich die Krystalle durch den lebhaften Glanz und die rosettenförmigen Drusen. Die S. bildet ein schwer l. Ca-Salz, II. Ba-Salz und ein in Lauge schwer l. Na-Salz. Mittels Semicarbazid wird kein einheitliches Prod. erhalten. Es wird ein N-haltiger Körper gebildet, der bei 123—128° schmilzt und ein Gemisch mit der ursprünglichen S. zu sein scheint. Über weitere Verss. wird später berichtet. (LIEBIGS Ann. 383. 52—63. 1/8. [26/5.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

STEINHORST.

L. Tschugajew und G. Pigulewski, *Über die Dithiocamphocarbonsäure*. Die Existenz von Xanthogenaten, welche Derivate der Enolformen von Ketonen oder Aldehyden sind, ist bisher nicht angezeigt worden. Um solche herzustellen, haben die Vff. versucht, zu Xanthogenderivaten, besonders Estern, des Camphers zu gelangen. Sie ließen auf *Natriumcampher* (dargestellt aus Campher in Toluol mit Natriumamid) sogleich unter Kühlung überschüssigen CS₂ einwirken u. behandelten das gelbe Reaktionsprod. mit Dimethylsulfat. Nach Durchstreichen von Wasserdampf und Rektifikation resultierte eine dunkelgelbe Fl. von der Zus. C₁₂H₁₈OS₂ eines wirklichen Xanthogenesters (I); der Ester hat Kp.₇₆₀ 179°; D.₂₀ 1,1204 u. ist stark rechtsdrehend [α]_D +313,91; [α]_D +424,58; [α]_B +594,48; [α]_F +780,88. Auffallend war die Beständigkeit dieses vermeintlichen Xanthogenesters. Er sd. fast ohne Zers. unter Atmosphärendruck gegen 300° und wird von alkoh. NH₃ bei der Temp. der umgebenden Luft kaum angegriffen. Mit alkoh. KOH erhitzt, lieferte er Camphocarbonsäure. Die Einw. von CS₂ auf Na-Campher verläuft also vollkommen analog derjenigen von CO₂ auf Campher; es bildet sich *Dithiocamphocarbonsäure* (II.), welche sich bei der Verseifung des oben beschriebenen Esters



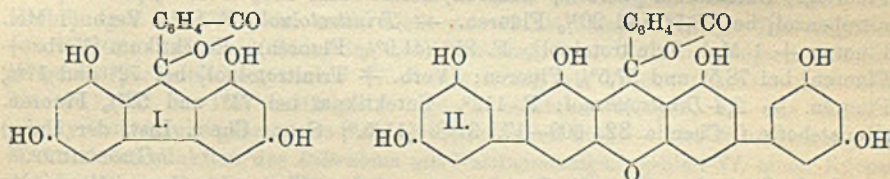
mit KOH und Ansäuern mit H₂SO₄ in freiem Zustand isolieren läßt. Sie bildet ein gelbes, bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständiges Öl, das beim Erhitzen in Campher und CS₂ zerlegt wird. Die Alkalisalze sind sl. in W. und geben mit den meisten Schwermetallsalzen Ndd. oder charakteristische Färbungen. Das Cu-Salz ist dunkelbraun. — Der oben beschriebene Ester II. ist also kein Xanthogenester (I.), sondern der Methylester der Dithiocamphocarbonsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 388—90. [7/8.*])

BLOCH.

Richard Meyer und Karl Meyer, *Die Phthaleine des 3,5,3',5'-Biresorcins*.

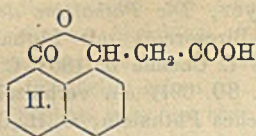
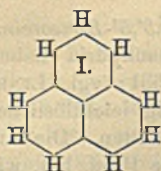
Bei der Kondensation des 3,5,3',5'-Biresorcins mit Phthalsäureanhydrid haben BENEDIKT und JULIUS (Monatshefte f. Chemie 5. 180; C. 84. 531; vgl. LINK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1652; C. 80. 691) ein verhältnismäßig leichtlösliches Phthalein, $C_{20}H_{12}O_6$, und ein unlösliches Phthalein, $C_{22}H_{20}O_6$, erhalten. Die Vff. bestätigen die Angaben der genannten Autoren. Das leichtlösliche Prod. hat, wie sich aus der Darst. und Analyse des Acetats, des Benzoats, des Methyl- u. Äthyläthers ergibt, 4 Hydroxylgruppen; ihm ist die Formel I. zuzuschreiben. Das unl. Phthalein hat die Formel II., was durch die Darst. und Analyse seines Benzoats und Äthyläthers bestätigt wird.

3,5,3',5'-Biresorcinn. Bei dem Vers., den F. in der üblichen Weise zu bestimmen, tritt stets Zers. ein. Schm. auf Woodscher Legierung glatt bei 310°. Bei der Identitätsrk. von HERZIG und ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 11. 421; C. 90. II. 872) mittels H_2SO_4 und Acetanhydrid ist ein Überschub des letzteren Reagens zu vermeiden. — *Lösliches Phthalein* (I.). Aus 10 Tln. Biresorcinn, 6,8 Tln. Phthalsäureanhydrid und 20 Tln. konz. H_2SO_4 bei 120°. Fast farblose Nadeln aus W.; l. in Alkalien mit blauer Farbe; färbt sich am Licht dunkel; ist gegen Säuredämpfe empfindlich. — *Acetat*, $C_{20}H_{16}O_8(C_2H_3O)_4$. Aus dem Phthalein, Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 . Rhombenförmige Krystalle aus Essigsäure, F. 237—238°; ll. in Eg. — *Benzoat*, $C_{20}H_{16}O_8(C_7H_5O)_4$. Mittels Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Prismatische Nadeln aus Eg., F. 180—181°. — *Methyläther*, $C_{20}H_{18}O_8(CH_3)_4$. Aus dem Phthalein in NaOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln aus Eg.; zwl. in Eg. — *Äthyläther*, $C_{20}H_{20}O_8(C_2H_5)_4$. Mittels Äthylsulfat analog dem Methyläther oder mittels CH_3J in A. unter Zusatz von etwas Na. Nadeln und Blättchen aus A., F. 223°. — Das Phthalein gibt mit Br in Eg. ein in Nadeln krystallisierendes Prod., dessen Analysen annähernd auf ein Tribromphthalein stimmen.



Unlösliches Phthalein (II.). Aus 1,5 g Phthalsäureanhydrid, 4,4 g Biresorcinn u. 10 g konz. H_2SO_4 bei 120°. Krystalle aus Aceton + W., besitzt keinen F. — *Benzoat*, $C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$. Mittels Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Blätter aus Chlf. und Ä., F. 245—250°. — *Äthyläther*, $C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$. Mittels Äthylsulfat in alkal. Lsg. Nadeln aus Chlf. + Ä., F. 234—236°. — *Bisbenzolzobiresorcinn*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Aus Biresorcinn in sodaalkal. Lsg. mittels Benzoldiazoniumsalzlg. Rotbraune, stahlblau glänzende Nadeln aus Eg. — *Bis-p-toluolzobiresorcinn*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Rote Nadeln aus Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2678—84. 23/9. [17/7.] Braunschweig. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Pauly, *Über peri-Naphthalidessigsäure*. Veranlaßt durch die Mitteilung von SACHS u. BRIGL (S. 610) teilt Vf. unvollendet gebliebene Verss. mit, die vor ca. 10 Jahren von ihm und W. WALTER angestellt wurden, um den KW-stoff I. zu gewinnen, dessen Kenntnis für die Benzolfrage wichtig ist, da nur die ARMSTRONG-BAEYERsche Zentralformel, nicht aber die KEKULÉsche mit ihren doppelten und einfachen Bindungen seine Existenz voraussehen läßt. — *peri-Naphthalidessigsäure*,



$C_{14}H_{10}O_4$ (II), B. aus Naphthalid-dimethylketon in 5%ig. NaOH mit einer eiskalten Hypobromitlösung (aus 20 g Br, 18 g KOH, 70 g W. u. 70 g Eis) nach dem Entfernen des Bromoforms u. Vernichten des unveränderten Br mit SO_2 beim Ansäuern mit HCl; blätterige, sternförmig gruppierte Nadeln, aus A. + W., F. 168,5° in einem auf 140° vorgewärmten Bad, 158° ohne Vorwärmen; zl. in k. W.; in Sodalg. erst beim Erwärmen l. $C_{14}H_8O_4$ -Ag: u. Mk. unl. Blättchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2785—86. 23/9. [25/7.])

BUSCH.

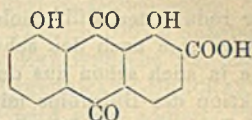
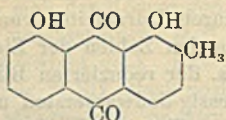
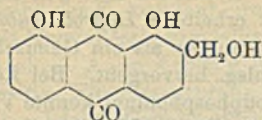
R. Kremann, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 5. Mitteilung: Fluoren und Polynitrobenzole. (Nach Verss. von DISCHENDORFER, FRANKOVIC, HAUSER, HÖNEL, SCHOUZL, VALENTA.) (Forts. von Monatshefte f. Chemie 31. 843; C. 1910. II. 1606.) Fluoren (F. 112,5°) gibt nach den Ergebnissen der thermischen Analyse mit keinem der drei isomeren Dinitrobenzole Additionsverb., ebensowenig mit 1,2,4-Dinitrotoluol, 2,4-Dinitrophenol, dagegen mit Trinitrophenol, Trinitrotoluol und Trinitrobenzol. — *o*-Dinitrobenzol: F. 115°. Eutektikum mit Fluoren bei 77° und 53% Fluoren. — *m*-Dinitrobenzol: F. 89°. Eutektikum bei 54° und 42% Fluoren. — *p*-Dinitrobenzol: F. 172°. Eutektikum bei 90° und 72% Fluoren. — 1,2,4-Dinitrotoluol: F. 68°. Eutektikum bei 44° und 38% Fluoren. — Pikrinsäure: F. 122°. Verb. [1 Mol. Fluoren + 1 Mol. Pikrinsäure], F. 84° (41,9% Fluoren). Eutektikum [Verb. + Fluoren] bei 80,5° u. 55,5% Fluoren; [Verb. + Pikrinsäure] bei 80° und 34% Fluoren. — 1,3,5-Trinitrobenzol: F. 121°. Verb. [2 Mol. Fluoren + 3 Mol. Trinitrobenzol], F. 105° (34,3% Fluoren). Eutektikum [Verb. + Fluoren] bei 86° und 64% Fluoren; [Verb. + Trinitrobenzol] bei 93,5° und 20% Fluoren. — Trinitrotoluol: F. 82°. Verb. [1 Mol. Fluoren + 1 Mol. Trinitrotoluol], F. 85° (41,9% Fluoren). Eutektikum [Verb. + Fluoren] bei 78,5° und 57,5% Fluoren; [Verb. + Trinitrotoluol] bei 72° und 17% Fluoren. — 2,4-Dinitrophenol: F. 112°. Eutektikum bei 74° und 52% Fluoren. (Monatshefte f. Chemie 32. 609—17. 31/8. [11/5.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.)

GROSCHUFF.

O. A. Oesterle, Über die Beziehungen zwischen Chrysophansäure, Aloeemodin und Rhein. (Vgl. Arch. der Pharm. 241. 604; C. 1904. I. 168 u. FISCHER, FALCO und GROSS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 211; C. 1911. I. 1135.) Da sowohl das Aloeemodin, als auch die Chrysophansäure bei der Oxydation Rhein liefern, so mußte, wenn von den 3 OH-Gruppen des Aloeemodins eine sich in der Seitenkette befindet, es möglich sein, durch Umwandlung der CH_2OH -Gruppe in CH_3 das Aloeemodin in Chrysophansäure überzuführen. Es ist nun dem Vf. in der Tat gelungen, durch Reduktion des Aloeemodins mittels HJ in Ggw. von rotem P und Oxydation des Prod. durch CO_2 -freie Luft in alkal. Lsg. Chrysophansäure vom F. 196° zu erhalten. — Durch diese Beziehungen zwischen dem Aloeemodin, der Chrysophansäure u. dem Rhein ist die Frage, ob dem Aloeemodin α - oder β -Methylanthracen zugrunde liegt, endgültig zugunsten des β -Methylanthracens entschieden. Der KW-stoff vom F. 208—209°, welchen Vf. früher bei der Dest. des Aloeemodins mit Zinkstaub erhalten hat, dürfte vielleicht durch Abspaltung der Seitenkette entstandenes Anthracen gewesen sein.

Nachdem durch FROBENIUS und HEPP nachgewiesen worden ist, daß das 1,6-Dioxyanthrachinon mit Chrysazin nicht identisch ist, muß dieses das 1,8-Dioxyanthrachinon sein. Da aber Aloeemodin in Chrysazin überführbar ist, so müssen die kernständigen OH-Gruppen des Aloeemodins, der Chrysophansäure und des

Rheins ebenfalls in der 1,8-Stellung sich befinden. — Die Frage, welche der beiden β -Stellungen von der Seitenkette in den 3 Verbb. besetzt ist, beantwortet Vf. dahin, daß sie einer OH-Gruppe benachbart ist, da von den beiden OH-Gruppen des Rheins nur eine mit Chloressigester reagiert, beide also, obgleich sie sich in α -Stellung befinden, nicht ganz gleichartig sein können. Es würden sich also für das Aloe-



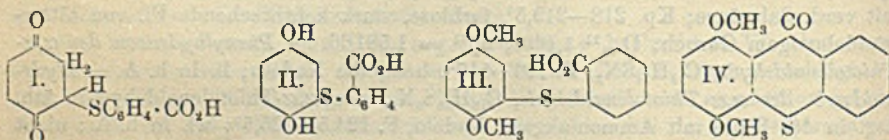
emodin, die Chrysophansäure u. das Rhein die 3 obigen Formelbilder ergeben. — Vermutlich wird auch das mit Frangulaemodin identische Emodin des Rhabarbers mit der Chrysophansäure in Beziehung zu bringen sein. Es gewinnt diejenige Formel dieses Emodins an Wahrscheinlichkeit, in welcher die beiden α -Hydroxyle sich in 1,8-Stellung befinden. (Arch. der Pharm. 249. 445—49. 26/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Fischer, *Zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. I. Mitteilung. Eine Klärung der Probleme des Ikterus und der Urobilinurie, sowie auch der Pathologie der Gallensteinkrankheit dürfte erst dann möglich sein, wenn die Chemie der Gallenfarbstoffe geklärt ist. Aus diesem Grunde hat sich Vf. auf Veranlassung von MÜLLER mit der Unters. über die Natur der Gallenfarbstoffe beschäftigt. Er stellte zunächst das NENCKISCHE sogenannte *Urobilin aus Hämopyrrol* dar und konnte feststellen, daß es andere Eigenschaften besitzt, wie das des Urins. Es ist nicht in Bicarbonat l. und durch Bakterien nicht zur Leukobase reduzierbar. Das Urobilinogen des Urins ist auch nicht mit Wasserdampf flüchtig. Die Angaben von NENCKI, daß durch Reduktion von Blutfarbstoff mit Natriumamalgam urobilinartige Körper entstehen, konnte Vf. ebenso wenig wie PILOTY (LIEBIGS Ann. 377. 314; C. 1911. I. 152) bestätigen; dagegen entstehen Körper, die das Hämatorporphyrinspektrum geben, also nicht urobilinähnlich sind. — Bei Wiederholung der MALY'schen Reduktion des *Bilirubins* mit Natriumamalgam erhielt Vf. einen Körper mit den Eigenschaften des Urobilins, der sich aber bei der Elementaranalyse im Kohlenstoffgehalt vom Urobilin unterschied. Hiernach mußte man schließen, daß das *Hydrobilirubin* von MALY etwas durchaus anderes sei, als das *Urobilin* und *Sterkobilin* der Kliniker. Zur Klärung dieser Frage suchte Vf. einmal unter Verbesserung des von MALY und anderen eingeschlagenen Weges durch Reduktion des Bilirubins zu einem einheitlichen, wenn möglich krystallisierenden Körper zu gelangen, sodann aber größere Mengen Sterkobilin aus dem Stuhl des Menschen darzustellen.

Zunächst stellte Vf. Bilirubin aus Rindergallensteinen dar u. reduzierte es mit Natriumamalgam unter Luftabschluß bis zur Entfärbung der Bilirubinlösung (in 1—2 Stdn.). Aus dieser Lsg., in welcher sich beim Luftdurchleiten das MALY'sche Hydrobilirubin bildet, suchte Vf. die Muttersubstanz des Hydrobilirubins zu gewinnen. Durch Extraktion der Lsg. mit Chlf. gelang es ihm, einen krystallisierenden Körper $C_{16}H_{20}O_3N_2$ zu gewinnen, für den er dem Namen *Hemibirubin* vorschlägt, da er in einer Ausbeute von 46% erhalten wurde. Beim oxydativen Abbau gibt der Körper dieselben Prodd. wie die PILOTY'sche Phonopyrrolcarbon-säure. Durch Einw. von salpetriger S. wurde das Oxim der KÜSTER'schen Hämatin-säure erhalten, bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd Hämaminsäure. Es könnte danach das Hemibirubin das Anhydrid eine S. von nebenstehender Konstitution

Ausbeute eine mit der eben beschriebenen vielleicht isomere Verb. $C_5H_5O_2N_2(OC_2H_5)$, möglicherweise aber auch ein Bispyrazolon der Formel $C_{11}H_{16}O_6N_4$, Krystalle (aus W.), F. 125—130°, bei 50—60° bereits stark erweichend, gewonnen; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. Bei einfachem 2-stdg. Kochen der methylalkoh. Lsgg. von 2 Mol. Hydrazinhydrat und 1 Mol. der Pyronverb. wurde schließlich ein Körper $C_{11}H_{16}O_4N_4$, F. (undeutlich) 142—145° erhalten, den Vf. für ein Prod., bestehend aus den beiden Pyrazolonen $C_7H_{10}O_3N_2 + C_4H_6ON_2$ ansehen. Für diese Auffassung spricht, daß kryoskop. ein Mol.-Gew. 148 gefunden wurde, das dem für ein Gemisch mit 63,43% $C_7H_{10}O_3N_2$ u. 36,57% $C_4H_6ON_2$ berechneten (144) entsprechen würde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 55—60. 16/7.) RORN-Cöthen.

Hans Thacher Clarke und Samuel Smiles, *Synthese von Thioxanthonderivaten*. III. Teil: 1,4-Dioxythioxanthon. (II.: MARSDEN, SMILES, S. 1036.) Die Vf. beschreiben eine neue Methode der Synthese von Thioxanthonderivaten, welche hauptsächlich für die Bildung von Dioxyderivaten geeignet ist. Der Prozeß der B. von 1,4-Dioxythioxanthon verläuft vielleicht in zwei Stufen, deren erste in der Vereinigung von Thiophenolcarbonsäure (o-Thiolbenzoesäure) mit einem Chinon zu einem Dihydroderivat I. besteht (vgl. auch Badische Anilin- u. Sodafabrik, DRP. 175070; C. 1906. II. 1466). Da aber die erhaltene Substanz sich wie eine Verb. mit Hydroxylstruktur verhält, so sehen die Vf. sie eher als ein Chinolderivat II. an. Sie gibt ein Dimethylderivat, welchem Formel III. mit der Methoxygruppe zukommen muß, denn diese Verb. läßt sich in 1,4-Dimethoxythioxanthon (IV.) überführen. Das damit verwandte 1,4-Dioxythioxanthon ist tieforange und liefert mit Alkalien carminrote Salze, ist aber nur von geringem Wert als Farbstoff; die Alkalisalze oxydieren sich sehr leicht. Diese neue synthetische Methode dürfte von allgemeiner Anwendbarkeit sein.



Experimenteller Teil. 2'-Carboxy-2,5-dioxydiphenylsulfid, $C_{13}H_{10}O_4S$ (II.); aus *p*-Benzochinon in k. Eg. und *o*-Thiobenzoessäure (Thiophenolcarbonsäure) in Eg.; farblose Prismen (aus h. W.); F. 199°; ll. in k. Ä. u. A.; gibt beim Erwärmen mit $FeCl_3$ einen roten krystallinischen Nd. von komplexer Zus.; gibt in Methylalkohol mit $NaOCH_3$ und Dimethylsulfat 2'-Carboxy-2,5-dimethoxydiphenylsulfid, $C_{15}H_{14}O_4S$ (III.); farblose Prismen (aus A.); schm. bei 195°. Das 2'-Carboxy-2,5-dioxydiphenylsulfid gibt mit konz. H_2SO_4 1,4-Dioxythioxanthon, $C_{13}H_8O_3S$ (vgl. IV.); tieforange Prismen (aus A.); F. 289°; wl. in h. W. und organischen Lösungsmitteln. — In gleicher Weise entsteht aus der Methoxyverb. III. das 1,4-Dimethoxythioxanthon (IV.); bildet sich auch aus *o*-Dithiobenzoessäure und viel überschüssigem Chinoldimethyläther nach MARSDEN und SMILES; hellorange Prismen (aus h. A.); F. 195°; l. in H_2SO_4 mit charakteristisch roter Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1535—39. August. Organ. Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

W. C. Holmes, *Über die Bildung einiger Perjodide von Alkaloiden*. (Vorläufige Ergebnisse.) In der Einleitung hat Vf. die Literatur über Perjodide der Alkaloide zusammengestellt. Die Alkaloide Morphin, Kodein, Heroin sowie ihre Salze zeigen eine große Affinität gegen Jod. Zu den Verss. sind Lsgg. der Sulfate in W. von etwa 1% Stärke, $\frac{1}{10}$ -n. Jod in Jodkalium und $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat benutzt. Zu jedem Vers. sind 5 cem Alkaloidlsg. benutzt, die mit 50 cem $\frac{1}{10}$ -n.

H_2SO_4 und der gewünschten Menge Jod versetzt und auf 200 ccm aufgefüllt sind. Das Gemisch wird mehrfach durchgeschüttelt und am nächsten Tage verarbeitet. Der Nd. wird auf Asbest filtriert und das freie Jod auf titrimetrischem Wege bestimmt. Die Jodide bilden sich als rotbraune Krystalle, die bei einem großen Überschuß an Jod dunkler gefärbt sind. In einer Reihe von Tabellen und Kurven sind die Ergebnisse der Untersuchungen eingetragen. Die Menge des auf das Alkaloid einwirkenden Jods ist von der Konzentration des freien Jods in den Lsgg. abhängig. Bei allen drei Alkaloiden ändert sich die Menge des in Rk. tretenden Jods direkt mit der absol. Konzentration der Lsg., u. umgekehrt mit einem Steigen der Temp. oder einer Vergrößerung der anwesenden Menge H_2SO_4 oder KJ. $\frac{1}{2}$ Stde. hat sich als die geeignetste Zeitdauer ergeben.

Die Einwirkung von WAGNERS Reagens auf die Lösungen der freien Alkaloide. *Morphin*. Ein rein qualitativer Vers. hat gezeigt, daß Morphin aus sehr verd. Lsgg. ausgefällt wird. *Kodein* und *Heroin* sind quantitativ untersucht und die Ergebnisse in Tabellen und Kurven eingetragen. Heroin ist bei 30° im Verhältnis 1 : 1200 in W. l. — 1 Tl. Heroin in 250 000 Tln. W. gab mit WAGNERS Reagens noch eine deutliche Trübung. Die Ggw. von SS. hindert die quantitative B. von Perjodiden.

Die drei Alkaloide nehmen in Form ihrer Salze oder in freiem Zustande Jod auf, welches in Dampfform auf sie einwirkt. Die erhaltenen Perjodide sind weniger l. in A., als die aus Lsgg. ausgefällten und zeigen auch eine dunklere Farbe. (The Philippine Journ. of Science 6. 253—75. Juni. Manila. P. Lab. of organ. Chem. Bureau of Science.)
STEINHORST.

B. Pschorr und F. Dickhäuser, *Über die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls im Morphin, Kodein und in den Methylmorphimethinen*. Während die Methylierung des Phenolhydroxyls im Morphin unter B. von Kodein schon seit langem bekannt ist, beschreiben Vff. in vorliegender Arbeit die Methylierung des alkoh. Hydroxyls, die sehr leicht, schon in der Kälte, erfolgt, wenn man die Lsg. von Morphin etc. in wss. NaOH ($2\frac{1}{2}$ Mol.) mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl schüttelt. Da die genannten Basen tertiärer Natur sind, so findet bei dem Überschuß des Alkylierungsmittels gleichzeitig die B. der quaternären Salze statt. Die den Jodmethylaten der Dimethylmorphimethine zugrunde liegenden tertiären Basen können analog der Umwandlung der Kodeinjodmethylate in die Methylmorphimethine durch den HOFMANNschen Abbau aus den Methylkodeinjodmethylaten erhalten werden und besitzen, soweit vorliegende Unters. reicht, die gleiche Umlagerungsfähigkeit wie die Methylmorphimethine. — Während α -Methylmorphimethin durch Essigsäureanhydrid in ein Phenanthrol und Amin zerlegt wird, wird sein Methyläther durch dieses Reagens in die β -Verb. umgelagert, offenbar deshalb, weil für die Abspaltung des Methoxyls als Methylalkohol in der methylierten Verb. nicht die gleiche Neigung besteht wie für die Ablösung des alkoh. Hydroxyls als W. im α -Methylmorphimethin. — Vff. hoffen, durch geeigneten Abbau der methylierten Prodd. zu solchen Phenanthrenderivaten zu gelangen, in denen das dem alkoh. Hydroxyl entsprechende Methoxyl noch erhalten blieb, und auf diese Weise die Isomerieverhältnisse der Kodeine und Methylmorphimethine von neuer Seite klären zu können.

Experimentelles. (Zum Teil mitbearbeitet von C. D'Avis.) *Methylkodeinjodmethylat*, $C_{20}H_{28}O_3NJ = C_{16}H_{14}O(OCH_3)_2N(CH_3)_2J$, B. aus Morphin oder Kodein in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH mit Dimethylsulfat bei 0° und Zusatz von konz. KJ-Lsg. oder mit CH_3J ; Stäbchen, aus 10 Tln. 80%ig. A., enthält 2 Mol. Krystallwasser, verwittert teilweise schon an der Luft, zers. sich bei 257° (korr.); l. in W. 1 : 2, in Methylalkohol 1 : 8, wl. in A.; $[\alpha]_D^{22} = -107,2^\circ$ (0,1804 g in 30 ccm wss. Lsg.). — α -Di-

methylmorphimethin, $C_{20}H_{25}O_3N = C_{16}H_{13}O(OCH_3)_2N(CH_3)_2$, B. aus Methylkodeinjodmethylat in sd. W. mit h., ea. 25%_{ig.} NaOH; Blättchen oder breite Nadeln, aus h. Methylalkohol + W., F. 94°; ll. in organischen Lösungsmitteln, l. in h. PAe. 1:15; $[\alpha]_D^{24} = -251,9^{\circ}$ (0,6256 g in 30 ccm methylalkoh. Lsg.). — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{28}O_3NJ$: flache Nadeln, aus 10 Tln. W., zers. sich bei 256° (korr.), swl. (1:120) in h. A.; $[\alpha]_D^{23} = -134,4^{\circ}$ (0,0780 g in 30 ccm wss. Lsg.). — α -Dimethylmorphimethin wird durch Erhitzen mit 10 Tln. 10%_{ig.} KOH in 60%_{ig.} A. am Rückflußkühler oder beim Kochen oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 210° in das β -Dimethylmorphimethin umgelagert, dessen *Jodmethylat*, $C_{21}H_{28}O_3NJ$, aus W. (1:75) prismatische Nadeln bildet; zers. sich bei 318—320° (korr.); swl. in A. und Methylalkohol; $[\alpha]_D^{22} = +268,5^{\circ}$, bezw. +278,5° (0,0686, bezw. 0,0638 g in 30 ccm wss. Lsg.). — Die Methylierung der Methylmorphimethine erfolgt analog der des Kodeins. Führt man die des α -Methylmorphimethins mit Dimethylsulfat in der Wärme aus, so erleidet ein Teil gleichzeitig mit der Methylierung die Umlagerung in die β -Verb. — γ -Dimethylmorphimethinjodmethylat, $C_{21}H_{28}O_3NJ$: Blättchen, aus W. (1:10) oder A. (1:30), zers. sich bei 259° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +14^{\circ}$ (0,1925 g in 30 ccm wss. Lsg.). — δ -Dimethylmorphimethinjodmethylat, $C_{21}H_{28}O_3NJ$: Nadeln, aus W., Prismen, aus A., zers. sich bei 286° (korr.); $[\alpha]_D^{22} = +170,9^{\circ}$ (0,0439 g in 10 ccm wss. Lsg.). — ϵ -Dimethylmorphimethinjodmethylat, $C_{21}H_{28}O_3NJ$: Nadeln, aus W. (1:10), längliche Tafeln, aus A., zers. sich bei 277° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -79,4^{\circ}$ (0,0850 g in 30 ccm methylalkoh. Lsg.). — Beim Erhitzen mit wss.-alkoh. KOH auf 165° wird das β -Dimethylmorphimethinjodmethylat wie das β -Methylmorphimethin in *Morphenol*, Äthylen und Trimethylamin zerlegt.

Die Methylierung stickstoffreier Alkohole bei Verwendung von wss. NaOH mit Dimethylsulfat lieferte auch beim *Benzyl-* und *Zimtalkohol* gute Resultate. *Benzylmethyläther*, $C_8H_{10}O$, entstand auf diese Weise in ca. 75% der Theorie bei unter 40°, Kp. 170—171° (Thermometer g. i. D.), *Cinnamylmethyläther*, $C_{10}H_{12}O$, in ca. 50% Ausbeute bei 40—50°; Kp.₁₅ 115°. Die Trennung des Benzyläthers vom Alkohol konnte zweckmäßig mit Hilfe des ferrocyawasserstoffsäuren Salzes herbeigeführt werden. — Beim Tropin versagte die Rk., wohl deshalb, weil hier der basische Charakter des Piperidinringes, dem das alkoh. Hydroxyl angehört, zu sehr überwiegt; beim Borneol und aliphatischen Alkoholen, wie Isoamylalkohol etc., wurden nur unbefriedigende Ausbeuten erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44: 2633—40. 23/9. [5/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

M. Scholtz, *Über die Alkaloide der Pareirawurzel*. (Vgl. Arch. d. Pharm. 244: 555; C. 1907. I. 354.) Wird der in Ä. unl. Anteil des aus der Pareirawurzel gewonnenen Alkaloidgemisches mit Chlf. extrahiert, der ungel. bleibende Teil wiederholt mit W. ausgekocht, bis das wss. Filtrat nur noch gelb gefärbt ist, das zurückbleibende, hellbraune Pulver mit verd. HCl erwärmt und die salzsaure Lsg. durch Soda gefällt, so erhält man einen sehr voluminösen, anfangs weiß erscheinenden Nd., der nach dem Auswaschen in kompaktem Zustande gelb aussieht und ein neues, einheitliches Alkaloid, das Chondrocin, darstellt, welches durch Auflösen in Anilin u. Fällen der Lsg. mit A. gereinigt wird. *Chondrocin*, $C_{18}H_{21}O_4N$, amorphes Pulver, F. 218—220°, wl. in A., unl. in Ä., Chlf. u. Aceton, ll. in Anilin, l. in verd. SS. u. Alkalien, wird aus der alkal. Lsg. durch NH_4Cl wieder gefällt. $[\alpha]_D^{20} = -75^{\circ}$ (in 1%_{ig.} absol.-alkoh. Lsg.). Das Alkaloid schmeckt bitter, gibt mit den bekannten Alkaloidreagenzien amorphe Ndd. und zeigt keine charakteristischen Farbenrk. $C_{18}H_{21}O_4N \cdot HCl$, gelbe Blättchen, F. 274—275° unter Aufblähen. $C_{18}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, körnig-kristallinisches Pulver, unl. in W., ll. in konz. HCl, bräunt sich oberhalb 270°, zers. sich bei 288—290°. $C_{18}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, mikrokristallinisches, grüngelbes Pulver, F. 183—184°, l. in W., unl. in konz. HCl.

$C_{18}H_{21}O_4N \cdot HClO_4$. Krystalle aus viel h. W., F. 232—233°. Pikrat, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$, grünelbes, körnig-krystallinisches Pulver aus h. W., F. 193—194° unter Zers. Pikrolonat, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_8O_2N_4$, grünelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus h. W., F. 185—186° unter Verkohlung.

Jodmethylat, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot CH_3J$, nahezu farblose Krystalle aus W., F. 273° unter Zers., l. in A. und h. W. — Das Chondrocin enthält 2 Methylgruppen, von denen je eine an N und O gebunden ist, und außerdem zwei freie Phenolgruppen; die Formel kann also in $C_{16}H_{15}O(OH)_2(OCH_3) \cdot NCH_3$ aufgel. werden. Das Chondrocin ist also ein Oxybebeerin. — Diacetylchondrocin, $C_{18}H_{19}O_2N(OCOCH_3)_2$, durch kurzes Erwärmen des Alkaloids mit Essigsäureanhydrid auf 50—60°, gelblich weißes, amorphes Pulver, verkohlt oberhalb 270°, ohne zu schm., wl. in A., unl. in Natronlauge, l. in HCl. — Dibenzoylchondrocin, $C_{18}H_{19}O_2N(OCOC_6H_5)_2$, durch kurzes Erwärmen des Alkaloids mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid bis zum F., hellgelbe Krystallkörner aus h. A., F. 295°, unl. in Natronlauge. — Diäthylchondrocin, $C_{18}H_{19}O_2N(OC_2H_5)_2$, aus 2 g Alkaloid, 25 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge und 5 g C_2H_5J bei 100°, sandiges, gelblichweißes, amorphes Pulver, F. 205—207°, unl. in Natronlauge, l. in SS. $C_{22}H_{29}O_4N \cdot HCl$, gelbe Nadelchen, F. 258°. — Das Chondrocin ist gegen Oxydationsmittel, wie das Bebeerin, sehr empfindlich, besonders gegen HNO_3 .

Bebeerin. Ein Methylbebeerin läßt sich ebensowenig wie ein Dimethylchondrocin darstellen, weil sich das CH_3J an den N addiert. — *Methylbebeerinjodmethylat*, $C_{16}H_{14}O(OCH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2J$, aus Bebeerinjodmethylat u. CH_3J in Ggw. von alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge, gelbliches, krystallinisches Pulver aus W., F. 263—264° unter Aufblähen. — *Äthylbebeerin*, $C_{16}H_{14}O(OC_2H_5)(OCH_3) \cdot NCH_3$, aus Bebeerin u. C_2H_5J in Ggw. von alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge, weißes, amorphes Pulver, erweicht bei 145°, ist bei 150° geschm., ll. in A., Holzgeist, Chlf., unl. in Ä. u. Natronlauge, $[\alpha]_D^{20} = -250^\circ$ (0,5 g, gel. in 20 ccm absol. A.). $C_{20}H_{25}O_3N \cdot HCl$, gelbliche Blättchen, F. 109—110°. — *Äthylbebeerinjodmethylat*, $C_{16}H_{14}O(OC_2H_5)(OCH_3) \cdot N(CH_3)_2J$, aus Bebeerinjodmethylat und C_2H_5J oder aus Äthylbebeerin und CH_3J , Nadeln aus h. W., F. 255 bis 256°, ll. in A., unl. in Ä., schwerer l. in W. als das Methylbebeerinjodmethylat. (Arch. der Pharm. 249. 408—18. 26/8. Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. A. Levene, Donald D. Van Slyke und F. J. Birchard, *Die partielle Hydrolyse von Proteinen. Teil III. Über Fibrin-Protoalbumose.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 8. 269; C. 1910. II. 1761.) Unter Anwendung der in einigen Punkten modifizierten PICKSchen Methode wurde aus WITTESchem Pepton *Protoalbumose* dargestellt; sie wurde als weißes, in W. und 66%ig. A. ll. Pulver gewonnen und enthielt 53,6% C, 7% H, 16,5% N. Bei der Hydrolyse durch 16-stdg. Kochen mit 20%ig. HCl wurden aus der Protoalbumose erhalten: 0,6% Glutaminsäure, 5,8% Leucin, 1,6% Isoleucin, 0,8% Valin, 2,5% Alanin, 5% Prolin, 4,4% Phenylalanin, 3% Asparaginsäure, 1,4% Glykokoll, 4,6% Tyrosin, 7,7% Arginin, 2,8% Histidin, 8,4% Lysin, 0,7% Cystin, 0,9% NH_3 . (Journ. of Biol. Chem. 10. 57—71. August. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Emil Fischer und E. S. London, *Bildung von Prolin bei der Verdauung von Gliadin.* In dem nach Gliadinfütterung erhaltenen Chymus eines Hundes mit Fistel in der Mitte des Darmtraktes war nach langer Verdauung im Brutraum der Gehalt an freiem Prolin annähernd von der gleichen Größenordnung, wie ihn ABDEHOLDEN u. SAMUELY (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 276; C. 1905. I. 1658) im Gliadin nach der vollständigen Hydrolyse mit SS. festgestellt haben. Die Menge Prolin, die nach der vollständigen Hydrolyse des Chymus mit Baryt isoliert werden

kann, ist nicht größer als die, welche ohne Hydrolyse nach der Estermethode erhalten wird. Hiernach ist anzunehmen, daß bei der lang anhaltenden Verdauung des Gliadins das Prolin vollständig oder zum größten Teil in Freiheit gesetzt wird. Die Ansicht, daß das Prolin in den Proteinen präformiert ist, gewinnt dadurch eine neue Stütze. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 398—400. 14/8. [13/7.]) KEMPE.

Samuel Amberg und Walter Jones, *Über die bei der Spaltung der Nucleine in Betracht kommenden Fermente mit besonderer Berücksichtigung der Bildung von Hypoxanthin in der Abwesenheit von Adenase.* Die Verss. der Vff. mit wss. Hundeleberextrakt ergaben das Vorhandensein zweier unabhängiger Nucleasen, die an verschiedenen Stellen der Nucleinsäure ihren Angriffspunkt finden. Das eine dieser Fermente, die *Purinnuclease*, führt zur Abspaltung der Purinbasen, während das andere, die *Phosphonuclease*, Phosphorsäure abspaltet, aber die Purinbasen nicht aus ihrer Verb. mit dem Kohlenhydrat befreit. Die Annahme von der unabhängigen Existenz der beiden erwähnten Nucleasen gründet sich hauptsächlich darauf, daß die Hundeleber zwar Phosphorsäure aus der Nucleinsäure abspaltet, aber nicht Adenin. Des weiteren ergaben die Verss., daß die Einw. von Hundeleberextrakt auf Nucleinsäure zur B. von Hypoxanthin führt. Da nun Hundeleberextrakt freies Adenin nicht in Hypoxanthin überzuführen vermag, so muß dieses Hypoxanthin auf dem Wege über Adenosin u. Inosin entstanden sein, u. damit ist die Existenz der *Inosinhydrolase* sichergestellt.

Experimenteller Teil. Versuchsanordnung u. analytische Methodik geschah in der früher (JONES, Journ. of Biol. Ch. 9. 169; C. 1911. I. 1549) beschriebenen Weise. — Während wss. Extrakte der Hundeleber Guanin unter verschiedenen Bedingungen prompt u. vollständig desamidierten, wurde Adenin bei einer ähnlichen Variation der Versuchsbedingungen nicht verändert, sondern nach prolongierter Digestion wiedererhalten. — Bei der Digestion des Na-Salzes der *Thymusnucleinsäure* mit wss. Hundeleberextrakt wurden erhebliche Mengen Phosphorsäure abgespalten, ebenso wurden beträchtliche Mengen von Xanthin und Hypoxanthin gefunden. Adenin u. Guanin ließen sich nicht nachweisen, auch nicht nach Kochen der Verdauungsprodd. mit H_2SO_4 . Es zeigt sich also, daß die Nucleoside der Einw. von Extrakten der blutlosen Hundeleber unterliegen, im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegenüber dem Schweinepankreas. Hypoxanthin wird durch Hundeleberextrakt quantitativ von Thymusnucleinsäure abgespalten. Die Wrkg. von Hundeleberextrakt auf *Hefenucleinsäure* führt zur B. von Hypoxanthin ohne die intermediäre B. von Adenin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 407—15. 21/8. [28/6.] Physiol.-chem. Lab. d. JOHNS HOPKINS Univ.) KEMPE.

Physiologische Chemie.

P. Q. Keegan, *Notizen über Pflanzenchemie.* Stärke und Zucker des Blattes. Stärke bildet sich in den Blättern nach Ansicht des Vfs. unter dem Einfluß von Licht und Wärme oder aus anderen Ursachen aus dem Protoplasma, unter umgekehrten Umständen findet die Umwandlung von Stärke in Protoplasma statt. Reservestärke findet sich in den Wurzeln, im Mark und einigen Blättern. Eine Reihe wiederholter Verss. hat ergeben, daß Zucker ein wichtiges Assimilationsprod. ist, und daß derselbe unabhängig von der Stärke ist. Der Zucker wandert in der Pflanze umher, was bei Stärke nicht der Fall ist. Saponarin. Die Blätter vom Knoblauchheckensenf (*Alliaria off.*) wurden mit Bzl. u. dann mit A. extrahiert. Das letztere Extrakt ergab mit Eisensalzen eine sehr dunkelbraune Färbung, mit Zinnchlorid und Bleiacetat kräftig gelbe Ndd. und Färbungen. Mit Jod wurde ein

tiefvioletter, flockiger Nd. erhalten, der beim Trocknen rote Farbe annimmt, durch Hinzugabe einiger Tropfen W. wird eine prächtig tiefblaue Farbe erhalten. Eg. + HCl geben dem Extrakt eine gelbe Farbe. Die im Extrakt gel. Substanz ist ein Tannoid oder ein Glykosid eines Flavonderivates, das wahrscheinlich einen Phloroglucinkomplex hat. Aus den Blumenblättern des Fingerhutes ist das Saponarin ebenfalls isoliert, sowie aus den Blättern einer großen Zahl von Pflanzen. Die Cruciferen scheinen in chemischer Verwandtschaft mit den Caryophyllaceen zu stehen. Tannin der Compositen. Gewisse Pflanzen dieser Gruppe enthalten ein Tannoid, andere dagegen Kaffeetannin. Das Tannoid scheint einen Catechin- und einen Chinolkern zu haben. Wenig NH_3 gibt zunächst eine gelbbraune, dann dunkelbraune Farbe. Ca reagiert nicht, erst auf Zusatz von Soda schlägt sich ein tiefgrüner Nd. nieder. Zum Schluß bespricht Vf. den Chlor- und Nitratgehalt einer großen Reihe von Pflanzen. (Chem. News 104. 109—10. 8/9. Westmorland, Patterdale.)
STEINHORST.

Franz Faltis, *Über die in den Papaveraceen und verwandten Pflanzenfamilien sich bildenden Alkaloide*. Zusammenfassender Vortrag (gehalten in der Chemisch-physik. Gesellschaft in Wien) über den Zusammenhang zwischen diesen Alkaloiden, ihre Entstehung und Funktion in den Pflanzen etc. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 198—201. 15/8.)
BUSCH.

Benton R. Anderson, *Eine Studie über die Frucht von Solanum Dulcamara*. WELLS und REEDER (Chem. News 96. 199; C. 1907. II. 2067) haben eine qualitative Unters. der Früchte von *Solanum Dulcamara* angestellt. Vf. hat eine mehr quantitative Unters. vorgenommen. Die Frucht von *Solanum Dulcamara* (Waldnachtschatten) ist eine rote, ovale Beere von süßem Geschmack. Eine Beere wiegt im Durchschnitt 0,125 g. Zuckerarten. Die Beeren werden erst mit A. (30 Tage) und dann mit W. (14 Tage) extrahiert. Mit A. sind aus 200 g Beeren 61 g und mit W. 1,05 g Zucker erhalten worden. Also enthält die Frucht 31,55% Zucker. Die Anwesenheit von Fructose ist nachgewiesen. Öle. Nach dem Entfernen des Zuckers werden die Beeren getrocknet, Verlust 46,05%, und mit Ä. behandelt. Es resultiert ein Öl, das nach dem Erwärmen mit Knochenkohle schöne Ambrafarbe zeigt. $d = 0,9603$. Das Öl ist schwer verseifbar. 1,0103 g Öl verbrauchen 3,3 ccm NaOH. VZ. 306. Das Öl scheint zur Kastorölgruppe zu gehören. Ricinuselaidinsäure ist isoliert und nachgewiesen worden. Die Ausbeute an Öl betrug 9,1569%.

Spuren von Albumen, Citronen- und Essigsäure sind in den Früchten nachgewiesen. 0,15% Alkaloid wurden isoliert, es scheint ein Isomeres des Atropins, das *Solanin*, zu sein. Die Asche enthält SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O , SO_3 , P_2O_5 . (Chem. News 104. 2—3. 7/7. [1/6.] CORNELL College Lab.)
STEINHORST.

L. Rosenthaler, *Chemische Ökologie der Pflanzen und Drogen*. Eine Übersicht über die chemischen Anpassungserscheinungen der Pflanzen, welche teils als Anlockungsmittel für Insekten zum Zwecke der Befruchtung und Samenverbreitung, teils als Abwehrmittel dienen, sei es als Schutz gegen Tierfraß, oder um zu starke Verdunstung des W. zu verhindern. (Pharm. Zentralhalle 52. 963—67. 14/9.)
GRIMME.

W. Zaleski und A. Reinhard, *Untersuchungen über die Atmung der Pflanzen*. Die Zerstörung der Struktur der lebenden Objekte wirkt verschieden auf die Atmung. Pflanzenteile, die eine energische Atmung haben, scheiden nach Zerstörung ihrer Struktur weniger, zuweilen fast keine CO_2 aus; Samen hingegen scheiden in den ersten Tagen der Keimung, sowie die Cotyledonen und das Endosperm eine größere Menge CO_2 nach dem Zerreiben derselben aus. — Die Zer-

trümmerung abgetöteter pflanzlicher Objekte übt keinen Einfluß auf die Energie der CO₂-Ausscheidung oder vergrößert diese. — Nach dem Abtöten der Pflanzen tritt die Arbeit der anaeroben Enzyme in den Vordergrund, und je mehr das Objekt zur anaeroben Atmung fähig ist, destoweniger wird die CO₂-Bildungsenergie derselben nach dem Töten vermindert. — Die durch Zymin vergorenen Zuckerlsgg. üben einen stimulierenden Einfluß auf die (anaerobe) Atmung der ganzen und pulverisierten Weizenkeime, sowie auf die der gepulverten Erbsen- u. Weizensamen aus. Chinin in konz. Lsg. übt keinen Einfluß auf die Atmung pulverisierter wie keimender Erbsensamen aus. (Biochem. Ztschr. 35. 228—45. 7/9. [29/6.] Charkow. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

L. v. Liebermann und Franz Wiesner, *Über das Sauerstoffübertragungsvermögen verschieden hoch erwärmten Blutes*. Die Verss. zeigen, daß die Blutkörperchen gegen Temp., die die physiologischen weit übersteigen (bis 50°), in bezug auf ihre Fähigkeit peroxydartig gebundenen Sauerstoff zu übertragen, anscheinend wenig empfindlich sind. Hingegen ist bis auf 50° erwärmtes Blut weniger geeignet, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen. (Biochem. Ztschr. 35. 363—67. 19/9. [14/7.])

RONA.

H. Fries, *Über das Vorkommen von Milchsäure im menschlichen Blute*. Die Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Milchsäure ist in geringen Mengen als häufiger Bestandteil des normalen menschlichen Blutes aufzufassen. Der Milchsäuregehalt des Blutes erfährt bei fieberhaften Erkrankungen keine nachweisbare Vermehrung. — Aus dem bloßen Nachweis von Milchsäure im menschlichen Blut können keinerlei Rückschlüsse auf das Vorhandensein einer krankhaften Veränderung des Stoffwechsels gezogen werden. Nach anstrengender Muskelarbeit ist der Milchsäuregehalt des Blutes vermehrt. — Das Leichenblut zeigt dem Normalblut gegenüber einen beträchtlich vermehrten Milchsäuregehalt. Läßt man menschliches Blut bei 40° bis zu 2 Stdn. stehen, so erfährt der Milchsäuregehalt desselben eine bis zu dieser Zeit zunehmende starke Erhöhung. Die Natur der Muttersubstanz der im Blut gebildeten Milchsäure ist noch unbekannt. (Biochem. Ztschr. 35. 368—85. 19/9. [14/7.] Frankfurt. Chem.-Physiol. Inst. des städt. Krankenhauses.)

RONA.

D. Mirto, *Die Oxydase der Blutkörperchen während der Asphyxie. Beitrag zur Physiopathologie der Asphyxie*. Kaninchen wurden verschiedenen langen Erstickungsperioden (10 Min. bis 2 Stdn.) ausgesetzt u. das nach denselben entnommene Blut durch postvitale Färbungen (mit Phenylendiamin + β -Naphthol) mkr. auf Oxydasen geprüft. Es zeigte sich während der Asphyxie eine bedeutende Zunahme der Oxydasen in den weißen und roten Blutkörperchen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 119—28. 1/8. Catania. Univ. Inst. gerichtl. Medizin.)

GUGGENHEIM.

Henry K. Marks, *Die Thermostabilität des Mittelstückes vom Komplement. Beitrag zur Frage des Komplementoids*. Die isolierte Globulinfraktion des Meerschweinchenkomplementes erwies sich als thermolabil; das durch Erhitzen inaktivierte Gesamtkomplement übt eine deutliche komplettierende Wrkg. auf Meerschweinchen-serumendstück aus. Die komplettierende Wrkg. des inaktivierten Meerschweinchenkomplementes muß einem thermoresistenten Mittelstück zugeschrieben werden, da die von einem solch' inaktivierten, erhitzen Serum isolierte Globulinfraktion noch immer fähig ist, Hämolyse zu erzeugen, während die Albuminfraktion desselben Serums diese Eigenschaft nicht besitzt. Die inaktivierte, toxophore Gruppe, d. h. das Endstück des inaktivierten Serums hat in der Regel keinen nachweisbaren, antikomplementären Einfluß auf die Aktivität des frischen Endstückes. Meerschweinchen-

mittelstück, in einer heterologen Albuminfraktion (d. h. Hammelalbuminfraktion) erhitzt, erwies sich als thermolabil. Isoliertes Mittelstück vom Hammelserum ist im Gegensatz zum isolierten Mittelstück des Meerschweinchenserums thermostabil, da es eine deutlich komplettierende Wrkg. auf das Endstück von Meerschweinchenserum, selbst nach 30 Min. langer Erhitzung auf 55° ausübt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 18—30. 16/9. [15/5.] New York. Biolog. Lab. des Krankenh. d. ROCKEFELLER-Inst. f. Mediz. Forschung.) PROSKAUER.

Hermann Pfeiffer, *Richtigstellung der Bemerkungen von A. Biedl und R. Kraus zu meiner in Bd. 10, Nr. 5—6 dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit: „Über Eiweißzerfallstoxikosen“.* (Vgl. S. 972.) Vf. selbst haben wiederholt die genannten beiden Autoren als die ersten erwähnt, die experimentell die Analogien zwischen der Peptonvergiftung des Hundes und dem anaphylaktischen Shock aufgedeckt haben. Außerdem enthält die Arbeit die Inanspruchnahme der Priorität anderer Entdeckungen auf dem anaphylaktischem Gebiete und die Entkräftung von Einwänden gegen die Verss., welche Vf. (l. c.) veröffentlicht hat. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 133—42. 16/9. [30/8.]) PROSKAUER.

P. Schäfer, *Weitere Untersuchungen zur Kenntnis hämolytischer Organextrakte.* Nach früheren von MORGENROTH und SCHÄFER angestellten Verss. ist das wirk-same Prinzip der hämolytischen Organextrakte in Seifen oder seifenähnlichen Substanzen zu suchen, da Gemische von indifferenten Eiweißkoagula und Seife nach demselben Mechanismus wirken wie die Organextrakte. In der vorliegenden Unters. wird festgestellt, daß durch Zusatz von Seife zu den Organextrakten der Mechanismus der Organextrakthämolyse nicht verändert wird; die Seife wird in derselben Weise an Blut abgegeben wie das ursprüngliche Hämolsin. An Stelle der Seifen kommen nach FRIEDEMANN Toxolecithide in Frage. Die angegebenen Verss. zeigen, daß dieser Annahme der Mechanismus der Hämolyse nicht im Wege steht. Toxolecithide verhalten sich im wesentlichen wie Seife. — Beim Hungerhund kann Hämolsin im Pankreas völlig fehlen, aber es kann auch primär und nach Lagern bei Zimmertemp. vorkommen. In zahlreichen Fällen ist ein deutlicher Einfluß der Autodigestion auf das Auftreten des Hämolsins zu konstatieren. — Wahrscheinlich ist das primäre Hämolsin verschieden von dem durch Autodigestion entstandenen. Die Art der Fütterung, sowie die Verdauungszeiten nach der Fütterung sind offenbar ohne Einfluß auf die Hämolsinbildung im Pankreas. Bei Injektion von Seifenlg. in die Blutbahn ist schon nach kurzer Zeit die Seife nicht mehr im Blute der Versuchstiere nachzuweisen, ebensowenig im Pankreas. (Biochem. Ztschr. 35. 445—70. 19/9. [21/7.] Berlin. Bakt. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Richard Lederer und Karl Stolte, *Die Zusammensetzung des Menschen- und des Hundeherzens.* Der Wassergehalt des Hundeherzens wurde zu 75,4—78,02% gefunden, die Fettwerte zu 2,0—3,7%; die Glykogenwerte schwanken zwischen 0,23—0,709%. Das Hundeherz enthält weniger Na als das Menschenherz: 0,412 bis 0,464% gegen 0,597—0,779%; die Chlorwerte bewegen sich beim Hunde zwischen 0,359 und 0,746%, beim Menschen 1,02—1,10%; die P-Werte liegen beim Hundeherz etwas höher. An S ist das Menschenherz reicher, an N erheblich ärmer als das Hundeherz. (Biochem. Ztschr. 35. 103—12. 18/8. [7/7.] Straßburg. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

H. v. Hoesslin und E. J. Lesser, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nahrungs- und Körpereiwisses.* Die Verss. der Vf. sollten die Frage klären, ob das An-wachsen der Eiweißzersetzung bei Fütterung des Hungerverlustes in

erster Linie auf chemische Differenzen zwischen Nahrungs- und Körpereiweiß zu beziehen sei, oder auf Änderungen der Konzentration des zersetzbaren Materiales. Die Fütterungsversuche am Hunde, der einerseits arteigenes Eiweiß (aus Hundefleisch), andererseits artfremdes Eiweiß (aus Pferdefleisch) erhielt, ergaben, daß es auch nicht bei sechsmaliger über 24 Stdn. verteilter Fütterung mit arteigenem Eiweiß in der Quantität des Hungerverlustes gelingt, Stickstoffgleichgewicht zu erreichen. Differenzen in der Zers., die sich auf chemischen Verschiedenheiten des verfütterten Eiweißes begründen, sind wohl vorhanden. Diese sind aber viel zu gering, um zu erklären, daß bei Verfütterung des Hungerverlustes in Form von tierischem Eiweiß die Zers. steigt. Diese Steigerung entsteht lediglich dadurch, daß bei Zufuhr von Nahrungseiweiß die Konzentration des zersetzbaren Materiales wächst. Das Ansteigen der Eiweißzersetzung ist nicht auf Verdauungsarbeit zu beziehen. — Was die sogenannte Luxuskonsumption des Eiweißes betrifft, so bemerken Vf. dazu, daß diese nur ein durch teleologische Auffassung physikalisch-chemischen Geschehens entstandenes Scheinproblem darstelle. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zers. von tierischem Eiweiß ist wie alle chemischen Prozesse von der Konzentration der in Rk. tretenden Stoffe abhängig u. steigt mit dem Anwachsen dieser Konzentration an. Im Gegensatz zur stickstofffreien Nahrung kann der Organismus das in der Nahrung eingeführte Eiweiß nur in geringem Maße ablagern und so die Konzentration des zersetzbaren N nur in unbedeutendem Grade verringern. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 345—64. 14/8. [26/6.] Mannheim. Lab. der städtischen Krankenanstalten. Halle a. d. S. Mediz. Klinik d. Univ.) KEMPE.

Hans Stübel, *Die Fluorescenz tierischer Gewebe in ultraviolettem Licht*. Alle tierischen Zellen und Gewebe besitzen die Eigenschaft, im ultravioletten Licht zu fluorescieren; nur die Ggw. von Pigment oder von Hämoglobin und Hämoglobinderivaten kann diese Erscheinung beeinträchtigen oder aufheben. Vf. gibt Beispiele für die Fluorescenzerscheinungen einer Anzahl verschiedener Tierformen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 1—14. 11/9. Jena. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Leonor Michaelis und Heinrich Davidsohn, *Die Wirkung der Wasserstoffionen auf das Invertin*. Das Invertin ist ein amphoterer Elektrolyt, dessen Säuredissoziationskonstante (k_a) = $2,10^{-7}$, dessen Basendissoziationskonstante (k_b) ganz ungefähr = 10^{-12} ist. Die hydrolysierende Wrkg. auf Saccharose kommt nur dem undissoziierten Anteil des Invertins zu. Das Optimum seiner Wrkg. entspricht daher seinem isoelektrischen Punkt. Da $k_a \cdot k_b$ viel größer ist als k_w (vgl. MICHAELIS, S. 336), so prägt sich nur eine breite isoelektrische Zone aus, die etwa von 10^{-6} bis 10^{-3} reicht. Die Anionen des *Invertins* sind als Ferment wirkungslos, die Kationen sind ebenfalls wirkungslos und leicht zersetzlich. — Die Wrkg. der Wasserstoffionen auf die fermentative Spaltung der Saccharose ist also völlig auf die Abhängigkeit der Dissoziation des Invertins von der $[H^+]$ zurückgeführt worden. (Biochem. Ztschr. 35. 386—412. 19/9. [19/7.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Giuseppe Amantea, *Beitrag zur Kenntnis der Ereptasen des Darmsaftes*. Vf. bestätigt die Ansicht von WECKERS (Arch. intern. Physiologie 1904—1905. 49), daß der Darmsaft auch ohne Einw. von Pankreassaft Ereptase enthält. Hinsichtlich der ereptischen Aktivität des Darmsaftes gegenüber verschiedenen Stimulantien bestehen allerdings nicht sehr ausgeprägte Unterschiede. Die Menge der entwickelten Aminosäuren ist fast immer größer für Pepton wie für Casein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 20. II. 74—78. 16/7. Rom. Physiolog. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

H. Dold und E. Ungermann, *Beiträge zum Mechanismus der Toxinwirkung*. Aus den Verss. mit *Diphtherie*-, *Tetanus*-, *Cobragift* und *Ricin* geht hervor, daß das aktive Meerschweinchenkomplement die Wrkg. dieser Gifte beschleunigt, ohne daß dabei der spezifische Charakter der Gifte verändert wird. Bei den Verss. mit Ricin zeigte Lecithin eine ähnliche Wrkg. Diese letztere läßt sich so erklären, daß das Lecithin und die Lipoide des frischen Serums die Toxine infolge einer besonderen Affinität an sich reißen, wobei sie wahrscheinlich rein physikalisch als Lösungsmittel wirken. Die schon vor der Injektion in Lipoiden gelösten Toxine können nunmehr rascher in die Lipoide der Zellmembran eindringen und die Vergiftung hervorrufen; daher ist die Inkubationszeit verkürzt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 86—102. 16/9. [20/5.] Berlin. Kaiserl. Gesundh.-Amt.)

PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Wirkungen des Sonnenlichtes auf das Antiwutgiftserum*. Antiserum, das 50 Stdn. dem Sonnenlicht exponiert war, zeigte sich unwirksam an Meerschweinchen, die 84, 72 und 48 Stdn. vorher mit Wutgift behandelt wurden, wirksam an Tieren, die bloß 24 Stdn. mit dem Gift injiziert waren. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 159—60. Sassari. Antiwutgiftabteil. d. hygien. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, *Über die Vergiftungen durch Schlangentoxine*. Die verschiedenen Schlangengifte lassen sich je nach ihrer Wirkungsweise und Wirkungsstärke in eine zusammenhängende Reihe ordnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 482 bis 484. 21/8.* [14/8.*])

GUGGENHEIM.

Otto Meyerhof, *Untersuchungen über die Wärmetönung der vitalen Oxydationsvorgänge in Eiern*. I. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Wärmebildung, die bei den Oxydationsprozessen in der tierischen Zelle stattfindet, insbesondere in sich furchenden Eiern. Es wurde zunächst die absolute Größe der Wärmeerzeugung bei Seeigeleiern festgestellt, die Kurve des Wärmeanstiegs während der ersten Stunden und insbesondere das Verhältnis derselben zum Furchungsstadium. Die durchschnittlichen Größen sind hier, daß auf 140 mg N in der 1. Stunde unmittelbar nach der Befruchtung 4,0—4,2 cal. erzeugt werden, in der folgenden Stunde (2-Teilung) 4,5—5 cal., in der 3. Stunde 5,3—5,8 cal. (4-Teilung), in der 4. 6 bis 6,5 cal. (8-Teilung), in der 5. 7,8—9,5 cal. (16—32-Teilung), in der 6. 9,8 cal. (32 bis 64-Teilung). Bis zum 64-Zellenstadium hat sich also die Atmung seit der Befruchtung etwa verdoppelt. Die Larven geben zu Beginn des Schwimmens 12,9 cal. u. 4 Stdn. später 17,8 cal. pro Stunde. — Der Temperaturanstieg beginnt sofort nach der Befruchtung u. läßt keine sicheren Schwankungen erkennen; dagegen hat die Befruchtung selbst (Membranbildung usw.) keine meßbare Wärmetönung. — Ganz frischer Samen auf 10 Milliarden Spermatozoen (mit ca. 4,9 mg N, während nach WARBURG 1 Million Eier 8,5 mg N enthalten) gab 3,8—4,8 cal.; in 3 Stdn. fiel die Wärmeerzeugung von 4,6 cal. pro Stunde auf 3,1 cal. — Ferner wurde die Ermittlung der auf die Sauerstofffeinheit gebildeten Wärmemenge vorgenommen. Dabei wurde der O-Verbrauch auf die Menge des Wärmeversuchs umgerechnet und dann der Quotient aus Wärmeerzeugung in Grammcalthorien und O₂-Verbrauch in mg gebildet („calorischer Quotient der Sauerstoffatmung“). Der „calorische Quotient“ bei sich normal furchenden Eiern beträgt 2,65—2,85; eine wesentliche Änderung des Quotienten während der Furchung tritt nicht ein. Bei Verss. mit Phenylurethan in narkotischer Grenzkonzentration betrug er ebenfalls 2,65—2,75 und bei Verss. mit unbefruchteten Eiern ebenfalls 2,8 und 2,55. Auch in Verss. mit künstlichen Membranen ist der Wert auch nicht höher. — Dagegen wurde der Quotient zu 3,25—3,35 gefunden bei befruchteten Eiern in Ammoniakseewasser, das für NH₃ angenähert $\frac{1}{250}$ war. (Näheres hierüber vgl. Original.) In hypertonischem See-

wasser wurde in einer Reihe Bestst. für Q der normale Wert gefunden, in einer größeren Reihe wurde infolge unregelmäßigen Ansteigens der Temp. die bestimmte Berechnung des Quotienten unmöglich. — Der Quotient bei Samen betrug 3,05 bis 3,1. — Außerdem wurde die Wärmetönung von *Aplysia limacina* untersucht. Hier wurde der Quotient bei schwimmenden Larven zu 3,02—3,2, bei den Eiern während der ersten Furchungen zu 2,9 gefunden. — Wahrscheinlich stellt der Fettabbau ein wesentliches Konstituens des Oxydationsprozesses. (Biochem. Ztschr. 35. 246—79. 7/9. [9/7.] Neapel. Zoolog. Station.) RONA.

Otto Meyerhof, *Untersuchungen über die Wärmetönung der vitalen Oxydationsvorgänge in Eiern. II.* Diese Mitteilung enthält die Protokolle der an den Eiern und Larven von *Strongylocentrotus lividus* ausgeführten Vers., die zu den im vorherigen Referat angeführten Ergebnisse führten. (Biochem. Ztschr. 35. 280—315. 7/9. [9/7.] Neapel. Zoolog. Station.) RONA.

Otto Meyerhof, *Untersuchungen über die Wärmetönung der vitalen Oxydationsvorgänge in Eiern. III.* Fortsetzung der Versuchsprotokolle zu der in den vorstehenden Referaten mitgeteilten Arbeit. (Biochem. Ztschr. 35. 316—28. 7/9. [9/7.] Neapel. Zoolog. Station.) RONA.

W. Palladin, Elise Hübbenet und Marie Korsakow, *Über die Wirkung von Methylenblau auf die Atmung und die alkoholische Gärung lebender und abgetöteter Pflanzen.* Methylenblau und Chinin wirken bei Zutritt von Luft stimulierend auf die Ausscheidung von CO_2 bei etiolierten Stengelspitzen von *Vicia Faba* und (im geringeren Grade) von *Pisum sativum*. Je reicher das Objekt an Atmungschromogen ist, um so stärker ist diese Stimulierung. Die wenig Chromogene enthaltenden Erbsensamen werden durch Methylenblau fast garnicht stimuliert u. durch Chinin häufig vergiftet. Werden die etiolierten Stengelspitzen von *Vicia Faba* durch niedere Temp. abgetötet, so hört die stimulierende Wrkg. von Methylenblau auf; zu dieser ist auch die Ggw. von Sauerstoff erforderlich, während lebende, gefärbte Samen von *Pisum sativum* in einem Wasserstoffatom dieselbe Menge CO_2 ausscheiden wie in der Luft. — Der Überschuß der in sauerstofflosem Raum von gefärbten Samen von *Pisum sativum* ausgeschiedenen CO_2 wird von einer noch stärker erhöhten Alkoholbildung begleitet. Das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ist bei gefärbten Samen fast gleich 1, während es bei den Kontrollsamensamen weniger als 1 beträgt. Daraus geht hervor, daß für die B. von A. die Ggw. von Stoffen erforderlich ist, die gleich dem Methylenblau imstande sind, gewissen während der Anaerobiose zur B. gelangenden Substanzen den H zu entnehmen. — In Ggw. von O findet eine Entfärbung gefärbter Objekte nicht statt; bei der Anaerobiose findet bei lebenden Objekten keine völlige Entfärbung statt; für gewöhnlich wird die Färbung nur ganz wenig heller. Bei der anaeroben Atmung abgetöteter Objekte kann eine vollständige Entfärbung nur bei Erbsensamen beobachtet werden. In eine Methylenblaulsg. versenkte Erbsensamen beginnen sich zu entfärben, solange sie noch am Leben sind, wobei sie auch die Fl. schwach entfärben. Nach dem Erfrieren werden sowohl die Samen als auch die Fl. völlig entfärbt. Phosphat (PO_4HNa_2) paralyisiert die schädliche Wrkg. des Methylenblaus auf etiolierte Stengelspitzen von *Vicia Faba*. — Gefärbte Erbsensamen scheiden nach dem Erfrieren im H-Strom weniger CO_2 aus als die Kontrollsamensamen, wenn sie sich in Luft befinden; dagegen mehr als die Kontrollsamensamen, wenn sie sich in Methylenblaulsg. befinden. Dies steht wohl im Zusammenhang mit der verstärkten Reduktion des Methylenblaus durch die abgetöteten Samen. Die getöteten Samen bedürfen daher eines bedeutend größeren

Quantums von Methylenblau, damit dessen stimulierende Wrkg. zutage tritt. (Biochem. Ztschr. 35. 1—17. 18/8. 4/7.)

RONA.

Georg Trapedach, *Milz und Magenverdauung und der angebliche Pepsin-gehalt der Milz.* Die Exstirpation der Milz hat keinen verringernden Einfluß auf die Verdauungstätigkeit des Magens. Nach Milzexstirpation tritt eine Lymphocytose auf, es besteht aber kein Parallelismus zwischen dieser und der Absonderung des Magenpepsins. Das Infus der hyperämisch geschwellenen Milz enthält kein Pepsin oder Pepsinogen. Die stickstofflösende Einw. des angesäuerten Milzinfuses auf Blutfibrin ist der auflösenden Wrkg. der zugesetzten S. zuzuschreiben. Die Volumverminderung des Fibrins in Milzinfus ist zum größten Teil auf eine Schrumpfung des Fibrins zurückzuführen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 591 bis 616. 29/8. Bonn. Mediz. Klinik.)

RONA.

Eugen Csernel, *Über Salz- und Wasserdiurese.* Vf. verfolgte die Urinsekretion bei normalen Hunden wie auch bei solchen nach einseitiger Nierenexstirpation, u. zwar sowohl nach experimenteller Erhöhung als Erniedrigung des osmotischen Druckes nach Zufuhr einer 10%ig. NaCl-Lsg., bezw. dest. W. — Die Wrkg. der subcutan injizierten hypertensischen Lsg. besteht darin, daß sowohl die Sekretionsgeschwindigkeit des W. als des NaCl dauernd ansteigt, nachdem die Ausscheidungs-geschwindigkeit des W. vorher unter jene des Anfangswertes gesunken war. Die Δ sinkt nach plötzlicher Steigerung, ohne jedoch die Δ des Blutes auch nur annähernd zu erreichen. Bei intravenöser Injektion einer hypertensischen Lsg. erfolgt eine plötzlich erhöhte Sekretionsgeschwindigkeit u. ein Herabsinken der Δ , jedoch nie unter jene des Blutes. — Die charakteristischen Erscheinungen der Wasserdiurese sind Polyurie und Hypotonie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 559—72. 29/8. Budapest. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

S. Borschim, *Über den Einfluß des Lecithins auf die Resorption der Haut.* Geringe Lecithinmengen beeinflussen die Resorption der Haut sehr wenig und nur für solche Körper, die in normalen Verhältnissen resorbierbar sind. Was die nicht resorbierbaren Stoffe anbetrifft, so scheint das Lecithin denselben gegenüber vollständig indifferent zu sein u. auf die Resorption keinen Einfluß zu haben. (Biochem. Ztschr. 35. 471—77. 19/9. [23/7.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Medizin.)

RONA.

Maurice Pietre, *Über einen Resorptionsmodus von Reservefetten.* Das Studium der *Fettresorption* an Schlachtvieh zeigte, daß bei normalem Vieh das subcutane Fett zuerst verschwindet, dann folgt das intramuskuläre Fett, das in der Bauchhöhle abgelagerte Fett, das Nierenfett. Am längsten verharret es in der Augenhöhle, der Kniegegend, der Herzfurche. Bei einigen rasch verlaufenden Cachexien zeigt sich ein anderer Gang der Resorption. Ein typisches Beispiel hierfür liefert die, *Distomatose* genannte, Leberkrankheit der Schafe. Hier zeigt das Fett eine mehlig Beschaffenheit, die nicht auf chemischen, sondern auf histologischen Differenzen beruht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 487—90. 21/8.* [31/7.*].)

GUGGENHEIM.

Wilhelm Völtz und August Baudrexel, *Über die vom tierischen Organismus unter verschiedenen Bedingungen ausgeschiedenen Alkoholmengen. 2. Mitteilung. Einfluß der Muskelarbeit auf die Ausscheidung des Alkohols in Atmung und Harn.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 138. 85; C. 1911. I. 831.) Wie die Verss. der Vf. zeigen, scheidet der tierische Organismus bei gesteigerter Atemfrequenz, wie solche insbesondere durch stärkere Muskeltätigkeit hervorgerufen wird, durch die

Atmung sehr erhebliche Alkoholmengen aus, die bei Ruhe im Körper oxydiert werden würden. Wenn der Wassergehalt des Organismus und somit die Harnsekretion relativ nicht sehr gering sind, so gelangen während der Arbeitsleistung auch beträchtlich größere Alkoholmengen durch die Nieren zur Ausscheidung, als das unter im übrigen gleichen Bedingungen bei Ruhe möglich wäre. Trotz der großen Steigerung der Alkoholausscheidung bei der Muskelarbeit im Vergleich zur Ruhe wurde auch vom arbeitenden Organismus die bei weitem größte Menge des genossenen A. verwertet. Auch von dem unmittelbar nach der Alkoholzufuhr 2 Std. Laufarbeit leistenden Hunde wurden 90,5% des A. oxydiert. Nur unter außerordentlichen Bedingungen dürften die insgesamt zur Ausscheidung gelangenden Alkoholmengen 15% der Zufuhr erheblich übersteigen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 47—88. 11/9.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 485—86. 5/10. 499. 12/10. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe der Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) ROMA.

E. Friedmann und Hermann Tachau, *Über die Bildung des Glykokolls im Tierkörper. 1. Mitteilung. Synthese der Hippursäure in der Kaninchenleber.* Zunächst zeigen die Durchströmungsverss., daß die Leber des Kaninchens die Fähigkeit besitzt, *Benzoessäure* synthetisch in *Hippursäure* umzuwandeln, während der Kaninchenmuskulatur diese Fähigkeit abgeht. Durchströmungsversuche an der Kaninchenniere waren auch negativ, doch verliefen die Verss. nicht ganz befriedigend. Ferner ergibt sich, daß die Größe der Hippursäuresynthese bei der Durchströmung der Kaninchenleber mit *Benzoessäure* weder durch Glykokoll noch durch zahlreiche andere Substanzen (fettsaure Ammonium- oder Natriumsalze) zu beeinflussen ist. Die abweichenden Werte der gebildeten Hippursäure bei gleichen Versuchsbedingungen sprechen dafür, daß die synthetische Kraft der Kaninchenleber, die den Umfang der Hippursäuresynthese bestimmt, eine individuelle Größe ist. Über die Entstehungsmöglichkeiten des Glykokolls vgl. Original.

Zur Hippursäurebest. im Blut wurde dieses mit der 6-fachen Menge 93%igem A. versetzt, koliert, der Nd. ausgepreßt, das Filtrat bis fast zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig cem h. W. aufgenommen, nach Zusatz von 3 cem 10%ig. Natriumcarbonatlg. dreimal mit Essigäther ausgeschüttelt. Nun wurde mit ca. 20 cem 25%iger Phosphorsäure angesäuert und 5-mal mit Essigäther ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand wurde 5-mal mit PAe. ausgekocht, der PAe.-Auszug filtriert. Die in PAe. unl. Krystalle wurden in h. Essigäther gel., der ätherische Rückstand in h. W. gel., mit Tierkohle entfärbt, die Lsg. eingengt, die gewonnenen Krystalle gewogen. Nach diesem Verf. wurden ca. 75% der dem Blute zugesetzten Hippursäure wiedergewonnen. (Biochem. Ztschr. 35. 88—103. 18/8. [4/6.] Berlin. Lab. der 1. med. Klinik der Kgl. Charité.) ROMA.

G. Izar, *Beiträge zur Kenntnis der Harnsäurezerstörung und -bildung.* VII. Mitteilung. 1. Fehlen der Harnsäurebildung bei Hungertieren. 2. Harnsäurezerstörung und -bildung bei den Vögeln. 3. Harnsäuresynthese bei den Säugtieren und bei den Vögeln. (VI. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 78; C. 1910. I. 1370.) 1. In Verss. mit Hundeleber fand Vf., daß die Leber von Hungertieren nicht nur ein kleineres urikolytisches Vermögen besitzt, sondern auch Harnsäure nur in Spuren oder überhaupt nicht wiederbildet. Unter diesen Umständen hat der nachträgliche Zusatz von Blut nüchternen Tiere auf die Harnsäurewiederbildung seitens der Leberextrakte keinen Einfluß, während der Zusatz von Blut kurz vorher gefütterter Tiere ein bedeutendes Wiederauftreten der verschwundenen Harnsäure bedingt. — 2. Für das Verhalten der Vogelleber ergaben Verss. mit dem Leberbrei von Huhn, Gans und Truthahn, daß die Vogelleber, auch die blutfreie, das Vermögen besitzt, Harnsäure zu spalten. Die Leber von 2 Stdn.

nach Futteraufnahme getöteten Vögeln ist fähig (bei Abwesenheit von O_2), die verschwundene Harnsäure wieder zu bilden. Auch in diesem Falle beruht der Wiederaufbau auf der Wrkg. eines thermolabilen, im Blute enthaltenen Fermentes und eines alkohollöslichen, gegen Kochen stabilen, in der Leber, nicht aber in der Niere enthaltenen Kofermentes. Der Zusatz von Blut kurz vorher gefütterter Tiere zum Leberbrei von Hungertieren, welcher eine gegebene Menge Harnsäure bereits gespalten hat, bedingt das Wiederauftreten der zerstörten Harnsäure, auch wenn Blut und Leber von verschiedenen Tierarten stammen.

3. Die *Harnsäuresynthese aus Dialursäure und Harnstoff* durch Leberbrei bei Ggw. von CO_2 (vgl. ASCOLI u. IZAR, Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 347; C. 1909. II. 1679) kann man nicht nur in vitro, sondern auch im künstlichen Kreislaufversuch hervorrufen. Für diese Harnsäuresynthese gelten dieselben Gesetze wie für den Wiederaufbau von Harnsäure, und zwar vermögen Serum und Blut für sich allein Harnsäure aus Dialursäure und Harnstoff nicht zu bilden. Die B. derselben beruht auf dem Zusammenwirken eines thermolabilen, im Blute enthaltenen Fermentes und eines alkohollöslichen Kofermentes, das in Leber und Milz, nicht aber in der Niere vorhanden ist. Der Zusatz kleiner Mengen NaOH oder Essigsäure scheint die Synthese zu fördern; größere Mengen NaOH stören dieselbe stärker als gleich große Mengen von SS. — Der Zusatz von Milchsäure, Paramilchsäure, Tartronsäure, Akrylsäure, Oxalsäure, Mesoxalsäure zum Brei der Leber von Hund oder von Vögeln ruft bei Abwesenheit von O_2 keine B. von Harnsäure hervor. Dasselbe Resultat gaben künstliche Leberdurchblutungsversuche. Unter den Substanzen, die bei Vögeln als Harnsäurebildner bekannt sind, bewirkt nur Ammoniumcarbonat + Harnstoff eine greifbare Zunahme der Harnsäure in Ggw. von CO_2 . (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 317—34. 14/8. [23/6.] Catania. Inst. f. spezielle Pathologie innerer Krankheiten der Univ. und Lab. des Ospedale Vittorio Emanuele.) KEMPE.

Eduardo Filippi, *Über einige in der Therapie häufig angewandte Jodpräparate und Jodverbindungen*. Die Katalasen des Blutes und der Leber geben mit J Adsorptionsverbb. Diese bilden sich, wenn man die nach BATELLI und STERN (C. r. de la Soc. de biol. 12/11. 1904) isolierten Katalasen in W. löst u. mit alkoh. J-Lsg. füllt, oder bei Einw. von J-Dämpfen auf die getrockneten Katalasen oder beim Durchleiten von J-Dämpfen durch eine alkoh. Suspension der Katalasen oder bei Einw. einer Lsg. von J in CS_2 . Die Prodd. bilden ein rötlichgraues Pulver, unl. in W., ll. in konz. Alkali, l. in HCl. Der Jodgehalt ist wechselnd, am beständigsten sind die Verb. mit weniger als 10% J. Die katalytische Aktivität dieser Verb. gegenüber H_2O_2 ist durch die Anwesenheit des J nicht vermindert. Die Ggw. der jodierten Katalasen verändert die peptische Verdauung weder in vivo, noch in vitro. Das von den Katalasen absorbierte J wird im Organismus ziemlich langsam ausgeschieden.

Bei der Dialyse passiert ein Teil des J den Dialysator, ein Teil bleibt kolloidal gelöst zurück. Dasselbe Verhalten zeigt Jodalb. Jodtannin enthält sämtliches J in dialysierbarer Form, Jodgelatine besitzt sämtliches J in kolloidaler, nicht dialysierbarer Adsorptionsbindung. Andere sogen. organische J-Derivate sind Verb. der HJ. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 161—80. 15/8. Florenz. Lab. d. med. Abteil. d. Kgl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

J. Pal, *Über die Wirkung des Cholins und des Neurins. Ein Beitrag zur Kenntnis der Gefäßgifte*. Bei den mit Cholin und mit Neurin ausgeführten Verss. zeigte sich der Ablauf der Gefäßrk. in erheblichem Maße von individuellen Schwankungen und von der Art der Narkose abhängig. Die Wrkg. des Cholins betreffend, ist folgendes nachzutragen (vgl. Zentralblatt f. Physiol. 24. 1; C. 1910. II. 100).

Das synthetisch dargestellte salzsaure Cholin (Höchst) ist ein haltbares Prod. und wirkt dennoch ungleich. Nach intravenöser Eingabe wirkt es depressorisch und pressorisch. Nach protrahierter Ä.-Narkose, nach Verwendung gewisser Curare-sorten kann der pressorische Effekt ausbleiben. Bei wenig narkotisierten Tieren, wie nach Durchtrennung der Oblongata, prädominiert die pressorische Blutdruck-wrkg. Bei subcutaner Einw. ist das Cholin weniger giftig. — Das salzsaure *Neurin* wirkt bei Katzen in vieler Beziehung ähnlich dem Cholin, nur ist seine Wrkg. intravenös eine mächtigere, und namentlich hinsichtlich der Gefäßwrkg., die mitunter schon in Dosen von unter 0,0001 stark zutage tritt, vorherrschend pressorisch. Die muscarinartige Wrkg. auf das Herz ist wie beim Cholin inkonstant u. von den Versuchsbedingungen abhängig. Sehr kleine Gaben machen intravenös oft geringe Depression ohne nachfolgende Steigerung; bei größeren ist die Depressio vorübergehend. Subcutan wirkt das *Neurin* drucksteigernd mit nachfolgenden Schwankungen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 191—206. 3/8. Wien.)

GUGGENHEIM.

K. Fromherz, *Zur Kenntnis der Wirkungsweise der Phenylcinchoninsäure auf den Purinstoffwechsel des Hundes.* Die Versuchsergebnisse des Vfs. sprechen nicht zugunsten der Auffassung von STARKENSTEIN (S. 479), daß das *Atophan* die Oxydation der Harnsäure zu Allantoin hemmen sollte. Auch der von NICOLAIER u. DOHRN angenommene toxische Nucleinzerfall kann nicht bestehen, da unter der *Atophan*wrkg. keine Phosphorsäurevermehrung zu beobachten ist. Hingegen können mit der Annahme WEINTRAUDS, daß das *Atophan* die spezifische Nierentätigkeit den Purinabbauprod. gegenüber beeinflußt, indem sie sie steigert oder event. auch lähmt, alle Vers. unter einem Gesichtspunkt zusammengefaßt werden. Sowohl beim Menschen, wie beim Hund beeinflußt das *Atophan* die Abbauprod. des Nucleinstoffwechsels, aber nur beim Menschen wird durch die vollständigere Ausscheidung des betreffenden Stoffwechselprod., der Harnsäure, die Menge derselben gesteigert, während beim Hund die B. der Endprod. (Allantoin und Harnsäure) meistens schon eine quantitative ist und deshalb keiner Steigerung fähig ist. (Biochem. Ztschr. 35. 494—502. 19/9. [31/7.] Wiesbaden. Lab. des städt. Krankenhauses.)

RONA.

Emile F. Terroine, *Lecithin und diastatische Wirkungen.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von BANG, LAPIDUS, WOHLGEMUTH, STARKENSTEIN u. a. über den Einfluß von Lipoiden auf diastatische Wrkkg. weist Vf. auf seine Publikationen über denselben Gegenstand in den C. r. de la Soc. de Biologie 63. 374. 619. 665 hin, in denen die Unwirksamkeit des Lecithinzusatzes bei der Lipolyse, wie auch bei der Stärkehydrolyse usw. nachgewiesen wird. (Biochem. Ztschr. 35. 506. 19/9. [3/8.] Paris.)

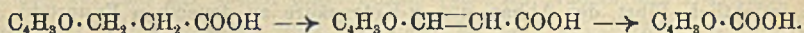
RONA.

Arthur R. Cushny, *Über die Wirkung von Senecioalkaloiden und die Ursache von Lebercirrhose beim Vieh. (Vorläufige Mitteilung.)* (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 188—90. — C. 1911. I. 976.)

GUGGENHEIM.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* 13. Mitteilung. *Verhalten der Furfuracrylsäure und der Furoylessigsäure im Tierkörper.* Bei Einfuhr von 2 g *Furfuracrylsäure* als Na-Salz subcutan beim Hund (0,2 g pro kg) an fünf hintereinander folgenden Tagen konnte aus dem Harn *Furfuracrylsäure* (29,4% der eingeführten S.), *Brenzschleimsäure* (22,4%) und Acetofuran (0,1%) isoliert werden. Nach Verfütterung, resp. subcutaner Darreichung von *Furoylessigsäure* konnten 35,2, bzw. 50,3% davon im Harn nachgewiesen werden. Im Ätherextrakt war eine rechtsdrehende S. vorhanden, möglicherweise die Furan- β -oxypropionsäure. Sowohl *Brenzschleimsäure*, wie *Pyromykursäure*

fehlte in den Verss. Dies zeigt, daß der Abbau der Furanpropionsäure und der Furfuracrylsäure zur Brenzschleimsäure nicht über die Zwischenstufe der β -Keto-säure, der Furoylessigsäure, verläuft; die α, β -ungesättigten SS. können demnach zu den um zwei C-Atome ärmeren SS. abgebaut werden, ohne die Zwischenstufe der β -Keton-säuren zu durchlaufen. — Die Hauptreaktion des beobachteten Überganges kann durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



In einer Nebenreaktion wird sowohl aus Furfurpropionsäure, wie aus Furfuracrylsäure Furoylessigsäure gebildet, die nicht weiter zu Brenzschleimsäure abgebaut werden kann.

Aus dem experimentellen Teil ist die Darst. des *p*-Nitrophenylhydrazons des Acetofurans zu erwähnen. Erhalten durch gelindes Erwärmen einer wss. Lsg. des Acetofurans mit der berechneten Menge *p*-Nitrophenylhydrazin in der 80fachen Menge 40%ig. Essigsäure. Aus der 140fachen Menge verd. A. (4 Tle. absol. A., 3 Tle. W.) ziegelrotes Pulver aus kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. F. 185 bis 186°. (Biochem. Ztschr. 35. 40—48. 18/8. [4/6.] Berlin. Lab. der I. mediz. Klinik der K. Charité.)

RONA.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. 14. Mitteilung. *Über Dehydrierung im Tierkörper*. Bei subcutaner Einfuhr von Hexahydrobenzoesäure und Hexahydroanthranilsäure bei Hunden war eine deutliche Vermehrung der ausgeschiedenen Hippursäure nachweisbar, während nach Applikation von Cyclohexanessigsäure und Cyclohexanolessigsäure weder eine Vermehrung der Hippursäure, noch das Auftreten von Phenacetursäure im Harn der Versuchstiere nachgewiesen werden konnte. Demnach besitzt der Tierkörper die Fähigkeit, bestimmte hydrierte, cyclische Verb. zu dehydrieren unter Oxydation benachbarter H-Atome und Erzeugung einer Doppelbindung. Die Annahme ist berechtigt, daß auch beim Abbau bestimmter gesättigter SS. zu den entsprechenden ungesättigten SS. die Möglichkeit einer analogen Oxydation vorliegt.

Zur Isolierung der Hippursäure aus dem Harn wurde dieser zum dünnen Sirup eingedampft, viermal mit 92%ig. A. in der Wärme extrahiert. Der nach Abdampfen des A. erhaltene Rückstand wird in wenig W. aufgenommen, die wss. Lsg. mit 50—100 ccm 25%ig. Phosphorsäure angesäuert und viermal 12 Stdn. mit Ä. extrahiert. Der äth. Rückstand wird in 50 ccm W. aufgenommen, die wss. Lsg. mit Tierkohle entfärbt, die Tierkohle wiederholt ausgekocht. Die farblose Fl. wird zweimal mit Chlf. ausgeschüttelt, darauf mit 5—10 ccm 25%ig. Phosphorsäure angesäuert und fünfmal mit Essigäther ausgeschüttelt. Der Essigätherauszug hinterläßt nach Verjagen des Essigäthers die Hippursäure in recht reiner Form. Sie wird wiederholt mit PAe. ausgekocht, aus wenig W. umkristallisiert. (Biochem. Ztschr. 35. 49—56. 18/8. [4/7.] Berlin. Lab. der I. mediz. Klinik der K. Charité.)

RONA.

T. Kikkoji, *Über den Abbau des Naphthalinkernes im Tierkörper*. Um zu prüfen, ob auch andere ringförmige Gebilde eine ähnliche Abhängigkeit der Abbaufähigkeit des Kernes von der Struktur der Seitenkette erkennen lassen wie der Benzolring, untersuchte Vf. das Verhalten des α - und β -Naphthalanins im Tierkörper. — Bei Verfütterung von α -Naphthalanin an einen Hund, wurde im Harn das Auftreten eines in W. und Ä. wl. N-haltigen Naphthalinderivates von noch nicht aufgeklärter Zus. beobachtet. Andere Umwandlungsprodd. (namentlich ätherl.) konnten nicht isoliert werden. — Bei Verfütterung von β -Naphthalanin konnten ebenfalls geringe Mengen eines N-reichen, in W. und Ä. unl. Naphthalinderivates ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$?) isoliert werden, außerdem aber noch β -Naphthalinessigsäure und

relativ große Mengen Hippursäure. Nach Einverleibung von 9 g β -Naphthalinchlorhydrat wurden aus dem Harn 1,3 g β -Naphthalinessigsäure und 1,39 g (pro Tag 0,278 g) Hippursäure isoliert. Auch nach Verfütterung von β -Naphthylbrenztraubensäure (5,8 g) konnten aus dem 4-tägigen Harn 0,35 g β -Naphthylessigsäure und 1,75 g Hippursäure isoliert werden. Die Befunde liefern neue Beispiele für den Abbau einer Aminosäure zu der um eine C-ärmere Fettsäure im Tierkörper. Wie ersichtlich führt der Abbau der α -Ketonsäure zu denselben Endprodd. wie die Umwandlung der entsprechenden α -Aminosäure. — Was die Art der Ringsprengung des Benzolkernes anlangt, so zeigen die Durchströmungsversuche mit β -Naphthylbrenztraubensäure, wobei keine Acetessigsäure nachgewiesen werden konnte, daß die Aufspaltung des Naphthalinkernes in den untersuchten Verb. in anderer Weise erfolgt, wie die Ringsprengung der Homogentisinsäure, soweit diese über Acetessigsäure verläuft. Ob die Spaltung des Naphthalinkernes zwischen den C-Atomen 1,2 und 4,5 oder 1,6 und 3,4 stattfindet, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Bei der Darst. des α - u. β -Naphthalinins wurde nach der von ERLNMEYER für das Phenylalanin angegebenen Methode das Naphthaldehyd mit Hippursäure zum Lactimid der Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure kondensiert, diese mit Alkali zur freien Säure aufgespalten, mit Natriumamalgam zum Benzoylnaphthalamin reduziert, die Benzoylgruppe durch Kochen mit verd. S. entfernt, aus dem Naphthalaminchlorhydrat, die freie Aminosäure gewonnen. — Das Lactimid der α -Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure. 27 g α -Naphthaldehyd (Darst. siehe Original) 25 g Hippursäure, 34 g Essigsäureanhydrid, 14 g Natriumacetat werden gut vermischt, 2 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Ausbeute 28 g, F. 168—169° (unkorr.). Zus. $C_{20}H_{13}O_2N$. Aus Xylol und absol. A. rötlichgelbe Nadeln; unl. in W., PAe., wl. in A., Methylalkohol, Bzl., Xylol, ll. in absol. Ä., Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chlf. — α -Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure aus 20 g Lactimid und 3 l 5%ig. KOH; nach Ansäuern sofort krystallinisch. Ausbeute 19,8 g. Zus. $C_{20}H_{15}NO_3$. Aus 50%ig. A. unter Zusatz von W. Büschel von hellgelben Nadeln; bei 218° sintern, bei 221° (unkorr.) schm. Unl. in W., wl. in absol. Ä., in Xylol in der Kälte wl. Ll. in absol. A., Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Chlf., Methylalkohol, Aceton. — α -Naphthylbenzoyl- α -aminopropionsäure. Benzoyl- α -naphthalamin. 18,9 g der Aminoacrylsäure werden in 100 cem 5%ig. KOH gel. mit 300 g 2% Natriumamalgam reduziert, mit 100 cem 15%ig. KOH $\frac{1}{3}$ Stde. gekocht. Ausbeute 13,2 g. Aus 50%ig. A. dünne Blättchen. Zus. $C_{20}H_{17}NO_3$. Schmilzt nach Sintern u. Erweichen bei 192—193°. Wl. in W., Schwefelkohlenstoff, Xylol (in der Kälte), ll. in absol. A., Ä., Essigäther, Chlf., Methylalkohol, Aceton. — α -Naphthalinchlorhydrat; 12 g der Benzoylverb. werden mit 1,6 l 10%ig. HCl 36 Stdn. zum Sieden erhitzt. Gewonnen 7,1 g Chlorhydrat. Zus. $C_{13}H_{14}O_2N$; daraus das α -Naphthalinin, $C_{13}H_{13}NO_2$ (1,95 g), F. 240° unter Zers.

Synthese des β -Naphthalinins. Das Lactimid der β -Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure aus 17 g β -Naphthaldehyd, 15,5 g Hippursäure, 23 g Essigsäureanhydrid und 10 g Natriumacetat. Ausbeute 21,5 g. Aus Methylalkohol hellgelbe Nadeln. F. 147—148° (unkorr.). Zus. $C_{20}H_{13}O_2N$. Unl. in W., PAe., wl. in Methylalkohol, A., Aceton, ll. in Essigäther, Bzl., Ä., Chlf. — β -Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure, aus dem Lactimid durch Kochen mit 5%ig. KOH. Ausbeute fast theoretisch. Aus Methylalkohol bei Zusatz von W. Nadeln. F. 229—230° (unkorr.) unter Gasentw. Unl. in W. und PAe., wl. in Methylalkohol, Aceton, ll. in A., KOH, wl. in Ä., Essigäther, Bzl., NaOH. — β -Naphthylbenzoyl- α -aminopropionsäure (Benzoyl- β -naphthalinin) durch Reduktion der vorherigen Verb. mit Natriumamalgam. Ausbeute fast theoretisch. Aus der 7-fachen Menge 50%ig. Methylalkohol Blättchen, F. 164° (unkorr.). Zus. $C_{20}H_{17}O_3N$. Unl. in W. und PAe., wl. in Bzl., Toluol, ll. in A.,

Methylalkohol, Ä., Chlf., Aceton, Essigäther. — β -Naphthalaninchlorhydrat, Darst. 12 g der vorigen Verb. werden mit 1,6 l 10%ig. HCl 36 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Daraus das β -Naphthalanin, $C_{13}H_{13}NO_3$, Kugeln, F. 263—264° (unkorr.) unter Zers. — Darst. der β -Naphthylbrenztraubensäure aus der β -Naphthylbenzoyl- α -aminoacrylsäure durch Kochen mit KOH. Aus 50%ig. A. nach Zusatz von W. oder aus Toluol unter Zusatz von PAe. Nadeln und Blättchen. Zus. $C_{13}H_{10}O_3$. F. 192° (unkorr.) unter Zers., swl. in W., PAe., Schwefelkohlenstoff, wl. in Toluol, Bzl., Chlf., ll. in A. und Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung. — Darst. der β -Naphthylessigsäure aus β -Naphthylessigsäurenitril (aus 50%ig. A. Nadeln u. Blättchen, F. 86° uncorr.) durch Erhitzen mit konz. HCl 7 Stdn. im Rohr auf 110°. Aus h. W. umkristallisiert, schm. bei 140° (unkorr.). (Biochem. Ztschr. 35. 57—87. 18/8. [14/7.] Berlin. Lab. d. 1. med. Klinik d. K. Charité.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Mathieu, *Über die Bildung von Mercaptan bei der alkoholischen Gärung.*

Die vom Vf. hauptsächlich am Wein beobachtete B. von Äthylmercaptan kann stattfinden, so oft Schwefelwasserstoff im Wein entsteht. Schwefelwasserstoff kann sich bilden, entweder durch Einw. des Weins auf ein Sulfid (im Flaschenglase), oder auf das zum Blaufärben des Zuckers verwendete Ultramarin oder auch durch reduzierende Wrkg. der Hefe: 1. in Ggw. von Schwefel (der noch an den Trauben haften geblieben ist oder vom Schwefeln der Fässer her stammt) oder 2. in Ggw. von natürlichen oder dem Most künstlich zugesetzten Sulfaten (Zuckerung, Schwefelung und Oxydation der SO_2) oder 3. in Ggw. von schwefeliger S., die teils vom Schwefeln her stammt, teils in irgend welcher Form zugesetzt wird. Die gebildete Menge hängt von der Menge des S-haltigen Prod. ab, aber mehr noch von der Temp. u. der Natur desselben; sie wächst mit der Temp. und ist am intensivsten bei den leicht reduzierbaren Schwefelkörpern, z. B. den Sulfiten und reiner SO_2 . Sie variiert auch mit der reduzierenden Kraft der Heferassen. — Zu Beginn derjenigen Gärungen, in deren Verlauf Mercaptan entsteht, bemerkt man das Auftreten von Schwefelwasserstoff ohne Mercaptan; letzteres kann sich nur in Ggw. von Alkohol bilden. Es scheint, daß seine B. hauptsächlich in dem Monat nach der starken Gärung stattfindet, wenn die Zucker als Nährstoffe der Hefe erschöpft sind. Manches mal folgt dem Mercaptangeruch ein solcher nach geröstetem Brot, doch ist bei Wein in Flaschen ein Brotgeruch niemals wahrgenommen worden, so daß er möglicherweise auf die Erwärmung des Holzes beim Anlegen der Faßdauben zurückzuführen ist, was mit der Annahme von WINDISCH und LINTNER übereinstimmt, daß er mit Furfurol zusammenhängt. Ein Zusatz von Furfurol zu einem mercaptanisierten Wein ließ jedoch den Brotgeruch in einen solchen von grauem Kautschuk umschlagen.

Das sicherste Mittel, um die B. von Mercaptan zu verhüten, ist die Entfernung der Hefe und des Gelägers sofort nach beendeter Gärung oder wo das nicht zugänglich ist, die Trennung von Wein u. Hefe sofort bei Beobachtung eines anormalen Geschmacks. Bei moussierenden Weinen, die beträchtliche Mengen SO_2 enthalten, muß die Schaumgärung bei tiefer Temp. und besonders bei Abschluß des Lichtes vorgenommen werden. — Um den Mercaptangeschmack zu verringern, empfiehlt es sich, Wein mit frischer Hefe zu peitschen, Branntwein zwölf Stunden in Ggw. von Kupfer stehen zu lassen; in letzterem Fall greifen die SS. das Cu an und sättigen den Branntwein mit Kupferacetat, weshalb er verd. und nochmals dest. werden muß. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 971—76. Juni. [4/4.]* Stat. ömol. Beaune [Côte-d-Or]-Paris.)

BLOCH.

R. O. Herzog und O. Saladin, *Über Veränderung der fermentativen Eigenschaften, welche die Hefezellen bei der Abtötung mit Aceton erleiden*. Vff. untersuchten, wie sich lebende und Acetonhefe von gleicher Gärkraft gegenüber einer Zuckerart (z. B. Dextrose) in bezug auf die Umsatzgeschwindigkeit gegenüber anderen Zuckerarten (Lävulose, Mannose und Galaktose) verhalten. Es zeigte sich, daß durch Abtötung der Hefezellen mit Aceton das Gärungsvermögen der Hefe gegenüber den einzelnen Zuckerarten gänzlich verschoben wird. Während die lebende Hefe Dextrose am schnellsten, Lävulose viel langsamer und Mannose nur etwa halb so schnell vergärt, wirkt die Acetonhefe am schnellsten gegenüber Lävulose, langsamer gegen Dextrose, am langsamsten bei Ggw. von Mannose. — Galaktose wird nicht vergoren. — Berechnet man die Geschwindigkeitskonstanten nach der Formel:

$$v = \frac{1}{t} \log \frac{c_0 + (c_0 + c_t)}{c_t},$$

so ergeben sich bessere Werte, als wenn man die Formel:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c_0}{c_t}$$

anwendet. — Die Verss. sollen ein Beispiel für eine allgemein anwendbare Methode zur Prüfung auf die Einheitlichkeit eines Fermentes geben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 263—83. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) KEMPE.

R. O. Herzog und O. Ripke, *Über das Verhalten einiger Pilze zu organischen Säuren*. I. Mitteilung. (Vgl. HERZOG und MEIER, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 57; C. 1909. I. 1424.) Vff. untersuchten das Wachstum von *Mycoderma cerevisiae*, *Monilia candida* und *Oidium lactis* auf Nährlsgg. (nach USCHINSKY), welche $\frac{1}{2}$ —3% folgender SS. enthielten: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure, Traubensäure und Citronensäure. Sie bestimmte die Säuremengen, welche nach $1\frac{1}{2}$ Monaten von den Pilzen zum Verschwinden gebracht wurden. Die näheren Ergebnisse der Verss., welche sowohl die spezifische Elekionsfähigkeit wie die mitunter erhebliche Säurefestigkeit der Pilze zeigten, sind aus der Tabelle des Originals zu ersehen. — Ähnlich wie früher das Verhalten von *Penicillium glaucum* (cf. HERZOG und MEIER, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 35; C. 1908. II. 1525) wurde auch das Verhalten von mit Aceton und Ä. getötetem *Oidium lactis* gegenüber SS. geprüft. Während Milchsäure von dem abgetöteten Pilzmycel unter Entw. von CO_2 zers. wurde, waren die Resultate negativ, wenn statt Milchsäure Bernstein- oder Mandelsäure angewandt wurde, obwohl die lebenden Pilze, wenigstens die erstere S. sicher zum Verschwinden brachten. — Durch lange Behandlung mit fl. Luft konnte das Pilzmycel nicht getötet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 284—89. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) KEMPE.

R. O. Herzog, O. Ripke und O. Saladin, *Über das Verhalten einiger Pilze zu organischen Säuren*. II. Mitteilung. Während in der vorstehenden Mitteilung gezeigt ist, daß die dort genannten Pilze verschiedene organische SS. unter CO_2 -Entw., also unter Oxydation zum Verschwinden bringen; gibt die vorliegende Mitteilung ein Beispiel für eine andere Art der Verarbeitung von freier S., und zwar durch *Mycoderma cerevisiae*. Es wurde das Verhalten des mit Aceton getöteten Pilzes gegenüber Milchsäure, Mandelsäure, d-Weinsäure, l-Weinsäure und Bernsteinsäure untersucht. Während die betreffenden SS. durch das Pilzmycel verzehrt werden, nimmt die Produktion von CO_2 auf Zusatz der Säure ab.

Ebenso verhalten sich übrigens auch lebende Pilze. Die Verss. zeigen also, daß die Säureabnahme nicht durch Oxydation zu erklären ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine weitergehende chemische Umwandlung der Säure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 290—301. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

B. O. Herzog und O. Saladin, *Über das Verhalten einiger Pilze gegen Aminosäuren*. Bringt man zu gut gewachsenen Pilzrasen von *Penicillium glaucum* *Leucin*, so steigt die Atmungskohlensäure nicht unerheblich. Führt man den Vers. so aus, daß man den Zusatz erst dann macht, wenn die normale CO_2 -Produktion der Pilze annähernd konstant ist (nach ca. 18 Tagen), und berechnet man die Überproduktion an CO_2 , so erhält man weit größere Zahlen, als durch die gänzliche Verbrennung von *Leucin* gewonnen werden können. Diese Überproduktion ist als Reizerscheinung aufzufassen oder wahrscheinlich auf Reaktionskopplung zurückzuführen. — Wurde in W. gel. *Leucin* mit Pilzmasse von *Penicillium glaucum*, die mit Aceton getötet war, versetzt, so wurden stets größere Mengen CO_2 erhalten, als wenn die getöteten Pilze zu W. gebracht wurden. Auch bei anderen Aminosäuren scheinen die gleichen Verhältnisse vorzuliegen. — Verss. mit anderen Pilzen und zwar mit *Mucor Boidin* und *Aspergillus niger* ergaben negatives Resultat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 302—7. 10/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

KEMPE.

Hans Euler und Sixten Kullberg, *Versuche zur Reindarstellung der Invertase*. Vf. haben die Darstellungsmethode für Invertase (vgl. EULER, LINDBERG u. MELANDER, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 152; C. 1910. II. 1831) in verschiedener Weise abgeändert. Zur Darst. größerer Mengen wirksamer Invertasepräparate erwies sich eine Enteiweißung des Autolysehefesaftes mit Bleiacetat und Kaolin und die darauf folgende Fällung mit A. als sehr geeignet. Die Präparate waren zwar eiweißfrei, enthielten aber noch größere Mengen N (ca. 4,5%), von dem aber ein großer Teil durch Diffusion entfernt werden konnte. Der Stickstoffgehalt scheint im wesentlichen von anwesenden Monoaminosäuren herzuführen. — Aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Invertase suchten Vf. das *Mol.-Gew. der Invertase* zu berechnen (vgl. Ann. der Physik 63. 273). Es ergab sich der Wert 27000. — Zwischen dem Gehalt der Lsgg. an Invertasepräparat und ihrer Wirksamkeit ergab sich eine ausgedehnte und vollständige Proportionalität. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 335 bis 344. 14/8. [24/6.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.)

KEMPE.

Hygiene und Nahrungsmittellehemic.

F. Bordas, *Die Kryoskopie und die Wässerung der Milch*. Vf. empfiehlt die Eiskochsalz-Kältemischung durch ein Gemisch von Aceton mit fester CO_2 unter Benutzung von D'ARSONVAL-DEWARSchen Gefäßen zu ersetzen. Indem man dem Aceton von Zeit zu Zeit etwas feste CO_2 zusetzt, gelingt es leicht, das Bad stundenlang auf -10 oder -12° zu erhalten. Dort, wo die Beschaffung von komprimierter CO_2 nicht möglich ist, kann man sich dadurch helfen, daß man Aceton in DEWARSchen Gefäßen verwendet, welches vorher in einem Eis-Kochsalzgemisch abgekühlt worden ist. (Ann. des Falsifications 4. 301—2. Juni.)

DÜSTERBEHN.

S. Keimatsu, *Zur Kenntnis des Sojabohnenöles*. Sojabohnenöl, D.¹⁵ 0,9265; F. —7 bis 8° ; VZ. 190, enthält 0,2% *Phytosterin*, in welchem *Stigmasterin* nicht nachweisbar ist, ferner 12% gesättigte SS., in denen *Stearin-* und *Palmitinsäure*

vorwiegen, und ca. 80% ungesättigte SS., von denen 50% eine *isomere Linolsäure* darstellen, die eine Oxysäure, F. 158—159°, liefert. Außerdem betragen *Linolsäure* (Oxysäure: Sativinsäure, F. 173—175°) und *Ölsäure* (Oxysäure: Dioxystearinsäure, F. 126—127°) zusammen ca. 15% der ungesättigten SS. (Chem.-Ztg. 35. 839—40. 1/8. Dalny [Mandschurei].) ALEFELD.

H. Matthes und A. Dahle, *Über Sojabohnenöl*. Untersucht wurden ein gereinigtes u. ein ungereinigtes Öl, die folgende Konstanten zeigten. Der erste der beiden Werte bezieht sich auf das gereinigte, der zweite auf das ungereinigte Öl. D_{20}^{15} 0,9260, 0,9265, E. —11,5 bis —12°, n_D^{40} = 1,4680, 1,4680, SZ. 5,711, 1,713, EZ. 186,589, 192,587, VZ. 192,3, 194,3. HEHNERsche Zahl 94,07, 95,52, Jodzahl nach 18-stündiger Einw. 131,3, 132,6, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,7549, 0,7549, POLENSKESche Zahl 0,7843, 1,0784, spez. Drehungsvermögen 0, Elaidinrk. positiv. Die nähere Unters. des Öles ergab, daß das Sojabohnenöl ca. 94% Gesamtfettsäuren enthält, und zwar ca. 15% feste, gesättigte und ca. 80% fl., ungesättigte Fettsäuren. Die Fettsäuren liegen als Glycerinester vor; freie Fettsäuren sind nur in geringer Menge vorhanden. Als feste Fettsäure ist nur Palmitinsäure vorhanden. Die fl. Fettsäuren bestehen aus ca. 70% Ölsäure, ca. 24% Linolsäure und ca. 6% Linolensäure. Über die Unters. des Unverseifbaren s. das folgende Ref. — Durch die Feuchtigkeit der Luft wird die SZ. des Öles erhöht. Reiner O, sowie reiner O in Verb. mit der Luftfeuchtigkeit wirken auf die Jodzahl nicht, dagegen wird dieselbe durch den atmosphärischen O im Verein mit der Luftfeuchtigkeit erniedrigt.

Zur *Dest. der ungesättigten, fl. Fettsäuren im Vakuum* benutzten Vf. einen besonderen, im Original abgebildeten, von der Firma WARMBRUNN, QUILLITZ & Co. in Berlin in den Handel gebrachten *Kolben*, durch welchen ein Überspritzen der Fettsäuren verhindert wird. (Arch. der Pharm. 249. 424—35. 26/8. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Matthes und A. Dahle, *Über Phytosterin der Sojabohnen*. (Vgl. T. KLOBB u. A. BLOCH, Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 422; C. 1907. II. 77 u. vorst. Ref.) Die von KLOBB u. BLOCH beschriebenen Verb. dürften nicht völlig rein gewesen sein. — Aus den Unters. der Vf. ergibt sich folgendes. Die unverseifbaren Anteile des Sojabohnenöles betragen ca. 0,7%. Dieses Prod. läßt sich durch Ausfrieren in PAE.-Lsg. leicht in einen festen u. einen fl. Anteil zerlegen. Der feste, kristallinische Anteil beträgt ca. 55%, der fl. ca. 45%. Der feste Anteil besteht zu ca. 2,4% aus einem mit dem *Stigmasterin* der Calabarbohnen von A. WINDAUS und A. HAUTH völlig identischen Phytosterin mit zwei Doppelbindungen, F. 169°, $[\alpha]_D^{15}$ = —45,45° (in Chlf.), und zu ca. 97% aus einem Phytosterin mit einer Doppelbindung, F. 139°. Der fl. Anteil besteht aus O-haltigen, ungesättigten Verb., die Phytosterinrkk. geben. Die Elementaranalyse lieferte für dieses fl. Prod. die gleichen Werte wie für das Phytosterin vom F. 139°. Verss., aus dem fl. Prod. die Phytosterine mit Hilfe von Digitonin nach den Angaben von WINDAUS als Additionsprod. abzuschneiden, führten zu keinem Ergebnis. — Das dem Phytosterin vom F. 139° entsprechende Phytosterinacetatdibromid, $C_{20}H_{46}O_2Br_2$, bezw. $C_{20}H_{48}O_2Br_2$, ist eine weiße, amorphe M. vom F. 125°, welche bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Verseifung das *Phytosterin*, $C_{27}H_{44}O$, bezw. $C_{27}H_{46}O$, F. 139°, $[\alpha]_D^{15}$ = —22,83° (in A.-Ä.), lieferte. — Der fl. Anteil des Unverseifbaren bildete eine bei —10° noch nicht erstarrende, gelbbraune, sirupöse Fl. von angenehm aromatischem Geruch, n_D^{50} = 1,4835, Jodzahl 124,4, $[\alpha]_D$ = 0. Mit Digitonin bildete dieses fl. Prod. nur zu einem sehr geringen Teil eine Additionsverb., Kristalle aus verd. Holzgeist, bräunen sich bei 240°, zers. sich bei 260°, $[\alpha]_D^{15}$ = —44,66° (in Methylalkohol). Das aus dem Additionsprod. abgeschiedene freie Phytosterin zeigte

die gleichen Eigenschaften wie das ursprüngliche fl. Unverseifbare. (Arch. der Pharm. 249. 436—44. 26/8. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Niro Masuda, *Zur Frage des Mechanismus der Glucosurien*. Es sollte festgestellt werden, ob *Nicotin* beim pankreatisch-diabetischen Hunde die Zuckerausscheidung in derselben Weise hemmen kann, wie bei der Adrenalinglucosurie. In 3 Verss. zeigte sich keine diesbezügliche Einw. auf die Ausscheidung des Zuckers. Bei gleichzeitiger Injektion von *Nicotin* u. *Adrenalin* wird die Glucosurie nicht gesteigert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 246—49. 3/8. Berlin. II. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Paolo Alessandrini, *Die Bedeutung und das Wesen der Calmetteschen Cobragiftreaktion für die Diagnose der Tuberkulose*. (Vgl. CALMETTE, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1076; C. 1908. II. 190.) Bei der Nachprüfung der Rk. an 112 Patienten erwies sich die Rk. auch an Nichttuberkulösen positiv. Von den geprüften 17 Tuberkulösen gaben nur 9 Fälle die postulierte *Aktivierung der Cobragifthämolyse* von Pferdeblut. Die Rk. ist demnach zur Diagnose nicht verwendbar. Auch die theoretische Grundlage des von CALMETTE vorgeschlagenen Verf. scheint unrichtig zu sein. Danach würde die positive Rk. beim Tuberkulösen auf einem erhöhten Lipoidgehalt beruhen. Die aktivierende Eigenschaft scheint aber nicht eine nur den Lipoiden des Serums zugehörige Eigenschaft zu sein. Auch der in A. unl. Teil des Trockenserums besitzt aktivierende Eigenschaften. Bei A.-Extraktion finden Veränderungen statt, welche bedingen, daß die Summe der aktivierenden Substanzen in dem in A. l. und unl. Anteil verschieden wird von der Menge der Aktivatoren im ursprünglichen Serum. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 238—45. 3/8. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Georg Lockemann, *Zur Chemie des Tuberkulins*. Vf. hat die Kulturflüssigkeit von Tuberkelbacillen, denen als einzige Stickstoffquelle *Asparagin* zu Gebote stand mit verschiedenen Reagenzien auf Anwesenheit von Eiweiß geprüft. Er erhielt positive Rkk., so daß also durch die *Lebenstätigkeit der Bakterien eiweißartige Substanzen* gebildet sind, die aus den einfachen Bestandteilen der Nährlsg. entstanden, in diese zurückkehrten. — *Endotin*, ein eiweißfreies *Tuberkulin*, daß von der Gesellschaft *Tuberkulin* in St. Petersburg in den Handel gebracht wird, bei exakten physiologischen Verss. aber versagt hat, gab keine Eiweißrkk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 389—97. 14/8. [5/6.] Berlin. Chem. Abteil. des Inst. für Infektionskrankheiten.)

KEMPE.

Kenji Kojo, *Über Unterschiede im Harnbefunde beim Gesunden und Carcinomatösen*. Nach SALKOWSKI (Berl. klin. Wchschr. 42. 533; C. 1910. I. 1892) ist die Menge des durch A. fällbaren N des Harns beim Carcinomkranken stark über die Norm erhöht. Da es wahrscheinlich war, daß dieser Teil des Harn-N den Charakter von Oxyproteinsäure oder hochmolekularen Polypeptiden hat, die durch Metallsalze fällbar sind, hat Vf. die Mengen N bestimmt, die im normalen Harn u. im Harn von Carcinomkranken durch Bleisubacetat oder durch Zinksalze fällbar sind. Es zeigte sich, daß die Menge des durch diese Metallsalze fällbaren N bei Carcinomkranken ungefähr doppelt so groß als bei gesunden Menschen ist. Diese Vermehrung dürfte auf eine Stoffwechselstörung zurückzuführen sein. Das Verhältnis des fällbaren N zum Gesamtstickstoff im Harn war zu verschiedenen Tageszeiten immer dasselbe.

Die Best. des Harn-N nach der Methode des Vf. dürfte vielleicht für eine klinische Carcinomdiagnose verwertbar sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 416—33. 21/8. [1/7.] Berlin. Chem. Abteil. des pathol. Inst. der Univ.) KEMPE.

Masahiko Tanaka, *Über Kalkresorption und Verkalkung*. Vf. stellte Unterss. über die Löslichkeit von Kalkphosphat u. Knochensubstanz in lebenden Zellen an, wie auch über die Ablagerung von Kalksalzen im Tierkörper. Die Ergebnisse müssen im Original eingesehen werden. — Was die Zus. der Kalkablagerungen anlangt, so hängt diese von der Zus. der umspülenden Fl. ab. Die Konstanz in der Zus. der Knochensubstanz und der Verkalkungen wird nicht veranlaßt durch die B. einer bestimmten chemischen Verb., sondern vor allem durch den annähernd konstanten Carbonat- u. Phosphorgehalt des Blutplasmas u. der Lymphe. (Biochem. Ztschr. 35. 113—33. 18/8. [13/7.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

K. Feist und Ch. Garnier, *Über die physikalischen Konstanten des Bromoforms im Deutschen Arzneibuch V*. Vff. weisen darauf hin, daß die vom Deutschen Arzneibuch V. für das offizinelle Bromoform, welches 4% absol. A. enthält, geforderten Konstanten, verglichen mit den Angaben der Literatur, in mancher Hinsicht auffällig sind. Infolgedessen haben Vff. diese Angaben bei reinem Bromoform und solchem mit 1, 2, 3 und 4% absol. A. einer erneuten Prüfung unterzogen, wobei sie folgende Werte fanden:

	D.	E.	Kp.	Druck
Reines CHBr_3	2,895	7,5°	145,5—146°	747,5
„ „	—	—	146—147°	753
„ „	—	—	146,5°	757,5
CHBr_3 + 1% A.	2,814 25	5,75—6°	146,5°	747,5
CHBr_3 + 2% A.	2,769 6	5,25—5,5°	146—146,5°	747,5
CHBr_3 + 3% A.	2,697 6	4,5°	146,5—146,75°	747,5
CHBr_3 + 4% A.	2,635 4	4°	146,25°	747,5
Konstanten des D.A.B. V.	2,829—2,833	5—6°	148—150°	—

Die Bestst. wurden bei einer Lufttemp. von 17—19° ausgeführt. — Es erscheint wünschenswert, im Arzneibuch neben den Kpp. auch den Luftdruck anzugeben. (Arch. der Pharm. 249. 458—63. 26/8. Gießen. Pharm.-chem. Abt. des chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

K. Enz, *Spiritus aetheris nitrosi*. Vf. kritisiert die Darstellungs- u. Prüfungsvorschriften des D.A.B. V. u. sagt zum Schluß, daß, solange das Arzneibuch eine maßanalytische Methode oder eine Best. des Äthylnitrits mit dem Nitrometer nicht vorschreibt, man sich mit den gegebenen Anweisungen zurechtfinden muß. Die Identitätsrk. mit Ferrosulfat ist in der angegebenen Form unbrauchbar und wie folgt abzuändern. Man unterschichtet 5 cem Salpetergeist mit 5 cem H_2SO_4 und führt die Ferrosulfatlg. zwischen die beiden Fl. ein; je nach dem Äthylnitritgehalt des Präparats tritt sofort oder in kurzer Zeit ein starker, an Breite zunehmender oder ein schwacher, brauner Ring auf. Solange die jetzige Darstellungsvorschrift gilt, sind Präparate mit mindestens 1% Äthylnitrit noch zuzulassen. Die Selbstherst. des Präparates ist anzuraten. (Apoth.-Ztg. 26. 717—19. 26/8.) DÜSTERBEHN.

George M. Beringer jr., *Herstellung von neutralen Lösungen von Salvarsan*. Angaben über Herst. und Sterilisierung von S. und Lauge, Winke betreffs schneller und exakter Ausführung der Neutralisation. (Amer. Journ. Pharm. 83. 371—73. August.) GRIMME.

Burroughs Wellcome und Co., *Über Epinine*. Vf. wenden sich gegen die Ausführungen BIBERFELDS (S. 782) und führen folgendes aus: Epininelsg. ist die 1%ig. Lsg. von Epinine und nicht eine 10%ig. Hieraus ergibt sich eine Aktivität zu Adrenalin von 1:5—1:10, zu Suprarenin von 1:6—1:7. Epinine ist nicht der Methylester des Homorenon (Äthylaminoacetocatechol), sondern 3,4-Dihydroxyphenyläthylmethylamin. (Apoth.-Ztg. 26. 779. 13/9.) GRIMME.

K. Amberg, *Über das Mutterkorn von Elymus arenarius*. Das betreffende Mutterkorn gleicht äußerlich sehr dem kleinen russischen, ist jedoch weniger tief gefurcht und etwas heller in der Färbung. Seine Länge beträgt im Maximum 25 mm. Vf. isolierte 29,35% Fett und 0,105% krystallinisches Alkaloid. Rk. auf Ergotin sehr deutlich. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 489—90. 2/9. Zürich. Pharm. Lab. des eidgenöss. Polytechnikum.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Cesáro, *Über einen Fall von Krystallisation durch Entspannung*. Zwei durch Druck erhaltene Zylinder von Wismutsulfid und von Schwefel zeigten sich nach zehn Jahren an der Oberfläche besät mit kleinen, glänzenden Körnern, welche u. Mk. als vollständig ausgebildete Krystalle mit spiegelnden Flächen erschienen. Die Krystalle des Schwefels waren kleiner als die des Wismutsulfids und die Flächen zahlreicher als bei natürlichen Krystallen. Der Vf. vermag für diese Krystallisation keine andere Erklärung zu finden, als daß sie auf die langsame Entspannung zurückzuführen ist, welche dem auf die Substanzen ausgeübten Druck gefolgt ist. Es ist dies vielleicht ein Mittel, Krystalle zu erhalten, wenn andere Methoden versagen. Die Tatsache, daß die Krystalle besonders an der Oberfläche entwickelt sind, ist wohl auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen, wie die, welche die Capillarscheinungen hervorruft. — Der Streit, ob durch Druck oder Entspannung ohne Wärmezufuhr Krystallisation eintreten kann, dürfte durch diese Fälle entschieden sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 436 bis 437.) BLOCH.

Ferruccio Zambonini, *Baddeleyit und Pyrrith von Monte Somma*. Vorläufige Mitteilung. Vf. beschreibt das V. von Baddeleyit und Pyrrith auf einem zirkonreichen Block von Sanidinit. Baddeleyit, in dem mikrochemisch Zr nachgewiesen wurde, wurde zum Teil in farblosen, zum Teil in dunkelgrünen, meist in hellgrünen Krystallen erhalten. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, q {011} r {101}. Der Pyrrith wurde in sehr kleinen oktaedrischen Kryställchen beobachtet. (Att. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 129—30. 6/8. Palermo. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Baur, *Über einige künstliche gesteinbildende Silicate*. Dem Vf. ist es gelungen, einige gesteinbildende Silicate darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die amorphen Bestandteile in einem geschlossenen Stahlzylinder mit W. auf Temp. von 300—500° erhitzt. Nach einigen Stunden hatten sich die betreffenden Silicate in zwar kleinen, aber wohl ausgebildeten Krystallen aus der für die krystallinische Phase stark übersättigten Lsg. ausgeschieden. Zur Identifizierung der erhaltenen

Präparate dienten die Methoden der optischen Krystallanalyse unter dem Mikroskop. Es gelang die Darst. von: *Quarz, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfausjait, Analcim, Kaliumnephelinhydrat, Andalusit, Prophyllit, Muskowit, Desmin, Gyrolith, Pektolith u. Kaliumpektolith*, also von Feldspaten oder deren Nachbargruppen. Die Darst. von Kalksilicaten ist nicht gelungen; daher muß man schließen, daß diese einen wesentlich anderen Existenzbereich haben wie die Alkalisilicate. Die erhaltenen Präparate werden unter dem Mikroskop demonstriert. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 739—41. 1/9. [27/5.*] Vortrag Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft. Kiel. Braunschweig.) SACKUR.

L. Duparc, M. Wunder und R. Sabot, Beitrag zur Kenntnis der Pegmatit-mineralien. 1. *Beryll* von Maharitra. Die kristallographische, optische u. chemische (unten 1.) Unters. eines großen, blaß blaugrün gefärbten Krystalls (D. 2,8474) lehrt, daß auf Madagaskar zwei ganz verschiedene Typen von Beryll vorkommen (vergl. LACROIX, Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 218; 33. 37; C. 1908. II. 1533; 1910. I. 1287 und obige Autoren, Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 53; C. 1910. I. 1287). — 2. *Rhodizit* von Ampakita, glasglänzend, Härte 8, D. 3,344, pseudoregulär, schwach doppeltbrechend, nach Analyse 2 ist die Formel $B_4Al_6Be_2(Li,K,Cs,Rb,Na,H)_4O_{30}$.

	SiO ₂	BeO	Al ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Glüh- verlust	B ₂ O ₃ (a. d. Diff.)
1.	61,67	11,76	17,41	Sp.	1,99	2,05	0,68	1,34	0,87	2,20	—
2.	3,18	14,93	27,40	0,11	0,68	1,78	1,41	2,29	3,47	1,42	43,33.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 131—39. Mai-Juni.)

ETZOLD.

Karl Schlier, Über ein Molybdänbleierzvorkommen in Oberbayern. Im Höllental bei Garmisch-Partenkirchen setzen im Wettersteinkalk Klüfte auf, die lokal mit Gelbbleierz, Galmei, derbem Bleiglanz, sowie Zinkblende erfüllt sind. Der alte nicht rentable Bergbau soll auf rationeller Basis wieder aufgenommen werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 475—79. 2/9.) ETZOLD.

A. Koss, Untersuchung eines Erdwaxes von Borislaw. Statt die einzelnen Bestandteile des Erdwaxes durch Dest. zu gewinnen, wobei durch die hohe Temp. hervorgerufene Umwandlungen nicht unmöglich sind, versucht Vf. durch Extraktion mit Lösungsmitteln, wie Ä., Aceton, Chlf., einzelne Individuen zu isolieren, was jedoch auch nach dieser Methode nicht gelingt. In mehreren flüssigen und paraffinartigen Prodd. konnte kein Cholesterin nachgewiesen werden, so daß eine eventuelle Aktivität auf eine Fraktion vom $Kp_{-10,5}$ 229—305° zurückgeführt werden muß. Je höher der F. der einzelnen Paraffine ist, desto größer wird das spezifische Gewicht und die Jodzahl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 846 bis 855. 15/7.) FRÖHLICH.

C. Porlezza und G. Norzi, Anreicherung der radioaktiven Emanation der Gase der borhaltigen Soffionen mittels Kohlenstoff bei niedriger Temperatur. Die Vf. untersuchten, bei welcher Höchsttemp. eine vollständige Absorption der Emanation aus Soffionengasen mittels Kohle möglich ist, und bis zu welchem Grade die Emanation bei dieser Temp. angereichert werden kann. Das aus einer der aktivsten Soffionen stammende Gas (9300 ccm) gab ohne irgend welche Vorbehandlung mit einem Glockenelektroskop von der elektrostatischen Kapazität 14,5 [cm] eine Zerstreung von 12000 Volt/Stde. Der durch Befreiung von CO₂ u. H₂S erhaltene Gasrückstand besaß eine Radioaktivität von 200000 Volt/Stde. Sowohl das natürliche als auch das von CO₂ u. H₂S befreite Gas erwies sich als inaktiv, nach-

dem es ein Kohle enthaltendes u. mit Kohlensäure-Äthergemisch gekühltes Rohr (-77°) durchstrichen hatte. Bei gewöhnlicher Temp. verlor das natürliche Gas beim Überleiten über Kohle nichts von seiner Aktivität. Dasselbe zeigte sich bei 0 und -10° . Bei -16° und bei -20° wurde die Aktivität auf die Hälfte reduziert. Um festzustellen, welche Menge Gas durch Kohle bei -77° inaktiv gemacht werden kann, ließen die Vf. das gereinigte Gas literweise die Röhre mit Kohle passieren. Beim 17. l wurde festgestellt, daß die Aktivität des die Röhre verlassenden Gases auf 50% gesunken war. Durch Erwärmen der die gesättigte Kohle (5 g) enthaltenden Röhre wurde ein Gas erhalten, dessen Aktivität im Vergleich zu dem ursprünglichen Gasrückstand 34-mal so groß war, d. h. 6800000 Volt/Stde. betrug. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 932—34. [18/6.*] Pisa. Inst. f. allgem. Chemie.) BUGGE.

C. Porlezza und G. Norzi, *Über den radioaktiven Tuff von Fiuggi, seine okkludierten Gase und seinen Gehalt an Radium und Uran*. Verss., nach den bekanntesten Methoden im radioaktiven Tuff von FIUGGI Helium nachzuweisen, gelangen erst, als 1 kg dieses Gesteins zers. und das hierbei erhaltene Gas nach der Entfernung von CO_2 und O über Kohle bei der Temp. der fl. Luft geleitet wurde. Deutlich sichtbar waren die gelbe und die grüne Linie (5875,87 und 5015,73). Der sehr geringe Heliumgehalt des Tuffs findet seine Erklärung in der Tatsache, daß die größte Menge des in einem porösen Gestein enthaltenen Heliums durch Auswaschen mit W. allmählich in Freiheit gesetzt wird. Der nach der Methode von STRUTT ermittelte Radiumgehalt des Tuffs beträgt pro g 5×10^{-12} g. Theoretisch würde sich hieraus ein Urangehalt von $0,676 \times 10^{-5}$ g pro g des Gesteins ergeben; die Analyse ergab einen Gehalt von $0,76 \times 10^{-5}$ g. Die Differenz (1,11%) deutet an, daß das radioaktive Gleichgewicht zwischen Radium und Uran noch nicht erreicht ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 935—39. 18/6.) BUGGE.

Analytische Chemie.

E. Ebler, *Zum allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff*. Der Vf. beschreibt Abänderungen gegenüber der früheren Vorschrift (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 61; Ztschr. f. anal. Ch. 47. 555; C. 1908. I. 157; 1908. II. 1634), die sich als zweckmäßig erwiesen haben. — *Auffindung und Abscheidung des Arsens*. Es empfiehlt sich, vor jeder anderen Operation das Arsen aus der Analysesubstanz abzudestillieren, am besten nach JANNASCH und SEIDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1218; C. 1910. I. 2034) unter Zusatz etwa der doppelten Menge Hydrazinbromids (weniger gut eines äquivalenten Gemisches von Hydrazinchlorid oder -sulfat und KBr) so lange mit konz. HCl, bis kein As mehr übergeht (H_2S - oder BETTENDORFFS Probe), u. weist das As im Destillat nach. Diese Entfernung des As ist auch beim üblichen Schwefelwasserstoffverf. zu empfehlen. — *Komplexe Cyanverbindungen*. Die mehrfach empfohlene Zerstörung der komplexen Cyanverbb. durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 ist nicht ratsam, neben anderen Gründen auch deswegen, weil dabei Hg-, Sn-, Sb- und As-Halogenide durch Flüchtigkeit verloren gehen, und weil sich unl. Chromite von Fe u. Zn bilden, die wieder einer besonderen Aufschließung bedürfen, und weil sich schwer l. Sulfate bilden. Der Vf. empfiehlt dafür $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit konz. Königswasser (gleiche Raumteile rauchender HNO_3 und konz. HCl) unter Rückfluß, also mit dem Rückstand der Arsendest. nach Zerstörung des Hydrazins durch etwas Br. Nach der Behandlung mit Königswasser ist eine der beiden SS. durch Kochen mit einem Überschuß der anderen zu entfernen. Beim H_2S -Verf. wird zweckmäßig HNO_3

entfernt; man kocht mit HCl bei aufgesetztem Luftkühlrohr gerade so lange, als noch Cl entweicht (Bleichwrkg. auf Lackmus), verd. mit W. auf das doppelte Volumen und leitet H₂S ein. Beim Trennungsgang ohne H₂S wird HCl durch HNO₃ entfernt (um Sn und Sb in den Rückstand zu bringen; auch beim H₂S-Verf. zu empfehlen), der Rückstand mit h. verd. HNO₃ aufgenommen, filtriert, der Rückstand behandelt wie im nachstehenden Referat beschrieben ist, und die salpetersaure Lsg. behandelt wie früher angegeben.

Uran und die Erdalkalien. Fällt man das mit F₀ bezeichnete Filtrat vom Cuprorhodanid, wie früher angegeben, mit NH₃ u. Schwefelammonium, aber unter Zusatz eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, so geht das Uran als komplexe Hydroxylaminammoniumverb. in Lsg. und läßt sich als einziges Schwermetall von Erdalkalien u. Alkalien leicht trennen. Für die weitere Trennung der Erdalkalien verwendet man die früher beschriebene Schnelltrennung mit konz. HCl, zum (sofortigen schnellen!) Filtrieren des BaCl₂, jedoch eine Schnellfiltriervorrichtung aus Asbest statt der gehärteten Filter. — Die *Alkalimetalle* werden am besten in einer besonderen Substanzprobe bestimmt, entweder durch Schmelzen und Auskochen mit Baryt im Nickelgefäß oder nach SMITH durch Glühen mit NH₄Cl und CaCO₃; letzteres Verf. eignet sich besonders bei Silicaten. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 603—9. 25/7. Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

BLOCH.

E. Ebler, *Die Behandlung „unlöslicher Rückstände“*. In dem in dem vorhergehenden Referat erwähnten unlöslichen Rückstand können enthalten sein: PbCl₂, PbSO₄, komplexe Cyanverbb. (die Fe, Cu, Ni, Co, Zn und andere Metalle enthalten können), unl. (geglühte) Oxyde vom Typus des Korund und der Spinelle, Silberhalogenide (im wesentlichen AgCl), Zinnsäure, Antimonsäure, Zinnphosphat, Kieselsäure und Erdalkalisulfate. Der Vf. beschreibt nun einen Gang zur Aufarbeitung dieser Rückstände, der sicher zum Ziele führt, auch wenn der Rückstand alle oben genannten Stoffe in sehr wechselnden Mengenverhältnissen enthält. Der Gang erreicht zwar nicht die gewohnte Genauigkeit für Metalltrennungen in wss. Lsg., stellt aber doch für die einzelnen Bestandteile der Rückstände eine weitgehende Anreicherung dar und hat sich besonders bei der *Aufarbeitung der Rückstände radioaktiver Mineralien und Quellenabsätze* bewährt. Betreffs der Einzelheiten dieses Ganges, die in Kürze nicht wiedergegeben werden können, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 610—14. 25/7. Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

BLOCH.

Jaroslav Milbauer und Otto Quadrat, *Eisenoxydsulfat als Urtitersubstanz für die Chamäleonlösung*. Bei der Oxydation des Eisenoxydsulfats mit Schwefelsäure in der Wärme bildet sich schön krystallisiertes, widerstandsfähiges Eisenoxydsulfat. Dieses erweist sich vollkommen geeignet zur Titerbest. der Kaliumpermanganatlsg. (Es werden alle bisher vorgeschlagenen Titersubstanzen für KMnO₄ und deren Autoren angeführt.) — Zur Darst. des geeigneten *Ferrisulfats* wägt man in einen Kjeldahlkolben mit geraden Wänden 10 g durch gestörte Krystallisation dreimal gereinigtes Ferrosulfat ab, fügt 100 ccm konz. H₂SO₄ zu, verschließt mit einem Trichter und kocht ungefähr $\frac{3}{4}$ —1 Stde. über freier Flamme. Es scheiden sich feine, sechseckige Täfelchen aus, deren u. Mk. beobachtete Homogenität die Beendigung der Oxydation anzeigt. Nach dem Erkalten geht ihre Farbe in fein Rosa über. Das kalte Gemisch wird im Goochtiigel durch Asbest und eine Porzellanplatte filtriert, der Rückstand wird mit Ä., dann mit wasserfreiem Ä. gewaschen, im Dampftrockenschrank zum konstanten Gewicht getrocknet und in gut verschließbaren Flaschen aufbewahrt. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nimmt der Körper rasch viel W. auf. Zur Wertbest. einer

Permanganatlsg. wägt man 1 g des Salzes ab, fügt 25 ccm W., 10 ccm konz. H_2SO_4 und einige Körner von eisenfreiem Zinkmetall zu, erwärmt mäßig, bis alles gel. ist, verd. mit dem gleichen Volumen W. und titriert mit Permanganat. Die Vergleichstitrationen wurden mit Oxalsäure und Kaliumtetroxalat ausgeführt. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 601—3. 25/7. Chem. Lab. der böhm. Techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

Joh. Koenigsberger, *Methoden zur Erkennung submikroskopischer Strukturen*. Zur Erkennung *submikroskopischer Strukturen* kann außer dem Ultramikroskop die Feststellung der Doppelbrechung und die Best. der *Beugungspolarisation* dienen. Zur Kontrolle der Anwendbarkeit der dritten Methode ist es nötig, ein Gitter herzustellen, dessen Konstante so klein oder kleiner als die Lichtwellen ist. Das ist auf mechanischem Wege nicht möglich; doch geben die von ZENKER als Grundlage der LIPPMANNschen Farbenphotographie erkannten Ag-Schichten die Möglichkeit, solche Gitter zu erhalten, da der Abstand der dunklen, nicht reflektierenden Silberkörnerschichten voneinander gleich der Hälfte der Wellenlänge ist, mit welcher beleuchtet wurde. Die Polarisationswrkg. einer solchen Schicht beträgt maximal 65% (für gelbrotes Licht). Der elektrische Vektor des Lichtes, entsprechend den Erscheinungen an elektrischen Wellen, senkrecht zu den Gitterstäben wird leichter hindurchgelassen als der parallel dazu schwingende. Je kleiner die Gitterkonstante oder der Abstand zweier Stäbe ist, desto größer wird der polarisierte Anteil. Hiernach konnte nunmehr nach Analogie für pflanzliche und tierische Präparate unbekannter Struktur durch die Konstatierung von Polarisation die Existenz submikroskopischer Teilung erschlossen werden. Dies geschah unter anderem an Präparaten aus Großhirn u. Kleinhirn von Katzen, bei Nerven u. Muskeln, wo sehr beträchtliche Unterschiede in der genannten Beziehung zu bemerken sind. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 34—41. 13/7. [15/5.] Freiburg i/Br. Mathem.-Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Shigehiro Suzuki, *Über die Entstehung der Stickoxyde im Denitrofikationsprozess*. I. — *Prüfung, Bestimmung und Vorkommen des Stickoxyduls in den Gärungsgasen*. Daß Bakterien Nitrate zu N_2O reduzieren können, ist von vielen Forschern bereits berichtet worden (vgl. z. B. BEIJERINCK u. MINKMAN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 25. 30; C. 1910. II. 2187). Da bisher aber über die außerdem entstehenden Gase und die Methodik ihrer Best. noch keine Klarheit besteht, so hat Vf. diese Lücke auszufüllen versucht. Das vom Vf. besprochene Verf. zum *qualitat. Nachweis von N_2O in Gasgemischen* beruht auf Zers. des N_2O durch den elektrischen Funken, wobei infolge der Wiedervereinigung von N u. O. zu NO und weiter zu NO_2 das Auftreten von Untersalpetersäuredämpfen wahrnehmbar wird. Das zu prüfende Gas wird in einer gewöhnlichen, mit getrocknetem Hg gefüllten Explosionsspipette aufgenommen, mit dem gleichen Vol. Luft gemischt u. das mit kleinem elektrischen Funken behandelte Gasgemisch in Jodkaliumstärkelsg. übergeführt, wobei sich je nach der Menge des vorhanden gewesenen N_2O nach verschieden langer Zeit (sofort oder nach 5—10 Min.) die Blaufärbung einstellt. Auf diese Weise lassen sich in einem Gasgemisch 5% N_2O u. sogar noch 1% sicher nachweisen. — Was die *quantit. Best. des N_2O in Gasgemischen* anlangt, so haben die Verss. ergeben, daß man bei Ggw. von geringen Mengen (unter 10%) N_2O die vorhandene CO_2 durch Kalilauge entfernen kann, wogegen bei Ggw. von viel N_2O (über 30%) es nötig wird, zuerst das Gas mit reinem N zu verdünnen. Die Luft läßt sich selbst nach 7-maliger Berührung mit der Phosphorstange noch nicht O-frei machen; läßt man aber das Gas mit dem Phosphor so oft in Berührung kommen, bis es ganz O-frei wird, so ist der Verlust an N_2O nicht unbedeutend und er nimmt mit der Konzentration des N_2O zu. Von

der Pyrogallolsg. wird mehr N_2O absorbiert, als in der Phosphorpipette. Das Wasserstoffverf. (Zerlegung des N_2O in W. und N_2 in der DREHSCHEMIDT'schen Kapillare) ist das einfachste, u. gibt richtige Ergebnisse, wenn der O vorher entfernt wird. Vf. mißt das zu untersuchende Gas in einer Quecksilbergasbürette ab, entfernt die CO_2 durch KOH, den O durch Pyrogallolsg., vermindert den Gasrest mit CO_2 - u. O-freiem CO u. verbrennt in der erhitzten DREHSCHEMIDT'schen Platin-kapillare. Nach Entfernung der dabei gebildeten CO_2 wird die beobachtete Volumverminderung, welche dem N_2O -Vol. entspricht, auf das ursprüngliche Vol. umgerechnet. Das aus der Gärflasche entweichende, zu untersuchende Gas muß über Hg (nicht über gesättigter $CaCl_2$ -Lsg.) gesammelt werden.

Vf. beschreibt die Verss., welche über das V. des N_2O in den Gärungsgasen bei Reinkulturen denitrifizierender Bakterien aus Erde Auskunft geben sollten. Die Frage, ob das überall nachgewiesene N_2O aus Nitrat oder Nitrit entsteht, harret noch der Beantwortung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 31. 27 bis 49. 6/9. [9/2.] Tokio. Landw. Inst. d. Univ. Leipzig.) PROSKAUER.

Georg Lockemann, *Über den Nachweis kleiner Arsenmengen in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen*. Vf. gibt genaue Vorschriften zum Nachweis kleinster Arsenmengen in physiologischen Fl. Bei der vom Vf. geübten Zerstörung der organischen Substanz sind die erforderlichen $SS.$, H_2SO_4 und rauchende HNO_3 in den hier in Betracht kommenden Mengen, wenn man die reinsten KAHLBAUM'schen Präparate verwendet, meist wasserfrei. Auf alle Fälle ist es ratsam, sich selbst von der Arsenfreiheit der Reagenzien zu überzeugen. Die Reinigung der Nitrate wie die anderer neutraler Salze von As geschieht durch Fällung mit Eisenhydroxyd in ihren abgekühlten Lsgg. (vgl. LOCKEMANN u. PAUCKE, S. 417). Das Zerstörungsverf. besteht in der Behandlung der organ. Substanz mit einigen cem eines Gemisches von 9 Tln. rauchender HNO_3 u. 1 Tl. konz. H_2SO_4 u. der Schmelze mit Kaliumnitrat. Dadurch wird alles As in Alkaliarseniat verwandelt, das sich aus der wss. Lsg. dann durch Eisenhydroxyd quantitativ fällen läßt. Je nach der Natur des Untersuchungsobjektes muß die Säurebehandlung etwas modifiziert werden (s. die genauen Vorschriften für Harn, Blut, Fleisch im Original). Zur Abscheidung des As wird die Schmelze unter Erwärmen mit W. gel., u. man fügt so lange 20%ige H_2SO_4 hinzu, als sich CO_2 u. Stickoxyde entwickeln; man läßt dann die schwach saure Lsg. erkalten und neutralisiert die Lsg. mit NH_3 . In die (am besten eiskühlte) Lsg. läßt man eine bestimmte Anzahl cem der Eisenlösung [225,6 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ auf 1 l W.] hinzufließen und fügt nach Vermischen dieselbe Menge ca. 2,5%ig. (1,47-n.) NH_3 -Lsg. hinzu. Der Eisennnd. wird nach halbstündigem Stehen abfiltriert, mit k. W. gewaschen. Man muß die Eisenfällungen so lange wiederholen, bis sich der letzte Nd. arsenfrei erweist. Unter normalen Verhältnissen genügen 10 cem der Eisenslg. [= 500 mg $Fe(OH)_3$], um aus 100 cem Lsg. ca. 25 mg As bei 25° oder ca. 35 mg As bei 0° völlig zu adsorbieren. Die Eisenfällungen werden in h. 20%ig. H_2SO_4 gel., die Lsg. mit derselben S. auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt; diese schwefelsauren Lsgg. werden dann zur Prüfung im MARSH'schen App. nach den Angaben des Vfs. (vgl. Original) benutzt. (Biochem. Ztschr. 35. 478—93. 19/9. [28/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten.) RONA.

Karl Stolte, *Eine einfache und zuverlässige Methodik der Aschenanalyse*. Eine Platinschale von 5 cm Durchmesser mit flachem Boden wird mit dem absolut trockenen Analysenmaterial in eine Porzellanschale von ca. 1—2 cm größerem Radius gesetzt, so daß eine direkte Berührung durch Unterlagen von Tonscherben od. dgl. verhindert wird. Dann wird wie üblich erwärmt; erst wenn die

Kohle vollkommen starr geworden ist, u. keine Dampfentw. mehr eintritt, darf mit voller Flammenstärke erhitzt werden. Nach weiteren 15—30 Minuten kann noch ein Porzellandeckel über die Platinschale gelegt werden. In diesem Stadium kann dann unbesorgt bis zur Weißfärbung der Asche erhitzt werden. — Das Einsetzen der Platinschale in eine Porzellanschale hat sich auch beim Abbrauchen der Ammoniumsälze, sowie zum Glühen des NaCl + KCl zur Gewichtskonstanz, wie auch bei der Best. des Cl sehr gut bewährt. (Biochem. Ztschr. 35. 104—7. 18/8. [7/6.] Straßburg. Univ.-Kinderklinik.)

RONA.

Alb. Klöcker, *Über den Nachweis kleiner Alkoholmengen in gärenden Flüssigkeiten*. EMIL CHR. HAUSEN hat die sog. PASTEURsche Tropfenrk. zum Nachweis kleiner Mengen von A. in gärenden Fll. angewandt. Sie beruht auf der Bildung eigenartiger Tröpfchen im Kühler bei der Dest. alkoh. Fll. Vf. verfährt folgendermaßen: 5 ccm der zu untersuchenden Fl. werden in einem 180 mm langen Reagenrohr von 24 mm Durchmesser gebracht, dessen Öffnung mit einem, ein 80 cm langes Glasrohr tragendem Stopfen von 3 mm Durchmesser verschlossen ist. Man erhitzt das Reagenrohr über nicht zu großer Flamme, indem man es senkrecht, dicht über ein Drahtnetz stellt. Man sieht alsdann bald die charakteristischen „Öltropfen“ in dem Glasrohre. Mittels der Rk. sind noch 0,002 Vol.-%, und in einzelnen Fällen 0,001 Vol.-% A. nachzuweisen gewesen.

Es ist wichtig, immer die Nährflüssigkeit auf A. zu prüfen, ehe die Hefe ausgesät wird, weil Vf. beobachtet hatte, daß gewisse Nährflüssigkeiten beim Stehen einen Alkoholgehalt bekommen, obwohl sie steril sind, sei es durch Stehen in einer A. enthaltenden Luft (Dextrose-, Maltosehefenwasser, Würze), oder durch B. (z. B. beim Hefenwasser). Aceton gibt ebenfalls die Tropfenreaktion, aber nur, wenn es in großer Menge anwesend ist; Aldehyd, Paraldehyd, flüchtige SS. liefern sie aber nicht. Bei der Alkoholprobe kann man zur Kontrolle die Jodoformreaktion benutzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 108—11. 6/9. [April] Carlsberg-Lab.)

PROSKAUER.

Donald D. Van Slyke, *Über die Analyse von Proteinen durch Bestimmung der für die verschiedenen Aminosäuren charakteristischen Gruppen*. Ausführlichere Beschreibung der bereits nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. im C. 1911. I. 263 und S. 575 referierten Analysenmethode, wobei zugleich Abänderungen in den Einzelheiten gegenüber der früher angegebenen Form mitgeteilt werden. (Journ. of Biol. Chem. 10. 15—56. August. [17/6.] Lab. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research New York.)

BLOCH.

S. Camilla und C. Pertusi, *Sichere und empfindliche Methode zum Nachweis und Identifizierung von künstlichen Süßstoffen (Saccharin, Dulcin) in Getränken, Nahrungs- und Arzneimitteln, kosmetischen Artikeln etc.* Vf. geben ein zusammenfassendes Referat der einschlägigen Literatur. Nach ihren Verss. gelingt der Nachweis von Saccharin und Dulcin am besten nach folgender Methode: 1. In festen Mischungen. 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade von 25—30 g der feingepulverten Substanz mit überschüss. Barytwasser (1 g Ba(OH)₂ auf 50 ccm W.). Abfiltrieren und das Ungel. noch einige Male mit wenig W. ausziehen. Die vereinigten Fll. (das Volumen soll nicht mehr wie 50 ccm betragen) werden nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ oder H₂PO₄ mit 200 ccm einer Mischung von A. und Bzn. ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren müssen die Süßstoffe auskristallisieren. — 2. In Flüssigkeiten. 200 ccm werden auf dem Wasserbade stark konz., mit 10 ccm Barytwasser versetzt, vom Nd. abfiltriert, der Nd. mit W. gewaschen, die vereinigten Filtrate auf 50 ccm aufgefüllt und wie bei 1. weiter-

behandelt. — 3. In kondensierter Milch. 50 ccm Milch werden mit einer Anreibung von 5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 20 ccm W. gemischt, zur Trockne verdampft. Ausziehen der M. mit W. und Ausschütteln mit Ä. + Bzn. wie bei 1.

Methode zum Nachweis von Dulcin, Salicylsäure und Saccharin nebeneinander. 50–100 ccm der betreffenden Fl. oder 5–10 g der zu untersuchenden Mischung (angerieben mit dem gleichen Volumen W.) werden mit 3–5 g MgO innig gemischt, auf dem Wasserbade eingedampft und bei ca. 100° getrocknet. Ausziehen der M. mit 50–60 ccm Aceton (welches 10% W. enthält) einige Zeit bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Umschwenken, Abfiltrieren, Ungelöstes noch einige Male mit wss. Aceton ausziehen, vereinigte Lsgg. auf dem Wasserbade abdampfen, restierende wss. Lsg. mit Ä. ausschütteln. Dulcin geht in Lsg. Alsdann nach dem Ansäuern mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) Ausschütteln mit einer Mischung von Ä. u. Bzl. Einengen. Saccharin krystallisiert aus. Vermutet man Salicylsäure, so wird die Lsg. vor dem Krystallisieren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 10%ig. H_2SO_4 aufgenommen u. mit wss. Lsg. von KMnO_4 bis zur Rosafärbung versetzt. Im Filtrat wird Saccharin mit Ä. + Bzl. ausgeschüttelt. — In Milch, Ölen u. Fetten wird der Nachweis so geführt, daß man zunächst mit wss. Aceton ausschüttelt. Die nach dem Abdestillieren verbleibende wss. Lsg. wird sodann mit MgO versetzt u. wie oben weiter behandelt. (Giorn. Farm. Chim. 60. 385–93. Sept. Turin. Chem. Zoll-Lab.) GRIMME.

W. Greifenhagen, J. König und A. Scholl, *Bestimmung der Kohlenhydrate durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Sämtliche Zuckerarten, desgleichen mehrwertige Alkohole, deren Aldehyde u. Ketone, sowie Polysaccharide lassen sich mit Kaliumpermanganat und Alkali quantitativ zu Oxalsäure und CO_2 verbrennen. Hat man eine eingestellte Permanganatlg. benutzt, und macht man nach der Oxydation die Lsg. sauer, so kann man auch durch den Verbrauch des O die Menge der angewendeten Substanz feststellen. — Die eine oder die zwei endständigen Gruppen werden, ähnlich wie bei der B. der Mono- u. Dicarbonsäure der Zuckerarten, zu CO_2 , die inneren zu Oxalsäure oxydiert, indem sich stets ein Maximum von Oxalsäure bildet. Beim Glykol u. Erythrit läßt sich das Verhältnis von CO_2 zu Oxalsäure nur so erklären, daß bei oder vor der Oxydation in der stark alkal. Fl. eine Polymerisation statthat. — Ameisensäure ließ sich unter den Oxydationserzeugnissen nicht nachweisen. (Biochem. Ztschr. 35. 169–93. 7/9. [14/7.] Münster i. W. Landwirtsch. Vers.-Stat.) RONA.

W. Greifenhagen, J. König und A. Scholl, *Bestimmung der Stärke.* Die polarimetrischen Bestimmungsverf. von C. J. LINTNER u. EWERS lassen sich für alle Stärkesorten verwenden. Das spezifische Drehungsvermögen ist bei dem LINTNERschen Verf. für die verschiedenen Stärkesorten ziemlich gleich und beträgt im Mittel rund +202°. Bei dem EWERSschen Verf. ist es verschieden, für Mais, Reis, Weizen, Roggen, Gerste und Hafer kann jedoch als mittlerer Drehungswinkel +183,4° angenommen werden. — Es empfiehlt sich, Futtermittel u. andere stärkehaltige Erzeugnisse vor der Aufschließung zur Polarisation mit k. W., A. und Ä. auszuwaschen, um tunlichst alle Stoffe, welche die Polarisation fehlerhaft beeinflussen können, zu entfernen. Cellulose, Hemicellulose und Pentosane beeinflussen das polarimetrische Ergebnis bei dem LINTNERschen u. EWERSschen Verf. nicht. Auch zur Best. bei stärkehaltigen Nahrungs- u. Genußmitteln, wie Kakao, Zimt, Pfeffer, kann die polarimetrische Methode verwendet werden. Bei Zimt empfiehlt sich aber ein sorgfältiges Auswaschen mit h. A. zur Beseitigung der gleichfalls optisch-aktiven Zimtbestandteile. Bei Zimt und Kakao wendet man

besser das LINTNERSche Verf., bei Pfeffer das EWERSsche an. — Die auf polarimetrischem Wege erzielten Ergebnisse liefern für die Praxis genügend genaue Werte und stehen den gewichtsanalytischen in keiner Weise nach, so daß man auch Verfälschungen, wie z. B. Zusätze von Mehl oder Stärke zu Kakao u. Zimt, polarimetrisch leicht feststellen u. quantitativ bestimmen kann. (Biochem. Ztschr. 35. 194—216. 7/9. [14/7.] Münster i. W. Landwirtsch. Vers.-Stat.) RONA.

W. Greifenhagen, J. König und A. Scholl, *Bestimmung des Leimes*. Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Die Best. des Leimes mittels Formaldehyds nach E. BECKMANN liefert keine für die Praxis brauchbaren Werte. Die Fällung des Leimes mit NESSLERS Reagens in saurer Lsg. nach VAMVAKAS ist eine quantitative, ermöglicht aber keine Trennung zwischen Leim und Proteosen. Trichloressigsäure nach OBERMAYERS Vorschlag gibt nur in verd. Leimlsgg. und in starkem Überschuß eine Trübung, fällt dagegen die Proteosen auch nicht quantitativ. Quecksilberchlorid bewirkt beim Leim in neutraler Lsg. keine Fällung, es fällt dagegen (wenn auch nicht quantitativ) die Proteosen. Für den qualitativen Nachweis hat indes das Fällungsmittel eine Bedeutung, insofern man in Lsgg. erst die Proteosen + Leim fällen, d. h. von Peptonen trennen, filtrieren, wieder auflösen und dann die Lsg. mit Quecksilberchlorid behandeln kann. Enthält die Fällung mit Quecksilberchlorid annähernd so viel N als die Fällung mit Zinksulfat, so ist kein Leim anzunehmen; ist dagegen die Differenz erheblich, so ist die Ggw. von Leim wahrscheinlich. In letzterem Falle kann die Fällung mit Quecksilberjodid zur Erhärtung dieses Ergebnisses dienen. Man fällt eine zweite Probe der Lsg. mit $ZnSO_4$, löst den Nd. von Proteosen + Leim wieder auf und fällt die Lsg. mit Quecksilberjodidlsg. entweder in A. oder Aceton. Enthält der Nd., im Verhältnis zu dem durch $ZnSO_4$ erhaltenen, viel N, so ist die Ggw. von Leim als erwiesen anzunehmen. Mehr als ein qualitativer Nachweis und eine annähernde quantitative Best. des Leims durch die letzteren drei Fällungsmittel zu erbringen, ist bis jetzt nicht möglich. Am geeignetsten ist Quecksilberchlorid unter Verwendung der Lsg. der Zinksulfatfällung. (Biochem. Ztschr. 35. 217—27. 7/9. [14/7.] Münster i. W. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) RONA.

F. A. Upsher Smith, *Colorimetrische Bestimmung von Caramel*. Als Vergleichsfl. dient eine Mischung von 10 ccm einer Lsg. von 0,0417 g Ammoniumoxalat, 30 ccm W. u. 2 ccm NESSLERS Reagens, auf welche man sich eine Caramellsg. einstellt, die durch 5 Minuten langes Erhitzen von 0,5 g Zucker mit 5 ccm einer Mischung aus 2 ccm H_2SO_4 und 10 ccm W. auf dem Wasserbade, abkühlen durch Verdünnen mit 25 ccm k. W., neutralisieren mit KOH und auffüllen auf 100 ccm hergestellt wurde. Die zu untersuchende Caramelprobe wird bis auf die Farbtiefe der Testfl. verdünnt u. der so gefundene Wert auf Prozente umgerechnet. (Amer. Journ. Pharm. 83. 411—12. Sept. Saint Paul, Minn. Lab. von NOYES BROS. u. CUTLER.) GRIMME.

Alois Kreidl und Emil Lenk, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleinster Milchmengen*. Stellt man ein Gemisch von Bzl.-Chlf., Bzl.-Tetrachlorkohlenstoff, oder Cumol-Bromoform usw. her, dessen spez. Gewicht genau dem der Milch gleichkommt, und bringt einen Milchtropfen in die Fl., so schwebt dieser darin. Ein Milchtropfen von einem anderen spez. Gewicht steigt oder fällt, je nachdem die Milch ein kleineres oder größeres spez. Gew. besitzt als das Gemisch. (Biochem. Ztschr. 35. 166—68. 18/8. [25/7.] Wien.) RONA.

Alois Kreidl und Emil Lenk, Über Capillar- und Adsorptionserscheinungen an der Milch. Vff. fassen ihre Ergebnisse in den folgenden Punkten zusammen. In Löschpapier bestimmter Sorte breitet sich ein Tropfen Kuhmilch in drei Kreisflächen aus, die als Fett-, Casein- und Wasserzone bezeichnet werden. Diese Schichtenbildung tritt in bestimmten Löschpapieren besonders deutlich auf; sie sind durch einen hohen Aschengehalt charakterisiert. Die Caseinzone bleibt bei einer bestimmten Verdünnung der Milch aus; Lauge, Säure, Lab bringen die Caseinzone zum Verschwinden; allzu große Fettmengen können das Auftreten der Caseinzone verhindern. Frauenmilch zeigt keine deutliche Caseinzone, ebenso Hunde- und Katzenmilch nicht; die erstere wegen der geringen Caseinmenge und ihrer Beschaffenheit, die letztere, weil das Casein vom Fett an der Ausbreitung gehindert wird. — Aus der Relation der Radien der Wasser-, bzw. Caseinfläche können Anhaltspunkte für eine quantitative Best. des *W.*, bzw. *Caseins in der Milch*, aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit in Löschkartonstreifen solche für *Best. des Fettes* gewonnen werden. Tropft man eine mit Lab versetzte Milch auf Saugpapier, so verkleinert sich die Caseinzone stetig bis zum schließlichen Verschwinden. Die Labung tritt im Löschpapier früher ein, als sie im Dunkelfeld zu erkennen ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch Konzentrationserhöhung des adsorbierten Caseins an der Berührungsfläche des Tropfens mit dem Löschpapier. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 541—58. 29/8. Wien.) RONA.

D. Mirto, Eine einfache Methode zum spektroskopischen Nachweis des Hämochromogens in Blutflecken. Eine wss. Lsg. frischer Blutflecken gibt nach Zusatz des gleichen Volumens oder eines Überschusses von 25%ig. alkoh. Phenylhydrazinlsg. sofort das charakteristische Hämochromogenspektrum. Ammoniakalische Blutlsgg. u. Lsgg. in 10%ig. KOH oder NaOH zeigen nach Zusatz von Phenylhydrazin dasselbe Hämochromogenspektrum. Die Lsgg. in 10%ig. KCN müssen etwas konzentrierter sein. Der Nachweis mittels Phenylhydrazin ist ebenso sicher und bequemer als die bisher verwendeten Methoden. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 12. 114—18. 1/8. Catania. Univ. Inst. für gerichtl. Medizin.) GUGGENHEIM.

D. Mirto, Über eine vergleichende Bewertung der biologischen Reaktionen der Serumpräcipitine und der sogenannten Erythropräcipitine beim gerichtlich-medizinischen Nachweis des Blutes. Um zu entscheiden, ob die von LEERS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 54. Heft 5) vorgeschlagene Erythropräcipitinreaktion (Gewinnung eines Präcipitinerums für menschliches Blut durch intraperitoneale Injektion gewaschener menschlicher Blutkörperchen an Kaninchen) der gewöhnlichen Serumreaktion überlegen sei, wurden die beiden Methoden mit Hinblick auf ihre Spezifität u. Empfindlichkeit einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die Serumpräcipitinreaktion erwies sich unter Innehaltung praktischer Bedingungen als artspezifisch. Sie ist positiv mit dem Serum- und dem Hämoglobinanteil des Blutes. Der Hämatinnachweis muß besonders erbracht werden. Die Erythropräcipitinreaktion ist art- und organspezifisch. Sie erfolgt nur mit dem Hämoglobin des Blutes und ist negativ für die ähnlichen Eiweißkörper des Serums, des Spermas, der Milch, des Speichels. Ihre Empfindlichkeit ist jedoch geringer als die der Serumpräcipitinreaktion. Sie erfolgt nicht mehr bei Abwesenheit der Oxyhämoglobinstreifen in der zu untersuchenden Fl. unter welchen Bedingungen die Serumreaktion noch positiv sein kann. Da letztere auch einfacher ist als die Erythrocytenmethode, so ist sie dieser vorzuziehen. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 12. 145 bis 158. 15/8. Catania. Inst. f. gerichtl. Med.) GUGGENHEIM.

E. Louise, Neue analytische Methode durch Mischbarkeitskurven. Ihre Anwendung bei Fetten, Butter, Margarine, Vegetaline etc. Die Unters. von Butter,

Margarine, Vegetaline etc. nach der Methode der Mischbarkeitskurven wird in der Weise ausgeführt, daß man 10 g des betreffenden Fettes, welches vorher filtriert und in geschmolzenem Zustande in einer 1 cm hohen Schicht im Vakuum bei 50° getrocknet worden ist, in 10 ccm Typptroleum löst und die Lsg. mit steigenden Mengen Anilin vermischt, wobei man nach jedem Zusatz die Mischbarkeitstemp. bestimmt. Es ergab sich, daß die Mischbarkeitstemp. der Margarine etwa 8° über und die Mischbarkeitstemp. der Vegetaline etwa 4° unter derjenigen der reinen Butter liegt, und daß die Mischbarkeitskurven neue, charakteristische Eigenschaften dieser Fette bilden. Untersucht wurden 15 Butter-, 12 Margarine- u. 2 Vegetalineproben. Die Kurven dieser 3 Gruppen zeigen unter sich die gleiche Form. — 20 ccm *Typptroleum* sollen, mit 10, bzw. 5 ccm absol. A. gemischt, eine Mischbarkeitstemp. von 4,9°, bzw. 4,0°, 10 ccm *Typptroleum*, mit 5, bzw. 10 ccm Anilin gemischt, eine solche von 69°, bzw. 72° zeigen. (Ann. des Falsifications 4. 302—5. Juni. Caen.)
DÜSTERBEHN.

Just Chr. Holm, *Verfahren zum Nachweis durch den Augenschein von Mycoderma und verwandten Pilzarten in der Brennerei und Hefefabrikation*. Das Verf. beruht darauf, daß von dem fraglichen Pilz Kulturen auf der Oberfläche eines geeigneten festen Nährbodens angelegt werden, auf dem die einzelnen Kolonien, insbesondere Mycoderma von Hefe, infolge ihrer verschiedenen Eigenschaften mit bloßem Auge voneinander zu unterscheiden sind. Es werden zunächst an 10 bis 20 Stellen im Innern und Äußern der Probe (z. B. Preßhefe, die oft von Mycoderma wimmelt) geringe Mengen entnommen und in einem Freudenreichkolben in 10 ccm sterilisiertem W. aufgeschwemmt und fein verteilt; ein oder mehrere Tropfen der Mischung werden mit 10 ccm W. verd. und davon 3—4 Tropfen ein zweites und drittes Mal in gleicher Weise verd. Als fester Nährboden dient nicht gehopfte Bierwürze, die 5% Gelatine und 1/2% Agar enthält. Das sterilisierte Gemisch wird flüssig in Petrischalen ausgegossen und nach dem Erstarren an der Oberfläche mit der 3. Verdünnung benetzt. Die Schalen werden bei 25—27° aufbewahrt; nach 1—2 Tagen können die von Mycoderma herrührenden Kulturen leicht von denen der Hefe mit bloßem Auge unterschieden werden. Bei Unters. von Maische kann in ähnlicher Weise verfahren werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 1040—43. Juni. Kopenhagen.)
RÜHLE.

P. Liechti und W. Mooser, *Zur Bestimmung der Phenole im Rinderharn*. Vff. weisen die gegen ihr Verf. der Phenolbest. im Harn (vgl. Landw. Jahrb. der Schweiz 1906. 580) von NEUBERG und HILDESHEIMER (Biochem. Ztschr. 28. 525; C. 1910. II. 1838) erhobenen Einwände zurück. Eine Nachprüfung der Angaben NEUBERGS u. HILDESHEIMERS ergab, daß die Anwendung der NEUBERGSchen Modifikation bei der Kresolbest. zu weit größeren Fehlern führt als die Nichtberücksichtigung der bei Verwendung von Phosphorsäure vorhandenen kleinen Furfurolmengen. Das bisher üblich gewesene Verf. zur Best. der Phenole im Rinderharn ist folgendermaßen abzuändern: 1. An Stelle der Schwefelsäure ist Phosphorsäure zu gebrauchen. Dadurch wird das Auftreten des Urogons, welches die Hauptmenge der die Phenolbest. gefährdenden, jodbindenden Substanzen ausmacht, verhindert. Die Phosphorsäure wirkt nicht wie die Schwefelsäure direkt auf das Kresol ein. Die Abspaltung aldehydartiger Körper tritt nur in unbedeutender Weise auf. 2. Die Rektifikation der Harndestillate über CaCO₃ hat unter Einleiten von CO₂ zu erfolgen. Hierdurch wird eine Bindung der Phenole durch CaCO₃ und ein gleichzeitiger Verlust vermieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 365—70. 14/8. [27/6.] Bern. Schweiz. agrikul.-chem. Anstalt.)
KEMPE.

B. Kohnstein, *Bestimmung freier Schwefelsäure in Hautblößen und im Leder.* (Vgl. PROCTER, SEYMOUR-JONES, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1354; SAND, LAW, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 3; C. 1911. I. 355. 691.) Der Vf. benutzt dazu saure kohlen saure Magnesia (eine Lsg. von Magnesiumcarbonat in kohlen säurehaltigem W.), welches bei Anwesenheit freier Schwefelsäure in Magnesiumsulfat umgewandelt wird. Eine Umsetzung von etwa im Leder vorhandenem Calciumsulfat mit Magnesiumcarbonat findet bei Ggw. von Tannin nicht statt (NOLL, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2025; C. 1910. II. 1943). — Man überschüttet 30 g in feine Stäbchen geschnittene Hautblöße oder Leder in einem großen Trichterrohr mit einer Lsg. von kohlen saurem Magnesium in kohlen säurehaltigem W., läßt ab und zu einen Strom reiner Kohlen säure durch die Fl. streichen, dann die Fl. in einen 250 ccm-Meßkolben ablaufen, wiederholt obige Operation drei- bis viermal, füllt bis zur Marke auf, erwärmt die Fl. bis zur Verjagung der Kohlen säure, setzt bei gerbstoffreichen, gefärbten Fll. 3 g frisch geglühtes Magnesiumoxyd zur Ausfällung der Gerbstoffe zu, filtriert das in Lsg. gehaltene Magnesiumsulfat, dampft einen aliquoten Teil des Filtrates ab, glüht vorsichtig, befeuchtet den Rückstand mit kohlen säurehaltigem W., verdampft und glüht nochmals vorsichtig, nimmt den Rückstand, der aus Magnesiumcarbonat und -sulfat besteht, mit dest. W. auf, filtriert, bestimmt im Filtrat die Magnesia u. rechnet diese auf Schwefelsäure um. (Collegium 1911. 314—17. 2/9. [29/7.]) BLOCH.

Jules Bock, *Über die Kautschukbestimmung im Rohkautschuk.* Nach einleitenden Bemerkungen über die Wichtigkeit der Rohkautschukanalyse berichtet Vf. über Verss. zur Prüfung der *Tetrabromidmethode*. Bei diesen Verss. ging Vf. von der Absicht aus: 1. die von FENDLER und KUHN modifizierte (gewichtsanalytische) BUDDESche Methode mit der neueren (titrimetrischen) BUDDESchen Methode zu vergleichen, 2. den Einfluß von Protein und 3. den Einfluß der Harze festzustellen. Aus den Ergebnissen seiner Verss. zieht Vf. die folgenden Schlüsse: I. Die Kautschukharze üben keinen Einfluß auf die B. des Tetrabromids aus. II. Die Albuminoidsubstanzen beeinflussen die Darst. des Tetrabromids, doch macht sich dieser Einfluß nur bei der gewichtsanalytischen Methode geltend, während er bei der titrimetrischen Methode ausgeglichen wird. III. Die bei der titrimetrischen Methode angewandte Art des Auswaschens ist wirksamer und entfernt das überschüssige Brom besser. IV. Von Bedeutung ist auch die Dauer der Einw. der Bromierungsflüssigkeit. — Über den letztgenannten Punkt sollen noch weitere Verss. ausgeführt werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 209—21. 9/7. Gembloux. Inst. agricole de l'Etat. Lab. de chimie analytique et de chimie organique.) ALEXANDER.

Reid Hunt und Atherton Seidell, *Die offizielle Wertbestimmungsmethode für getrocknete Schilddrüsen.* Vf. beschreiben zunächst die offizielle Methode, empfehlen jedoch dann auf Grund ihrer Unterss. die Methode von HUNTER, deren Versuchsanordnung sich aus folgendem ergibt: 1 g getrocknete Schilddrüsen werden in einem Nickeltiegel von 125 ccm Fassungsvermögen mit 15 g einer Mischung aus 138 g wasserfreier K_2CO_3 , 106 g wasserfreier Na_2CO_3 u. 75 g KNO_3 durchgearbeitet und die M. noch mit 5 g der Mischung bedeckt. Veraschen über starker Flamme, abgekühltes Schmelzgut lösen in 150 ccm W. in 500 ccm-Kolben. Allmählich 50 ccm frisch bereiteter Na-Hypochloritlg. (2,4% Cl) zugeben, sodann eine Lsg. von 1 Tl. 85%ig. H_3PO_4 in 1 Tl. W. bis zur auftretenden Chlorfärbung und unter abermaligem Zusatz von 10 ccm H_3PO_4 -Lsg. auf freiem Feuer auf 150 ccm eindampfen. Nach dem Erkalten 10 ccm 1%ig. KJ-Lsg. zugeben u. mit $\frac{1}{200}$ -n. Thio-sulfatlg. titrieren (Indicator Stärke). 1 ccm $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfat = 0,0001058 g Jod.

Auf Grund ihrer Verss. mit zahlreichen Schilddrüsenproben fordern Vff. eine Festsetzung des Jodgehaltes in den Grenzen von 0,17—0,23% Jod. (Amer. Journ. Pharm. 83. 407—11. Sept. Washington. Hygien. Lab. U. S. P. H. u. M. H. Service. Abteil. f. Pharmakologie.) GRIMME.

Arpad Wein, *Bestimmung des Naphthalins im rohen Steinkohlengas*. Die VAN RUTTENSche Best. des Naphthalins als Pikrat mit Zurücktitrieren der nicht zur Pikratbildung verwendeten S. hat eine zweckentsprechende Änderung erfahren. Man leitet zunächst das Gas durch Waschflaschen mit Pikrinsäure. Aus dem hier zur Abscheidung kommenden Pikrat aber setzt man durch langsames Kochen mit schwefelsaurem W. das Naphthalin wieder in Freiheit und leitet es jetzt mittels eines ständigen Luftstromes von neuem in titrierte Pikrinsäurelsg. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 891—92. 9/9. [15/7.] Budapest.) LEIMBACH.

L. Surre, *Bestimmung des Nicotins in Gegenwart der Pyridinbasen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei 1—8%ig. Nicotinlsgg. die polarimetrische Ablenkung proportional der Konzentration ist, und daß Beimengungen von Pyridinbasen selbst in Mengen bis zu 10% den polarimetrischen Wert der Nicotinlsg. nicht beeinflussen. Destilliert man 50 ccm einer 1—8%ig. Lsg. von Nicotin oder Nicotinsalz in Ggw. von MgO u. pulverisiertem Bimsstein, so enthalten die ersten 150 ccm Destillat nahezu das gesamte Nicotin und die zweiten 150 ccm den Rest, während beigemengte Pyridinbasen bereits vollständig in die ersten 150 ccm Destillat übergehen. Man bestimmt daher in den ersten 150 ccm Destillat das Nicotin auf polarimetrischem Wege, in den zweiten 150 ccm auf titrimetrischem Wege. Verwendet man 50 ccm der betreffenden Probe und destilliert zweimal je 150 ccm über, so findet man den Gesamtgehalt an Nicotin pro l in Grammen durch: $N + N' = A \times 18,57 + n \times 0,486$, wobei N den Nicotingehalt der ersten, N' denjenigen des zweiten Destillats, A die Ablenkung im 20 cm-Rohr des LAURENTSchen App. bei 20°, n die zur Sättigung von 100 ccm Destillat erforderliche Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ bedeuten.

Man destilliert, wenn der Saft alkal. Rk. besitzt, 50 ccm in Ggw. von 1 g MgO und mindestens 2 g pulverisiertem Bimsstein, dagegen 25 ccm unter Zusatz von 2 g MgO und mindestens 4 g Bimsstein, wenn der Saft sauer reagiert. Im letzteren Falle sind die Konstanten der Formel zu verdoppeln: $N + N' = A \times 37,14 + n \times 0,972$. — Zur Titration benutze man 0,5 ccm einer Lsg. von 0,1 g Luteol in 50 ccm 90%ig. A. — Konzentriertere Tabaksäfte sind mit dest. W. auf ca. 10% Nicotin zu verdünnen. (Ann. des Falsifications 4. 331—34. Juni. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

V. Hölbling, *Anorganisch-chemische Großindustrie*. Bericht über Fortschritte auf den Hauptgebieten. (Chem. Ind. 34. 398—402. 15/7. 443—59. August. 504 bis 520. September.) BLOCH.

Gg. Erlwein, *Das Ozonwasserwerk der Stadt Petersburg*. Die Stadt Petersburg hat neuerdings ein großes Werk zur Sterilierung des Newawassers mittels Ozon eingerichtet, dessen Einrichtung an der Hand von Abbildungen beschrieben werden. Das Newawasser wird zunächst in großen Absatzbassins zur Ausflockung von Kolloiden mit Aluminiumsulfat versetzt und gelangt dann durch eine Schnellfilteranlage in die Sterilisationstürme. Auf diese Weise wird das schmutzige Newa-

wasser in klares, hygienisch einwandfreies Trinkwasser umgewandelt. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 764—87. 1/9. Elektrochem. Abteil. der SIEMENS & HALSKE A.-G. WERNER-Werk.) SACKUR.

Thiesing, *Chemische und physikalische Untersuchungen an Talsperren, insbesondere der Eschbachtalsperre bei Remscheid*. Vf. beschreibt sehr eingehend die letztere Talsperre, ferner die Talsperren im Panzertal bei Lennep, im Salbachtal bei Ronsdorf, im Herbringhausertal bei Lüttringhausen, im Sengbachtal oberhalb Glüder bei Solingen, im Hasperbachtal bei Haspe, im Enneptal oberhalb Altenvörde, im Versetal oberhalb Werdohe, im Urftal bei Gemünd in der Eifel, im Heilenbeckertal oberhalb Milspe. Es folgen die Technik der Unterr. — Probenahmestellen, Apparate u. Untersuchungsverf. (Wasserschöpfapparate u. dgl.), — u. die bei den Unterr. erhaltenen Ergebnisse. Auf Grund der letzteren kommt Vf. für Talsperren allgemein zu folgenden Schlüssen: Talsperrenbecken sind nicht nur ihrer äußeren Form nach, sondern auch nach ihrem gesamten Verhalten u. nach der Beschaffenheit und Zus. ihres Inhalts in physikal. und chem. Beziehung als temperierte Seen anzusehen. Infolgedessen lassen sich an Seen gemachte Beobachtungen u. für diese geltende Gesetze sinngemäß auf Talsperrenbecken übertragen. Das Beckenwasser ist ein chem. sehr reines Oberflächenwasser, welches sich in chem. und physikal. Hinsicht gut für die zentrale Versorgung von Ortschaften eignet. Ob es dem Grundwasser vorzuziehen ist, läßt sich nur im einzelnen Falle entscheiden. Für die chem. Zus. und die physikal. Beschaffenheit des Beckenwassers sind die aus dem Niederschlagsgebiet kommenden Zuflüsse von grundlegender Bedeutung. Dem Niederschlagsgebiet muß deshalb Aufmerksamkeit geschenkt werden. Mäßige Bewirtschaftung des Niederschlagsgebietes, Benutzung der Quellteiche für häusliche Verrichtungen usw. ist weniger von Belang, dagegen ist im landwirtschaftlichen Betrieb die Verwendung animalischen Düngers auf den unteren Bachwiesen zu vermeiden. Das zufließende Bachwasser erführt in den Becken eine Verbesserung seiner Beschaffenheit, die hauptsächlich durch die Sedimentation unter lebhafter Mitwrkg. im W. vorhandener Eisenverbb. geschieht. Deshalb ist der Sedimentation und der B. solcher Eisenverbb. nach Möglichkeit Vorschub zu leisten.

In neu angelegten Becken, die vor dem erstmaligen Füllen nicht von allen fäulnisfähigen Stoffen (Bäumen, Sträuchern, Gras) befreit sind, tritt eine Auslaugung und Ausfaulung ein, die in den ersten 2—3 Jahren die Beschaffenheit des Beckenwassers sehr ungünstig beeinflussen kann. Auch in Becken, die sich schon mehrere Jahre im Betriebe befinden, machen sich infolge Zers. der alljährlich neu zugeführten fäulnisfähigen Stoffe Fäulnisprozesse bemerkbar, die aber niemals die Intensität der ersten Auslaugung und Ausfaulung nach erstmaligen Füllen der Becken erreichen. Zweckentsprechend eingerichtete Rieselwiesen sind geeignet, das W. der Becken vom allergrößten Teil der noch vorhandenen suspendierten Stoffe, von schlechtem Geruch u. Geschmack, sowie von gel. Eisen zu befreien.

Vf. bespricht schließlich die aus den Untersuchungsergebnissen sich ableitenden Folgerungen, wie Talsperren zweckmäßig zu bauen u. zu betreiben sind, wenn das in ihnen gestaute W. dauernd eine für Trinkzwecke möglichst günstige chemische Zus. u. physikalische Beschaffenheit haben soll. (Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1911. Heft 15. 1—267. Berlin. Chem. Abtlg. 1. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasservers. u. Abwässerbeseit.) PROSKAUER.

Kolkwitz, *Zur Biologie der Talsperren, insbesondere der Eschbachtalsperre bei Remscheid*. Vf. teilt im Anschluß an die Arbeit von THIESING (vergl. vorstehendes Referat) die bei den dort erwähnten Talsperren erhaltenen Ergebnisse der biologischen (mkr.) Untersuchungen mit. Er geht zunächst auf die Entnahme-

apparate und Methoden ein, liefert eine Schilderung des Niederschlagsgebietes der Remscheider Talsperre nach der Landvegetation, der Hydrobiologie der Quellen, Quellteiche u. Zuflüsse, des Plankton, der Grundorganismen, des Uferbesatzes der Remscheider Talsperre. Die gefundenen Wasserorganismen stehen zur chemischen Wasserbeschaffenheit in enger Beziehung, was Vf. in dem Kapitel: „Zur Physiologie der Talsperren-Organismen“ nachweist.

Vf. hat nichts dagegen einzuwenden, wenn in Trinkwassersperrn Fischerei innerhalb mäßiger Grenzen betrieben wird. Es folgen die Untersuchungsergebnisse in bakteriologischer Hinsicht, die biologischen Beobachtungen an Rieselwiesen, Sandfilter, Filtertücher u. dgl. m. Schließlich kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Sachgemäß betriebene Talsperren, gleichgültig welcher Größenordnung, liefern ein sehr gutes Trinkwasser bei zweckentsprechender Behandlung desselben. Der n. Organismenbestand der Talsperren trägt im Verein mit anderen Faktoren wesentlich dazu bei, das W. auch in gesundheitlicher Beziehung rein zu erhalten. Die Art der Filtration von Talsperrenwasser richtet sich nach der für eine jede Sperre durch die lokalen Verhältnisse gegebenen Sachlage. Die Kontrolle über die Güte des zu Trinkzwecken verwendeten Talsperrenwassers kann nach bakteriologischen, bzw. planktologischen Methoden oder durch Kombination beider geschehen. Die biologischen (botanisch-zoologischen) Unterss., mit der Chemie und Bakteriologie zu einheitlichen Methoden verschmolzen, lassen eine große Sicherheit in der Beurteilung der Beschaffenheit eines Gewässers gewinnen. Die Biologie gestattet einen genauen Einblick in die feineren, sich in den Talsperren und Filteranlagen abspielenden Prozesse. (Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasservers. u. Abwasserbeseit. 1911. Heft 15. 268—410. Berlin. K. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseitigung.)

PROSKAUER.

Richard Czerný, *Das Hoyermann-Wellensicksche Abwasserreinigungsverfahren*. Das Verf. beruht auf der Verwendung von Humin; dieses bildet eine teigförmige, wasserhaltige, durch Aufschließen humoser Braunkohle mit NaOH gewonnene M.; sie bildet, mit h. W. angerührt, eine braune Fl., aus der das Humin auf Zusatz von Kalkmilch in großen Flocken gefällt wird. Die Reinigung geschieht derart, daß den Abwässern die wss. Huminflüssigkeit in geeigneter Menge zugefügt und nach erfolgter Mischung Kalkmilch zugesetzt wird; das Ausflocken und die dadurch bewirkte Reinigung des W. erfolgt unmittelbar, das Absetzen des Schlammes sehr schnell. Bei Reinigung von Zuckerfabrikabwässern mit Humin erhielt Vf. klare, nicht mehr in stinkende Fäulnis übergehende Abwässer. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 577—Si. Juli. Rohzuckerfabrik u. Raffinerie Gestüthof in Ostböhmen.)

RÜHLE.

F. Schreiber, *Katalytische Darstellung von Ammoniak aus Stickstoffkohlenstoff- oder Stickstoffkohlenwasserstoffverbindungen*. Wenn man stickstoffhaltige Kohlen- oder Kohlenwasserstoffverb. mit einer eisenoxydhydrathaltigen M. (Vf. wandte ein Wiesenerz von 32,95% Fe₂O₃, 22,07% FeO und 10,83% H₂O an) auf 350° erwärmt, so tritt eine Umsetzung der Stickstoffverb. in NH₃ u. CO₂ ein. Bei Verss. mit organischem N, Pyridinsulfosäure, Albumin, K₄Fe(CN)₆ und Berliner Blau, Fe₇(CN)₁₈, wurden 46—73,7% des vorhandenen Stickstoffs in NH₃ umgesetzt. Das Wiesenerz zeigte sich am reaktionsfähigsten, wenn es nicht über 400° erhitzt war. Bei Verss. mit Kokereigas, das zur Entfernung etwaiger vorhandener Ammoniakmengen vor dem Durchleiten über die erhitzte M. mit H₂SO₄ gewaschen war, zeigte sich, daß an der Umsetzung neben dem Cyanstickstoff auch andere N-Verb., Pyridine usw. beteiligt waren. (Chem.-Ztg. 35. 943. 29/8. Waldenburg i. Schles.)

BUSCH.

J. M. Van Bemmelen, *Über die Plastizität der Tonböden.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A.] 1. 1—14. — C. 1910. II. 1170.) GROSCHUFF.

Goslich jun., *Die Entwicklung der Zementindustrie.* Vortrag, gehalten vor dem Verein deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1745—59. 15/9. [10/6.]* Züllichow-Stettin.) BLOCH.

W. C. Reibling und F. D. Reyes, *Physikalische und chemische Eigenschaften des Portlandzements.* Teil III. (Vgl. S. 644.) Vf. hat die Untersuchungsergebnisse seiner Arbeiten über Zemente verschiedener Beschaffenheit zusammengestellt. (The Philippine Journ. of Science 6. 207—50. Juni. Manila, P. I. Lab. of General, Inorganic and Physical Chemistry, Bureau of Science.) STEINHORST.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Über das Verhältnis zwischen dem Gehalte an Zucker und an Kaliumoxyd im Zuckerrohrsaft.* Während die Menge der Melasse, die bei Verarbeitung einer gleichen Menge Zuckerrohr gewonnen wird, stark schwankt, je nach dem Reinheitsquotienten des Saftes, ist ihre Zus., insbesondere ihr Gehalt an K_2O , keinen großen Schwankungen unterworfen. Der Nichtzucker der Rohrzucker-melassen besteht aus reduzierendem Zucker, dessen Zersetzungsprodd. und Salzen, von denen die des K am wichtigsten sind, da sie nicht wie die Ca-Salze erst während der Fabrikation in die Melasse gelangen, sondern Bestandteile des Zuckerrohres sind. Da nun Melassen von der Verarbeitung unreiner Säfte, die in größeren Mengen abfallen als solche aus reinen Säften, etwa die gleiche Menge Kaliumsalze enthalten, als Melassen aus reinen Säften, so müssen unreine Säfte reicher an Kaliumsalzen sein, als Säfte mit hohen Reinheitsquotienten. Es kann auch angenommen werden, daß die Kaliumsalze im Zuckerrohrsaft eine gewisse Menge reduzierenden Zucker zurückhalten, der beim Reifen nicht verschwindet und demgemäß den Reinheitsquotienten vermindert und die Menge der Melasse vermehrt, derart, daß sich der Gehalt an K_2O in den Melassen innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen erhält. Trifft dies zu, so müßte der Gehalt an reduzierendem Zucker mit dem Gehalte an Kaliumsalzen wachsen, und man könnte zum Zwecke einer Auslese unter verschiedenen Sorten Zuckerrohr auf Grundlage ihres Gehaltes an Rohrzucker diejenigen Sorten auswählen, deren Säfte die geringsten Mengen K_2O enthalten.

Auf Grund zahlreicher eigener Verss. und der Feststellungen anderer Autoren gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß sich der Gehalt an K_2O im Zuckerrohr während der Reife nicht wesentlich ändert; er bleibt vielmehr, von Schwankungen während des Reifens abgesehen, derselbe im grünen Rohr bis zum vollreifen. Durch weitere zahlreiche, systematisch angestellte Verss. ist Vf. zu der Überzeugung gelangt, daß, wenn auch keine völlige Regelmäßigkeit im Verhältnis zwischen Gehalt an Zucker und an K_2O besteht, so doch im allgemeinen eine solche besteht, derart, daß ein an Zucker reiches reines Rohr einen Saft liefert, der viel weniger Kaliumsalze besitzt als ein von einem geringwertigen Zuckerrohre stammender Saft. Von großem Einflusse hierauf sind die Art des Bodens, des verwendeten Düngemittels, der Regenmenge u. a., nicht weniger aber auch die Art des Zuckerrohres selbst, da gewisse Sorten aus demselben Boden mehr Kaliumsalze aufzunehmen vermögen als andere. Im allgemeinen wird Rohr, das am wenigsten Kaliumsalze aufgenommen hat, die besten Ergebnisse liefern, hinsichtlich des Gehaltes des Saftes an Zucker u. des Reinheitsquotienten des Saftes. Bei Züchtungsverss. sind diejenigen jungen Pflanzen zu bevorzugen, die am wenigsten Kaliumsalze enthalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 1036—40. Juni.) RÜHLE.

O. Kopecky, *Optisch-aktive Substanzen in der Zuckerfabrikation*. Die vom Vf. festgestellten „Polarisationsunterschiede“ (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 44; C. 1910. I. 384) sind inzwischen von anderen Seiten (vgl. REES, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 323; Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 74; C. 1910. II. 1691, und DUSCHSKY, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 65; C. 1910. II. 1841) bestätigt worden. Vf. faßt seine Erfahrungen hierüber kurz zusammen und weist die Übereinstimmung zwischen seinen Ergebnissen und denen anderer Autoren (l. c.) im einzelnen nach. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 646—51. Aug.) RÜHLE.

F. Ehrlich, *Über die technische Verwertung der Nichtzuckerstoffe der Rübe*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 840—50. Aug. — C. 1911. II. 495.) RÜHLE.

Fr. Mansfeld, *Elektrolytische Reinigung von Zuckersäften*. Vf. erläutert nach GIN u. LELEUX, De l'electrolyse des jus sucrés, die Theorie der Elektrolyse in der Zuckerindustrie bei Verwendung billiger Elektrizität zur Zuckersaftreinigung und Entfärbung. Danach kann man vom ökonomischen Standpunkte aus von der Elektrolyse selbst keine vollkommene Reinigung sondern nur eine Ergänzung des üblichen Saturationsverf. erwarten. (Vgl. nachf. Ref.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 653—56. August.) RÜHLE.

Fr. Mansfeld, *Die praktische Anwendung der Elektrolyse in der Zuckerfabrikation*. Aus den theoretischen und praktischen Erwägungen folgt, daß es unter den bestehenden inländischen Betriebsverhältnissen nur schwer möglich erscheint, die Elektrolyse des Diffusionsaftes in der Zuckerindustrie praktisch zu verwirklichen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 656—60. August.) RÜHLE.

von Lippmann, *Ist die Anwendung hoher, bis an 130° streifender Temperaturen bei der Verdampfung unbedenklich, und unter welchen Umständen?* Es wird die Aufmerksamkeit der Zuckerindustriellen darauf gelenkt, daß sich bei Benutzung der bisher fast allgemein gebräuchlichen Einrichtungen zum Einkochen der Zuckersäfte Temp. von 120° bereits als nicht unbedenklich und noch höhere als gefährlich zu erweisen pflegen. (Vgl. nachf. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 830—32. August.) RÜHLE.

Klose, *Erfahrungen mit den Kestnerschen Verdampfapparaten*. Die als Saftkocher in der Zuckerindustrie verwendeten Apparate werden nach Einrichtung u. Betriebsergebnissen in günstigem Sinne besprochen. (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 832—34. August.) RÜHLE.

H. D. Gibbs, *Die Alkoholindustrie der Philippinen*. Teil I. *Eine Studie über einige Palmen von Handelsbedeutung mit spezieller Beziehung auf die Säfte und ihre Verwendungsarten*. (Mitbearbeitet von W. B. Gonder, F. Agcavilli und Raymond F. Bacon.) In dem ersten Teil der Arbeit stellt der Vf. in Form von Tabellen die während der letzten Jahre hergestellten Mengen alkoh. Getränke, sowie ihre Bedeutung für den Handel zusammen. Eingehend sind die Nipa-, die Cocosnuß-, die Buri- und die Zuckerpalme beschrieben. Die Nipapalme (*Nipa fructicans* WURMB). Der Saft der Nipapalme hat im Mittel folgende Zus.: $d_{15}^{15} = 1,0720$, Gesamtmenge der festen Stoffe 18,00%, Asche 0,48%, Sacrose 17%. Die Gärung der Sacrose beginnt bereits beim Einsammeln des Saftes, und zwar gleichzeitig die Alkohol- und Essiggärung. In einer großen Zahl von Tabellen sind die Ergebnisse der Gärverss. zusammengestellt. 1910 sind aus 90 Millionen Liter Nipasaft über 9 Millionen Liter Alkohol gewonnen, mit wechselnden Ausbeuten

von 4,1–7,5% des Saftes. Die Eingeborenen bringen einen aus Nipasaft hergestellten *Weinessig* von ca. 3% Gehalt in den Handel. Der Saft wird wegen seines hohen Zuckergehaltes auch zur Herst. von *Zucker* benutzt. Die Früchte der Nipapalme wiegen 9,541 g, und die eßbaren Samen bestehen zu 20,75% aus festen Bestandteilen und enthalten ferner 1,25% Asche, 2,64% Proteine, 28% reduzierende Zuckerarten, 1,79% Fett.

Die Cocosnußpalme, *Cocos nucifera* Linn. Die Zus. des Saftes der Cocosnußpalme ist im Mittel folgende: $d = 1,0700$, Gesamtmenge der festen Bestandteile 17,5%, Asche 0,40%, Sucrose 16,5%. Der Tuba genannte Saft der Palme beginnt bald, in Gärung zu geraten. Wenig Weinessig wird ebenfalls gewonnen, jedoch kein Zucker. 1909 sind aus $5\frac{3}{4}$ Millionen Liter Cocosnußsaft über 700000 Liter alkoh. Getränke — *vino de coco* genannt — mit ca. 37% Alkoholgehalt hergestellt. Die durchschnittliche Menge Alkohol, die aus dem Saft gewonnen wird, beträgt 6,1%.

Buripalme, *Corypha elata* Roxb. Im Mittel ist die Zus. des Saftes der Buripalme folgende: $d_{15}^{15} = 1,0700$, Gesamtmenge der festen Bestandteile 17,0%, Asche 0,43%, Essigsäure 0,06%, Sucrose 16,0%. Der Saft der Palme wird zur Herst. von Zucker und Stärke benutzt.

Zuckerpalme, *Arenga saccharifera* Labill. Die Zus. des Saftes der Zuckerpalme ist im Mittel: $d_{15}^{15} = 1,0700$, Gesamtmenge der festen Bestandteile 17,5%, Asche 0,45%, Sucrose 16,5%. Der Saft dient zur Herst. von Wein, Weinessig, Zucker und Stärke.

Mannit in den Palmensäften. Aus den meisten untersuchten Proben von Palmsäften konnte kein Mannit oder nur geringe Spuren (ca. 0,3%) desselben nachgewiesen werden. Eine Probe, der bei der Gärung Formaldehyd zugesetzt war, enthielt 4% Mannit (F. 165°). Mannit scheint durch Reduktion der Saccharose zu entstehen.

Vf. hat die Methoden der Saftgewinnung, sowie die Mengen des zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten gewinnbaren Saftes zusammengestellt. Die Destillationsanlagen, sowie die Einrichtungen für Gewinnung geistiger Getränke von Zucker und von Stärke sind eingehend geschildert. In Form von Tabellen sind ferner die gesamten aus den genannten Palmen herstellbaren Prodd. zusammengestellt. Eine große Zahl von Photographien sind der Abhandlung beigegeben. (*The Philippine Journ. of Science* 6. 99–143. April. 147–203. Juni. Manila, P. I. Lab. of Org. Chem., Bureau of Science.)

STEINHORST.

Fritz Zimmer, *Über die Fabrikation feiner Industrielacke*. Vf. beschreibt eingehend die Herst. von Spiritus- und Zaponlacken und ihre Färbung mit Anilinfarben (vgl. auch S. 733). (*Farbenzeitung* 16. 2626–28. 19/S. Tempelhof.) ALEFELD.

Willi Flatt, *Kobaltverbindungen als Trockenmittel*. Vf. empfiehlt die Verwendung von Kobaltverb. zu Firnissen und Lacken als hervorragendes Trockenmittel. Ein Zusatz von Kobaltverb. gestattet die Anwendung von Leinöl und Maisöl zu Anstrichzwecken. (*Farbenzeitung* 16. 2628–29. 19/S. Kiel.) ALEFELD.

Adolf Herbig, *Terpentinöl und Terpentinölersatz*. (Vgl. S. 649 und MÜHLE, S. 50.) Vf. faßt sich auf Grund seiner Unterss. dahin zusammen, daß das Verhalten von Lackmischungen in Terpentinöl, verschiedenen Sorten von Schwerbenzin und cyclischen KW-stoffen bei der Unters. ihres Verhaltens gegen Fällungsmittel, wie A. oder Leichtbenzin, sowie bei weitergehender Verdünnung mit ihrem Verdünnungsmittel selbst u. gegenüber dem verdickenden Einfluß der Luft zeigt, daß noch recht erhebliche Unterschiede bei diesen Verdünnungsmitteln bestehen, daß jedoch die Möglichkeit vorliegt, Mischungen von Terpentinöl mit Benzin oder

Mischungen von Benzinen mit cyclischen KW-stoffen herzustellen, die für jeden einzelnen Fall ebenso geeignet sind, wie reines Terpentinöl. Die Einzelfälle benötigen aber so sehr voneinander variierende Verdünnungsmittel, daß noch in keinem der im Handel befindlichen Lösungsmittel schon an sich die Eigenschaften vereinigt sind, deren Verwendung das Terpentinöl der Praxis der Lackbranche von Natur aus gestattet. Die Notwendigkeit des möglichst großen Ausschlusses von Terpentinöl als Lösungsmittel verlangt daher eine Anpassung der Lacktechnik an die Eigenschaften der Ersatzmittel. (Farbenzeitung 16. 2739—43. 2/9. Köln-Bickendorf. Lab. d. Firma HERBIG HAARHAUS.) ALEFELD.

Fritz Frank und Gnädinger, *Über Kickziakautschuke. I. Untersuchungen über Kickzialatex und Serum.* (Der Pflanze 7. 266—70. Mai. — C. 1911. II. 809.) ALEXANDER.

Fritz Frank und Ednard Marckwald, *Über Kickziakautschuke. II. Vergleichende chemisch-technische Untersuchungen über Kickziakautschuke.* (Der Pflanze 7. 305—20. Juni. — C. 1911. II. 810.) ALEXANDER.

D. Spence und J. H. Scott, *Beitrag zur Chemie des Kautschuks. Theorie der Vulkanisation.* Gegen die von WO. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 6. 136; 7. 45; C. 1910. I. 2091; II. 927) zur *Erklärung des Vulkanisationsprozesses* aufgestellte physikal.-chem. Adsorptionstheorie ist bereits von P. ALEXANDER (Chem.-Ztg. 34. 789; C. 1910. II. 770) der Einwand erhoben worden, daß der vulkanisierte Kautschuk seinen Vulkanisationsschwefel mit großer Zähigkeit festhält. Vf. haben selbst gefunden, daß nicht einmal die kräftigste Behandlung mit siedender Alkalilauge imstande ist, nur einen kleinen Teil des sogenannten gebundenen Schwefels auszuziehen. Nur durch energische chemische Mittel kann dieser Vulkanisationsschwefel entfernt werden. Solche Tatsachen sind schwer durch eine Adsorptionstheorie zu erklären.

Einen anderen Einwand gegen die physikalisch-chemische Theorie finden Vf. darin, daß regenerierter, aber nicht devulkanisierter Kautschuk bei der Vulkanisation denselben Betrag an Schwefel braucht und sich mit derselben Menge verbindet, wie Rohkautschuk. Selbst wenn man annimmt, daß beim Regenerationsprozeß der Verteilungsgrad der dispersen Phase gewachsen ist, scheint es doch unwahrscheinlich, daß bei einer Zunahme der absoluten Oberflächen des Adsorbens die Adsorptionskraft mehr als verdoppelt wird, und daß dieses Adsorptionsvermögen fort und fort wachsen kann, bis schließlich der ursprüngliche Kautschuk mehr als $\frac{1}{2}$ seines Gewichts an Schwefel adsorbiert hat. Das Adsorptionsvermögen ist nicht an solche Konzentrationsverhältnisse des adsorbierten und adsorbierenden Mittels gebunden, wie sie bei der B. von Ebonit aus Kautschuk und Schwefel vorliegen.

Ein dritter u. noch wesentlicherer Widerspruch gegen die phys.-chem. Vulkanisationstheorie liegt in dem Verhalten des vulkanisierten Kautschuks gegen Brom. Bei der Bromierung von vulkanisiertem Kautschuk ergibt sich unzweifelhaft eine stöchiometrische Beziehung zwischen Schwefel und Brom, wobei $S = Br_2$ ist und die Bromierungsfähigkeit von vulkanisiertem Kautschuk sich gerade auf sein Äquivalent an Vulkanisationsschwefel zurückführen läßt.

Andererseits zwingen Verss., welche Vf. über die *Extraktion des freien Schwefels mittels Aceton* ausgeführt haben, zu dem Schluß, daß auch die Adsorption im Vulkanisationsprozeß eine Rolle spielen muß. Die nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. zeigten, daß abgesehen von der auffallend langsamen Art der Extraktion des freien S durch Aceton und der Unmöglichkeit, die letzten Spuren S durch Aceton zu extrahieren, der Extraktionsprozeß einen ganz bestimmten Ver-

lauf nimmt, in jeder Beziehung ähnlich dem der Extraktion von Elektrolyten aus Gelatine und W. Der hyperbolische Verlauf der Kurven ist der einer typischen Adsorption, wenn die S-Konzentration gering ist. Bei großem Überschuß an S in der extrahierten Probe ist die Durchschnittskurve der Extraktion des freien S praktisch eine gerade Linie. Die Adsorptionskurven, die Vff. bei der Extraktion von freiem S aus vulkanisiertem Kautschuk erhielten, zeigen in keinem Falle Anzeichen eines Überganges in den „gebundenen“ Schwefelzustand. Dies, zusammen mit dem Verhalten von vulkanisiertem Kautschuk zu Brom und Alkali, rechtfertigt den Schluß, daß es eine vollständig bestimmte Grenze zwischen dem gebundenen Vulkanisationsschwefel und dem sogenannten freien S gibt.

Die Folgerungen, welche Vff. aus ihren Unterss. ziehen, fassen sie in den folgenden Sätzen zusammen: 1. Der gebundene Vulkanisationsschwefel ist chemisch mit dem Kautschuk verbunden u. nicht nur von ihm adsorbiert. 2. Eine Schwefeladsorption findet bei der Vulkanisation statt. Diese Adsorption ist aber auf den sogenannten „freien“ Schwefel beschränkt. 3. Der sogenannte „freie“ Vulkanisationsschwefel besteht in Wirklichkeit aus einem Gemisch von adsorbiertem S u. freiem Schwefel in einem Mengenverhältnis, das von den Vulkanisationsbedingungen abhängig ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 304—12. Juni. Akron. Ohio. Research Laboratories of the Diamond Rubber Co.) ALEXANDER.

D. Spence und J. H. Scott, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. II. Physico-chemische Untersuchung der Harzextraktion.* Die Verss. der Vff. über den Verlauf der Extraktion von freiem Schwefel aus vulkanisiertem Kautschuk haben gezeigt, daß Kautschuk, wie andere Kolloide die Fähigkeit der Adsorption in bemerkenswertem Grade besitzt (vgl. das vorsteh. Ref.). Vff. berichten nun über Verss., zur *Ermittlung des Extraktionsverlaufes bei der Extraktion der acetonlöslichen Bestandteile aus Rohkautschuk.* Zunächst wurde die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um ein Gleichgewicht zwischen der Lsg. des Harzes in sd. Aceton, dem Kautschuk und dem Harz des Kautschuks zu erreichen. Die Verss. zeigen, daß das Gleichgewicht für alle praktischen Zwecke in einer halben Stunde erreicht ist. In einen (in der früheren Abhandlung beschriebenen und abgebildeten) App. wurden sodann 20 g Kautschuk in dünnen Schichten gebracht und mit 150 ccm über CaCl₂ getrocknetem und frisch dest. Aceton beim Kp. des Acetons mit aufeinanderfolgendem Wechsel der Lsg. in 10 Perioden von je 1 Stde. extrahiert. Die in den aufeinanderfolgenden Perioden extrahierten Harzmengen betragen: 5,34, 1,83, 0,73, 0,86, 0,13, 0,07, 0,061, 0,032, 0,024, 0,017%. Bei der graphischen Darst. dieser Resultate zeigt sich, daß die Kurve in jeder Hinsicht der von W. M. BAYLISS (Biochem. Journ. 1. 179 [1906]) bei der Extraktion von Salzen aus Gelatine durch W. erhaltenen Extraktionskurve ähnlich ist. Sie ist eine typische Adsorptionsisotherme. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten Vff. bei der graphischen Darst. der von P. ZILCHERT (Gummi-Ztg. 25. 716; C. 1911. I. 1331) bei der Extraktion von Kautschukharzen ermittelten Werte. Die Verss. von P. ZILCHERT deuten an, daß es gewisse Unterschiede im Adsorptionsvermögen der verschiedenen Kautschuksorten gibt. Diesen Punkt gedenken Vff. weiter zu prüfen. Sie halten es nicht für unmöglich, daß sogar Differenzen im Adsorptionsvermögen, bestimmt durch die Unterschiede im Dispersitätsgrade der verschiedenen Kautschuke, als bestehend bewiesen werden können, Unterschiede, welche bei der Wertbestimmung von Rohkautschuk von Wichtigkeit sein werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 83—85. August. Akron. Ohio. Untersuchungslab. der DIAMOND RUBBER CO.)

ALEXANDER.

E. Fickendey, *Die Verhütung des Klebrigwerdens von Rohkautschuk.* Während die Ursache des *Klebrigwerdens des Kautschuks* früher in einer Oxydation gesucht

wurde, hat neuerdings die Auffassung Geltung, daß es sich bei diesem Vorgange um eine Umwandlung in einen anderen physikalischen Zustand handle. Vom Vf. ausgeführte Verss. zeigen dagegen, daß die Ggw. von Sauerstoff eine der wesentlichsten Bedingungen für das Klebrigwerden ist, und daß eine Oxydation dabei stattfindet. Glasröhren wurden mit Kautschukstücken beschickt, mit verschiedenen Gasen gefüllt und dann geschlossen der Sonne ausgesetzt. Nach Wochen noch war der Kautschuk in der Wasserstoff-, in der Stickstoff- und in der Kohlensäureröhre unverändert, während er in der Luftröhre und schneller und stärker noch in der Sauerstoffröhre leimig geworden war. Beim Aufbrechen der Sauerstoffröhre unter W. wurde W. eingesogen, ein Teil des O war also verschwunden und dementsprechend hatte der Kautschuk eine Gewichtszunahme erfahren. Das zurückgebliebene Gas erwies sich bei der Analyse als reiner Sauerstoff, CO₂ hatte sich bei der Oxydation nicht gebildet. Die Angabe, daß Cu- u. Fe-Salze das Klebrigwerden begünstigen (BING, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 4. 232; C. 1909. II. 1090) konnte Vf. durch Verss. bestätigen. Die Tatsache, daß das Klebrigwerden eine Folge der Oxydation ist, legt den Gedanken nahe, dem Kautschuk einen Stoff beizufügen, der sich leichter oxydieren läßt, als der Kautschuk selbst. Einen für diesen Zweck geeigneten Stoff fand Vf. im Tannin. Eine Beimischung von 2—5% Tannin zur Milch gewährt dem aus der Milch gewonnenen Kautschuk einen weitgehenden Schutz gegen das Klebrigwerden. Das Verf. hat den Nachteil, daß sich der Kautschuk infolge der Oxydation des Tannins braun färbt und dadurch an gefälligem Aussehen verliert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 81—83. August. Victoria. Kamerun.)

ALEXANDER.

A. Chaplet, *Einige neuere Fortschritte in der Technologie des Kautschuks*. Zusammenfassende Besprechung neuerer Veröffentlichungen über Gewinnung und Eigenschaften des Kautschuks, über die Entharzung des Kautschuks, über die Regeneration, über Faktis u. über die Darst. von synthetischem Kautschuk. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 157—69. 21/5.)

ALEXANDER.

Zwarg, *Über Naphthalinwäscher*. Ölgasteer, wie er bei der Herst. von carburiertem Wassergas gewonnen wird, ist allein nicht als Naphthalinwaschöl verwendbar, sofern man unter 4 g Naphthalin in 100 cbm Gas bleiben will. Im Großbetriebe wurde daher die Eingangskammer des Wäschers mit Ölteer und die Ausgangskammer mit Röpertöl beschickt. Doch kann das Anthracenöl bei dieser Anordnung nicht voll ausgenutzt werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 837—38. 26/8. Elbing.)

LEIMBACH.

Fr. Meurer, *Die Gasheizung und ihre besondere Eignung als Hilfsheizung in Verbindung mit Zentralheizungsanlagen*. (Vortrag auf der 58. Jahresversammlung des Vereins Sächs.-Thür. Gas- u. Wasserfachmänner in Leipzig; Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 863—65. 2/9. [5/5.*] Dresden.)

LEIMBACH.

Patente.

Kl. 6r. Nr. 238952 vom 12/1. 1910. [6/10. 1911].

Arnhold H. Peter, *Hasting on Hudson, Westchester, New-York, Verfahren zum Desinfizieren und Reinigen von Apparaten und Gefäßen in Brauereien, Konservenfabriken, Molkereien usw.* Durch Behandlung mit Alkalihypobromitlag. bei

Anwesenheit von Alkali wird Reinigung und Desinfektion erzielt, ohne daß in den Gefäßen behandelten Genuß- u. Nahrungsmitteln ein Beigeschmack mitgeteilt wird.

Kl. 8n. Nr. 238841 vom 18/10. 1910. [3/10. 1911].

Heilmann & Co., und **Martin Battegay,** Mülhausen i. E., *Verfahren zur Erzeugung der gewöhnlich mit β -Naphthol hergestellten Färbungen beim Bedrucken und Färben von Geweben,* gekennzeichnet durch die Anwendung der *2,1-Naphtholcarbon-säure* allein oder in Verb. mit anderen Phenolen nach dem Ein- oder Mehrbadverf. Die mit ihr erzeugten Farblacke sind mit den aus β -Naphthol erhaltenen identisch. Der Vorteil des Verf. beruht auf der Beständigkeit und absol. Nichtflüchtigkeit der Alkalisalze beim Trocknen sowohl wie beim Dämpfen, der Eigenschaft der S., Monoalkalisalze zu bilden; in Alkalicarbonaten sowohl wie auch in Ammoniak l. zu sein; mit Schwermetallsalzen, wie z. B. Zink-, Blei-, Bariumsalzen usw., unl. Fällungen einzugehen und trotzdem in allen diesen Formen beim Ausfärben mit Diazoniumsalzen mit derselben Leichtigkeit wie unsubstituiertes β -Naphthol zu kuppeln.

Kl. 12h. Nr. 239063 vom 24/11. 1908. [5/10. 1911].

Max Stefani, Neusz a. Rh., *Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen.* Die Elektrode, deren Einw. auf den Elektrolyten verhindert werden soll, wird mit einer dünnen Schicht von genügend zerkleinertem, chemisch nicht angreifbarem, den Strom nicht leitenden Material umgeben, z. B. zerstoßenem Glas oder Porzellan oder kleinen Glasperlen. Besonders günstig sind vorwiegend kugelförmige Partikel. Sie wird vorteilhaft angewendet, wo in sauren Lsgg. die Einw. der einen Elektrode im Interesse guter Ausbeuten ausgeschaltet werden muß, also z. B. bei der Elektrolyse von schwefelsauren Alkalisulfatlsgg. zur Gewinnung von *Persulfaten* oder von *Chromsulfatlsgg.* zur Erzeugung von *Chromsäure*, aber auch ganz allgemein da, wo bisher durch andere Mittel der Einfluß einer Elektrode ausgeschaltet war, ohne daß das Bedürfnis vorliegt, getrennte Anoden- und Kathodenlaugen zu gewinnen, also bei *Chlorat-* und *Perchloratdarst.,* bei *Permanganatdarst.,* bei Reduktion von Nitraten zu *Nitriten* usw.

Kl. 12k. Nr. 238829 vom 18/12. 1906. [4/10. 1911].

Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Torf u. dgl.* Das Material wird in Generatoren durch ein Gemenge von Luft mit einem Überschuß von Wasserdampf derart vergast, daß eine Trennung der Entgasung u. Vergasung nicht stattfindet, und daß das Luft- und Wasserdampfgemenge in allen Teilen des Generators vorhanden ist. Die Menge des angewendeten Wasserdampfes soll nicht weniger wie $\frac{1}{2}$ Tonne pro Tonne des zu verarbeitenden Materials betragen, der Druck zweckmäßig nicht unter 250 mm Wassersäule sein.

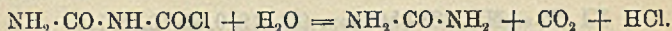
Kl. 12o. Nr. 238959 vom 22/9. 1910. [7/10. 1911].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Arylpolymethylenchlorverbindungen* vom allgemeinen Typus $\text{Aryl} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Cl}$, bestehend in der Wechselwrgk. von Chlorpolymethylenacylamiden der Formel $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Cl}$ mit Aluminiumchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Umsetzung der entstehenden Arylpolymethylenacylamide der Formel $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Aryl}$ mit Phosphorpentachlorid durch Erhitzen. — Aus *Benzoyl- ϵ -chloramylamin,* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$, Bzl. und Aluminiumchlorid entsteht *Benzoylphenylamylamin,* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Kp_{15} 273—275°. — *ϵ -Phenylamylamin,* $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Kp_{15} 131°; das Platinat schm. bei 220° unter Aufschäumen, das Pikrat bei 152—153°. — Setzt man das Benzoylphenylamylamin mit PCl_5 um, zers. das POCl_3 durch W.

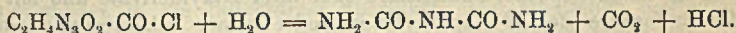
und das Benzonitril durch konz. Salzsäure, so erhält man ϵ -Chloramylbenzol als angenehm riechendes Öl, Kp.₁₈ 134°. — Benzoylphenylbutylamin krystallisiert aus A. in glänzenden Krystallnadeln, F. 83,5°. δ -Chlorbutylbenzol, C₆H₅·(CH₂)₄·Cl, stellt eine wasserhelle, angenehm riechende Fl., Kp.₁₇ 122—123°, dar.

Kl. 12o. Nr. 238961 vom 12/9. 1909. [6/10. 1911].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden, welche durch Austritt von Salzsäure aus zwei oder mehr Molekülen Harnstoffchlorid entstehen. Man erhält Allophansäurechlorid, NH₂·CO·NH·COCl, und Biuretkohlensäurechlorid, C₂H₄N₂O₂·COCl, indem man Harnstoffchlorid am Rückflußkühler erwärmt, bis die den neuen Chloriden entsprechende Abnahme an Salzsäure stattgefunden hat. Als geeignete Temp. haben sich zur Darst. des Allophansäurechlorids solche von etwa 30°, zur Darst. des Biuretkohlensäurechlorids solche von 60° oder höher erwiesen. Die Umwandlung geht sowohl in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels, als ohne ein solches vor sich. — Allophansäurechlorid bildet ein weißes, an der Luft rauchendes, zersetzliches Pulver, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unl. Mit W. zers. es sich stürmisch unter Kohlensäureentw. Dampft man die erhaltene Lsg. ein, so läßt sich aus dem Rückstand Harnstoff isolieren:



Biuretkohlensäurechlorid ist ein weißes, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unl. Pulver, welches an der Luft nicht raucht und bei Abschluß von Feuchtigkeit beständig ist. Mit W. gibt es unter Entw. von Kohlensäure Biuret:



Kl. 12o. Nr. 239075 vom 25/3. 1910. [7/10. 1911].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von hochkonzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, darin bestehend, daß man das zu zersetzende Formiat in ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und wasserfreier Ameisensäure einträgt. Es erfolgt hierbei glatte Umsetzung in Natriumsulfat und Ameisensäure, ohne daß letztere Zers. erleidet, und es gelingt, Formiat in einer Operation unmittelbar in 90—100%ige (krystallisierbare) Ameisensäure überzuführen.

Kl. 12p. Nr. 238843 vom 2/12. 1908. [5/10. 1911].

Henry Louis Joseph Chavassien, Lyon (Frankr.), Verfahren zur Darstellung von gemischten Xanthogenestern der Cellulose und von Eiweißkörpern, deren Lösungen zur Verarbeitung auf Kunstfäden geeignet sind. Es werden Eiweißstoffe oder solche enthaltende Körper zunächst mit Alkalien und die hierbei gebildeten Alkalialbuminate mit Schwefelkohlenstoff behandelt und alsdann die so erhaltenen Eiweißxanthogenate mit Cellulosexanthogenat vermischt. Man kann auch ein Gemisch von Alkalialbuminaten und Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff behandeln. Ammoniumsalze wirken auf die gewonnenen Lsgg. fällend.

Kl. 12r. Nr. 238842 vom 24/12. 1909. [6/10. 1911].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 20/1. 1909 ist anerkannt.)

Stéphane Joseph Sauvageot, Chaumont (Frankr.), Verfahren zur Gewinnung eines festen Destillationsproduktes aus Teer, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von gebranntem Kalk, Kohlenstaub o. dgl. mit Teer und W. der Dest. unterwirft.

Kl. 18 c. Nr. 239080 vom 22/9. 1907. [6/10. 1911].

Compagnie des Forges et Aciéries de la Marine et d'Homécourt, Saint Chamond, Loire (Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von Chromnickelstahl für Panzerplatten, Geschosse und ähnliche Gegenstände*. Es wird ein 0,65—0,8% Kohlenstoff, 3—4% Chrom und 2,5% Nickel enthaltender Stahl hergestellt und folgenden Maßnahmen unterworfen: a) einer Erhitzung zuerst auf einen Punkt erheblich oberhalb des Umwandlungspunktes der Legierung (etwa auf 850—900°) und darauf auf einen Punkt wenig oberhalb des Umwandlungspunktes (etwa auf 775°), um ein feinkörniges, für die Bearbeitung geeignetes Gefüge zu erreichen; b) einer Erhitzung nach der Bearbeitung zuerst auf eine Temp. wenig oberhalb des Umwandlungspunktes (etwa auf 775°) und Ölhärtung, dann Wiedererhitzung auf dieselbe Temp. und Abkühlung in gewöhnlicher Weise, schließlich Erhitzung auf eine Temp. wenig unterhalb des Umwandlungspunktes (etwa auf 650—675°) und Wasserhärtung, zum Zweck, ein faseriges Gefüge in der ganzen M. zu erhalten; c) einer Wasserhärtung bei derartig abgestuften Temp., daß die Vorderseite merklich über den Umwandlungspunkt der Legierung (etwa auf 800—850°) erhitzt wird und so ein besonders hartes, porzellanartiges Gefüge erhält, während die M. im Ganzen auf einer Temp. unterhalb dieses Punktes gehalten wird, so daß sie das faserige Gefüge behält.

Kl. 22 a. Nr. 238856 vom 9/8. 1910. [5/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die Tetrazoverb. der *p,p'*-Diaminodiphenylarnstoff-*m,m'*-disulfosäure entweder in saurer oder neutraler Lsg. mit 1 Mol. 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure oder ihrer Alkylderivate und mit 1 Mol. einer Monosulfosäure des β -Naphthylamins oder seiner Alkylderivate oder mit 2 Mol. der letztgenannten Komponenten vereinigt. Die mit den Farbstoffen hergestellten Färbungen (zwischen Orange u. Violetrot) sind sehr lichtecht u. zeichnen sich durch ihre Klarheit aus.

Kl. 22 a. Nr. 239088 vom 28/12. 1909. [7/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237169 vom 8/6. 1909; C. 1911. II. 406.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven, weiterdiazotierbaren Tetrazofarbstoffen*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle der Aminoarylpyrazolone die entsprechenden Nitroarylderivate zur Kombination verwendet u. die entstandenen Nitroazofarbstoffe nachträglich durch Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln in die Aminoazofarbstoffe überführt. Bei dieser Herstellungsweise ist eine schädliche Nebenrk. ausgeschlossen, da der Eintritt der Diazogruppen nur in den Pyrazolonring erfolgen kann. Der glatte Reaktionsverlauf offenbart sich in den Eigenschaften der so erhaltenen Farbstoffe, die bedeutend bessere Löslichkeit, sowie reinere Nuance zeigen. Es ist nicht erforderlich, das Nitroarylpyrazolon als solches herzustellen; man kann auch unmittelbar das Kondensationsprod. aus Nitroarylhydrazinen und Oxalessigester verwenden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Tetrazofarbstoffen aus *Azoytoluidin* und aus *m-Aminobenzoyl-m-phenylendiamin*.

Kl. 22 b. Nr. 238977 vom 16/8. 1910. [6/10. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von küpenfärbenden Anthrachinonderivaten*. Wird *Anthrachinon-acridon* nitriert, aus dem Nitroderivat durch Reduktion das Aminoderivat hergestellt u. letzteres acidyliert, so entstehen küpenfärbende Anthrachinonderivate; sie

erzeugen in der Küpe auf Baumwolle violette Töne, die durch darauffolgendes Behandeln mit h. Seifenslg. in blaue Nuancen von hervorragender Echtheit übergehen. — Nitroanthrachinonacridon ist orangegelb und schm. oberhalb 300°. — Aminoanthrachinonacridon ist wl. in Nitroblz. und in Anilin mit blauer Farbe; es verküpt sich mit violetter Farbe und färbt aus der Küpe Baumwolle schwach grünlichgrau an; die Nuance dieser Färbung geht beim Behandeln mit Chlorkalk in ein kräftiges Braun über. — Benzoylaminoanthrachinonacridon ist ein in den üblichen Lösungsmitteln unl. Körper, der selbst von Nitroblz. in der Siedehitze nur wenig gel. wird. Die Lsg. in Schwefelsäure ist gelbrot. Das Benzoylderivat färbt Baumwolle aus der Küpe violett an; beim Kochen mit Seifenlösung geht die violette Farbe in ein reines Blau von großer Echtheit über. — Die Acetylverb. verhält sich ebenso.

Kl. 22b. Nr. 238978 vom 17/8. 1910. [6/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238977 vom 16/8. 1910; s. vorst. Ref.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von küpenfärbenden Anthrachinonderivaten*. Man erhält das gemäß dem Hauptpatent darstellbare Benzoylaminoanthrachinonacridon auch, wenn man das durch Bromieren von Anthrachinonacridon erhaltene Monobromprod. mit Benzamid umsetzt.

Kl. 22b. Nr. 238979 vom 9/4. 1910. [5/10. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminoanthrachinone, die eine oder mehrere Methylgruppen im Kern enthalten, nach den üblichen Methoden in die Indanthrene überführt. Die erhaltenen methylierten Indanthrene zeichnen sich durch wertvolle, vom Indanthren selbst zum Teil stark verschiedene Nuancen und durch hervorragende Farbe- und Echtheitseigenschaften aus. — Das aus 2,3-Aminomethylanthrachinon dargestellte 3,3'-Dimethylindanthren kann durch Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol in ganz reiner Form erhalten werden; es stellt ein blaugrünes Krystallpulver dar, das in organischen Lösungsmitteln swl. ist. Mit alkal. Hydrosulfit bildet es eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in blauen Tönen angefärbt wird, die beim Waschen in ein Blaugrün übergehen. — 6-(bezw. 7-)Methyl-2-aminoanthrachinon liefert 6,6'-(bezw. 7,7'-)Dimethylindanthren (dunkelblaues Krystallpulver). — Aus 1-Brom-2-amino-3-methylanthrachinon wird ein blaugrüner Farbstoff erhalten.

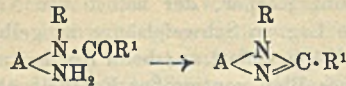
Kl. 22b. Nr. 238980 vom 17/9. 1910. [6/10. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Durch Zusammentritt von 2 Molekülen 1-Halogenanthrachinon-2-aldehyd oder dessen Derivaten — z. B. durch Einw. von Kupfer oder von anderen halogenabspaltenden Mitteln — gelangt man zu 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd, bezw. zu Derivaten dieser Verb. Er wurde gefunden, daß diese Prodd. unter dem Einfluß von kondensierenden Substanzen, vorzugsweise solchen, welche gleichzeitig reduzierend wirken, in Küpenfarbstoffe übergehen, die mit den nach dem Verf. des Patents 175067 (C. 1906. II. 1537) aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl und dessen Derivaten erhältlichen Farbstoffen identisch sind (s. auch Patentschrift 174494; C. 1906. II. 1296). Die Darst. der Farbstoffe kann entweder in Substanz oder im Färbegrad oder schließlich auf der Faser geschehen.

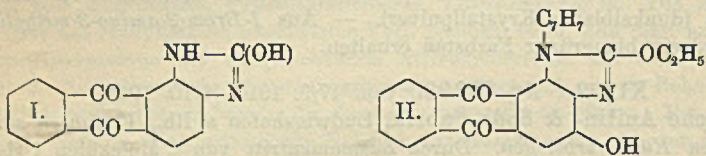
Kl. 22b. Nr. 238981 vom 27/7. 1910. [3/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten*. Man kann die Acylverb. der o-Diaminoantra-

chinone oder ihrer Derivate dadurch in neue Anthrachinonderivate überführen, daß man sie mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Dasselbe Resultat kann man auch dadurch erreichen, daß man die genannten Prodd. erhitzt, bzw. die mehr als eine Acylgruppe enthaltenden o-Diamine mit säureabspaltenden Mitteln behandelt. Ferner kann man in einer Operation, ausgehend von den o-Diaminoanthrachinonen selbst, diese mit den Acylierungsmitteln direkt so lange erhitzen, bis Ringschluß eingetreten ist. Die Prodd. sind wahrscheinlich Imidazole:



(A = Anthrachinonrest oder substituierter Anthrachinonrest; R = H, Alkyl oder Aryl; R¹ = H, Alkyl, Aryl, OC₂H₅ usw.). Als wasser-, bzw. säureabspaltende Mittel können z. B. konz. Schwefelsäure, Chlorphosphor, Chlorzink, organische SS. sowie deren Chloride u. Anhydride verwendet werden. — Das aus benzoiliertem *1,2-Diaminoanthrachinon* durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° dargestellte Prod. krystallisiert in messinggelben Nadeln, ll. in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in 40%ig. Oleum rot; Färbung auf Baumwolle aus der rotbraunen Küpe gelb. — Das durch Erwärmen der Nitrobenzollsg. mit Benzoylchlorid benzoilierte *1,2,4-Triaminoanthrachinon* liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° *4-Amino-1,2-phenylanthrimidazol*, metallglänzende Nadeln (aus Anilin), Lsg. in Pyridin blautichig rot, in 60%ig. Oleum blau, in konz. Schwefelsäure grüngelb, auf Zusatz von Formaldehyd grün; die daraus dargestellte Benzoylverb. gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote, mit 60%ig. Oleum eine blaurote Lsg. — Das entsprechende, mit o-Chlorbenzoylchlorid hergestellte Aminoanthrimidazol l. sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber, in Oleum (60%) mit blauer, in Pyridin mit blautichigroter Farbe. Es liefert eine rotbraune Küpe, aus welcher man auf Baumwolle grünlich blaugraue Färbungen erhält. Die Benzoylverb. des Prod. l. sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in Oleum mit blauroter Farbe u. liefert eine rotbraune Küpe, aus welcher man auf Baumwolle sehr echte, orange Färbungen erhält. — Erhitzt man *1,2-Diaminoanthrachinon* mit einer Lsg. von überschüssigem Phosgen in Nitrobenzol, so erhält man das gelb gefärbte *1,2-Oxyanthrimidazol* (I.), feine Nadeln (aus Chinolin); Lsg. in wss. Alkali orangerot, in konz.



Schwefelsäure gelb, in 60%ig. Oleum rot. — Das Prod. aus *2,3-Diaminoanthrachinon* und Ameisensäure krystallisiert in schwach gefärbten Nadeln; Lsg. in Schwefelsäure gelb, in Oleum (20%) orangefarben. — *Dinitro-β-aminoanthrachinonurethan* gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 100° das *Imidazolderivat* (II.), grünlichgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol); Lsg. in Schwefelsäure gelb, in alkoh. Alkali orangerot; durch schwaches Erwärmen mit Oleum von 5% SO₃-Gehalt erhält man eine Sulfosäure, welche Wolle in saurem Bade klar gelb färbt.

Kl. 22b. Nr. 238982 vom 28/7. 1910. [5/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten*. Es wurde gefunden, daß o-Diaminoanthrachinone mit aliphatischen u. aromatischen Aldehyden mehr oder weniger intensiv gefärbte

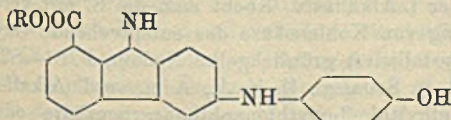
Körper von großer Beständigkeit liefern, welche sich zum Teil als Farbstoffe direkt verwenden oder in solche überführen lassen. Die Prodd. sind analog, bezw. identisch mit den gemäß dem Patent 238981 (s. vorsteh. Ref.) erhältlichen Körpern. — Aus 1,2-Diaminoanthrachinon erhält man durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 100° das auch aus der Benzoylverb. darstellbare 1,2-Phenylanthrachinonimidazol. — 1,2,4-Triaminoanthrachinon liefert mit Benzaldehyd das 4-Amino-1,2-phenylanthrachinonimidazol. — Aus 1,2-Diaminoanthrachinon u. Acetaldehyd entsteht 1,2-Methylanthrachinonimidazol, schwach gefärbte Nadeln; Lsg. in Pyridin und in konz. Schwefelsäure gelb, in 60%ig. Oleum orange.

Kl. 22b. Nr. 238983 vom 1/7. 1910. [7/10. 1911].

Fritz Ullmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Die Anthrachinonylthiosalicylsäurehalogenide liefern beim Erhitzen für sich allein in vorzüglicher Reinheit mit quantitativer Ausbeute die entsprechenden Anthrachinonthioxanthe. — Anthrachinonyl- α -thiosalicylsäure Nitrobenzol u. Phosphorpentachlorid werden erwärmt, nach beendigter Salzsäureentw. das Phosphoroxychlorid abdestilliert u. die orangerote Lsg. während einer Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich Anthrachinonthioxanthon in orangeroten, bei 335° schm. Blättchen aus; in der Siedehitze swl. in A. und Eg. mit orangegelber Farbe, Schwefelsäure löst mit roter, stark blautichiger Farbe. Baumwolle wird aus der blauen Küpe in sehr schönen, klaren orangeroten Tönen angefärbt. — Anthrachinonyl- β -thiosalicylsäure gibt mit p-Toluolsulfochlorid bei 205° das bei 272° schmilzt Anthrachinonthioxanthon. — Das aus Anthrachinonyl-1,5-dithiosalicylsäure mit Phosphorpentachlorid oder Toluolsulfochlorid dargestellte Anthrachinondithioxanthon kristallisiert in orangeroten, glänzenden Nadeln. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., schm. über 350°, l. sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und liefern mit Natriumhydrosulfid eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen rot werden.

Kl. 22a. Nr. 238857 vom 8/11. 1910. [5/10. 1911].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von blau bis schwarz färbenden Farbstoffen der Sulfinreihe*. Kondensiert man Carbazolcarbonsäure oder ihre Ester in Ggw. von konz. Schwefelsäure mit Nitrosophenolen, so entstehen Indophenole, die sich durch Reduktion in die entsprechenden Leukoverbb. überführen lassen. Diese Leukoindophenole besitzen



wahrscheinlich nebenstehende Konstitution. Erhitzt man die Indophenole, bezw. ihre Leukoverbb. in Ggw. geeigneter Lösungsmittel, wie W., A. usw., mit Alkalipoly-

lylsulfid mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen, so entstehen wertvolle blau bis schwarz färbende Sulfinfarbstoffe, die die für diese Farbstoffklasse charakteristischen Echtheitseigenschaften in bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Wäsche und Chlorbleiche zeigen.

Kl. 22e. Nr. 238858 vom 8/3. 1910. [5/10. 1911].

Xavier Debedat, Bordeaux, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Heidekraut und anderen tanninhaltigen Pflanzen*. Aus einer Reihe von tanninhaltigen Pflanzen, deren Holz jedoch kein Farbholz ist, können Farbstoffe gewonnen werden, wenn zunächst das Tannin entfernt ist, so daß in diesen Pflanzenteilen enthaltene Farbbildner durch die Behandlung mit einer alkal. Fl. in Farbstoffe

umgewandelt werden können. Die Behandlung mit kochendem W. allein ermöglicht nicht die Gewinnung der Farbstoffe, da die Farbbildner in h. W. unl. sind. Ebenso ermöglicht das Kochen in alkal. Fl. nicht die Herst. der Farbstoffe, da die Umwandlung der Farbbildner in die Farbstoffe durch die Ggw. des Tannins in den behandelten Pflanzenteilen verhindert wird.

Kl. 22c. Nr. 239 089 vom 19/10. 1906. [3/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237680 vom 3/6. 1906; C. 1911. I. 580.)

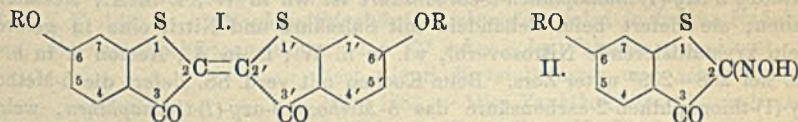
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man 3-Oxy-(1)-thionaphthene oder 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren, die im Benzolkern eine Alkylthiogruppe enthalten, mit Oxydationsmitteln behandelt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen, je nach der Stellung der RS-Gruppe, einerseits alizarinähnliche, andererseits schwarze Nuancen. Die direkt aus der Küpe erhältlichen Färbungen gewinnen eine größere Brillanz, wenn sie nachträglich geseift oder heiß gewaschen werden. — Die als Ausgangsprod. dienenden 3-Oxy-(1)-thionaphthencarbonsäuren leiten sich von Thiophenolätherthioglykol-o-carbonsäuren der Formel $RS \cdot C_6H_3(-SCH_2CO_2H)CO_2H$ ab. Diese Thiophenolätherthioglykolcarbonsäuren kann man z. B. in der Weise darstellen, daß man aus Nitro- oder Acetaminoanthranilsäuren zuerst die Nitro-, bezw. Acetaminophenylthioglykol-o-carbonsäuren herstellt, diese reduziert, bezw. verseift u. die erhaltenen Aminophenylthioglykol-o-carbonsäuren diazotiert, mit xanthogensaurem Salz umsetzt und die erhaltenen Thiophenolderivate alkyliert, z. B. durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in alkal. Lsg. Oder man kann die Reihenfolge der Operationen ändern, d. h. zuerst in den Kern die nicht orthoständige Thiogruppe einführen und dann aus den erhaltenen alkylthiosubstituierten Anthranilsäuren die Thiophenolätherthioglykol-o-carbonsäuren herstellen. Die Überführung der Thiophenolätherthioglykol-o-carbonsäuren in die entsprechenden 3-Oxythionaphthencarbonsäuren kann beispielsweise durch Alkalischmelze erfolgen. — Die aus 5-Acetamino-2-aminobenzoesäure dargestellte 5-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure krystallisiert aus h. W. in kleinen Nadeln, F. 249—250°. Das daraus gewonnene 5-Xanthogenat der Phenylthioglykol-o-carbonsäure, $C_2H_5O \cdot CS_2 \cdot C_6H_3(SCH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$, bildet kleine, gelbliche Krystalle, wl. in k. W., ll. in h. W. und in A.; es gibt beim Kochen mit Natronlauge u. methylschwefelsaurem Natrium die 5-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure, gelbliche, gezackte Nadeln (aus h. W.), F. 195° (nach vorherigem Sintern). — 5-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure bildet ein schwach gefärbtes Pulver, in W. wl., in A., Ä., Soda und verd. Alkalien ll., liefert mit konz. Natronlauge ein schwer l. Alkalisalz. Kocht man die S. mit verd. Salzsäure, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das entsprechende Oxythionaphthen. Dieses bildet aus W. krystallisiert grünlichgelbe Nadeln, F. 81—82°; es ist wl. in k., leichter in h. W., unl. in Sodalsg., ll. in A., Ä. u. verd. Alkalien und flüchtig mit Wasserdampf. 5-Methylthio-3-oxythionaphthencarbonsäure oder das 5-Methylthio-3-oxythionaphthen ist charakterisiert durch ein gelbes Nitroso-derivat, das bei der Einw. von salpetriger S. entsteht. — Durch die Oxydation des 5-Methylthio-3-oxythionaphthens oder seiner Carbonsäure entsteht ein Farbstoff, der Wolle und Baumwolle in Schwarznuancen färbt. — 5-Äthylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure liefert einen blauschwarzen Farbstoff. — 4-Acetamino-2-aminobenzoesäure (erhalten durch Oxydation des 2-Nitro-4-acetaminotoluols und folgende Reduktion; farblose Nadeln, die bei 193—194° unter Aufschäumen schm.; ll. in A., schwerer in W.) liefert über die Diazoverb. und das Xanthogenat die 4-Acetamino-2-thioglykol-1-carbonsäure, Nadelchen (aus h. W.), F. 249°, in A. ll. Das daraus gewonnene 4-Xanthogenat der Phenylthioglykol-o-carbonsäure, $(C_2H_5OCS_2) \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)CO_2H$, krystallisiert aus h. W., ll. in A. — 4-Methylthiophenyl-2-thio-

glykol-1-carbonsäure bildet, aus W. krystallisiert, gelblichweiße Nadeln, schm. nach vorherigem Sintern unter Zers. bei 220°, ist wl. in k., leichter l. in h. W., ll. in A. — 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure ist unl. in W., l. in A., in Soda, Natriumacetat und Alkalilsgg., und wird durch viel Alkali wieder als Salz aus der Lsg. gefällt; sie zers. sich beim Erhitzen. Mit Nitrit und Salzsäure behandelt gibt sie ebenso wie das durch Kohlensäureabspaltung beim Kochen mit Salzsäure entstehende 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen eine gelbe Nitrosoverb. Das 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen ist ll. in A., Ä. und verd. Alkalien, aus h. W. krystallisiert es in glänzenden Nadeln, F. 133—134°; es ist mit Wasserdampf flüchtig. — Oxydiert man die 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure oder das 6-Methylthio-3-oxythionaphthen beispielsweise mit Ferricyankalium in schwach alkal. Lsg., so entsteht ein Farbstoff, der getrocknet ein rotes Pulver bildet und Wolle oder Baumwolle aus der leicht erhältlichen Küpe in alizarinähnlichen Nuancen färbt.

Kl. 22e. Nr. 239 090 vom 2/11. 1906. [30/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237 680 vom 3/6. 1906; vgl. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Die Alkoxyderivate des Thioindigos von der Konstitution I. zeichnen sich durch ihre Echtheit und Nuance besonders aus, und gestatten die Herst. alizarinähnlicher Färbungen. Man kann diese Thioindigoderivate herstellen, indem man die aus 4-Alkyloxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäuren erhältlichen 6-Alkyloxy-3(oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren oder 6-Alkyloxy-3-oxy-(1)-thionaphthene mit Oxydationsmitteln behandelt. — Die Farbstoffe sind rote Pulver; sie lassen sich leicht reduzieren u. bilden Küpen, mittels deren Wolle und Baumwolle in alizarinähnlichen echten Nuancen gefärbt werden können. Die erwähnten Alkyloxyphenyl-

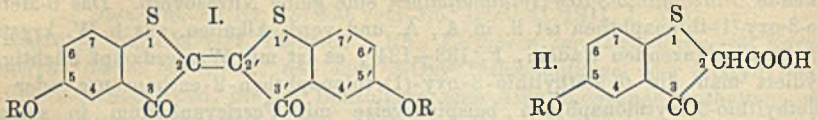


thioglykol-o-carbonsäuren kann man z. B. herstellen durch Oxydation der durch Alkylierung von 4-Oxy-2-acetaminotoluol zugänglichen 4-Alkyloxy-2-acetaminotoluole, darauf folgende Abspaltung des Acetyls und Ersatz der Aminogruppe durch den Thioglykolsäurerest. Durch Alkalischmelze der 4-Alkyloxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure entstehen die 6-Alkyloxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren und aus diesen durch Kochen mit Salzsäure die 6-Alkyloxy-3-oxy-(1)-thionaphthene.

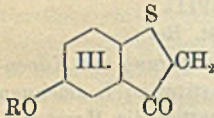
Die 6-Alkyloxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren und die 6-Alkyloxy-3-oxy-(1)-thionaphthene liefern mit salpitriger S. die 6-Alkyloxynitrosooxythionaphthene II. — 2-Acetyl-amino-4-methoxy-1-methylbenzol (aus 2-Amino-4-oxy-1-methylbenzol) krystallisiert aus verd. A. in Nadeln, F. 96°; l. in A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. — 4-Methoxy-2-acetaminobenzoensäure bildet farblose, verfilzte Nadeln (aus h. Holzgeist), F. 197—199°; wl. in W. — Die daraus hergestellte 4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure krystallisiert in feinen, farblosen Nadelchen, F. 224—225° (unter Gasentw., nach vorhergehendem Sintern), wl. in k. W., leichter l. in h. W. — Durch Alkalischmelze entsteht 6-Methoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, weiße, voluminöse M., in Acetaten und Alkalien sowie in A. l.; liefert mit Salzsäure u. Nitrit eine gelbe Nitrosoverb. Einige Zeit mit verd. Mineralsäure gekocht, spaltet sie Kohlensäure ab und liefert das 6-Methoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen, das mit Wasserdampf flüchtig ist und in feinen, farblosen Nadeln, F. 118—119°, krystallisiert. Es ist l. in A., Ä., Bzl., sowie, wenn auch weniger reichlich, in h. W.

Kl. 22e. Nr. 239 091 vom 6/11. 1906. [3/10. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 237 680 vom 3/6. 1906; vgl. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Die Alkoxyderivate des Thioindigos von der Formel (I.) zeichnen sich durch dunkle Töne aus. Man kann sie herstellen, indem man die aus 5-Alkoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäuren erhaltlichen 5-Alkoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-



carbonsäuren oder 5-Alkoxy-3-oxy-(1)-thionaphthene der Formel II., bzw. III. mit Oxydationsmitteln behandelt. — Die 5-Alkoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäuren kann man z. B. herstellen durch aufeinanderfolgende Acetylierung und Alkylierung der 2-Amino-5-oxybenzoesäure, darauf folgende Verseifung der erhaltenen 2-Acetylamino-5-alkoxybenzoesäure u. Ersatz der Aminogruppe durch den Thioglykolsäurerest. Durch Alkalischemelze der 5-Alkoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäuren entstehen dann die 5-Alkoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren und aus diesen durch Abspaltung von Kohlensäure die 5-Alkoxy-3-oxy-(1)-thionaphthene.



2-Acetylamino-5-oxybenzoesäure schm. nach vorhergehendem Sintern bei 224 bis 226° unter Zers.; l. in W. und in h. Eg. — 5-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure bildet flache, hellgelbe Prismen, schm. nach vorhergehendem Sintern bei 197—199°; in h. W. und in A. l., wl. in Ä. u. Bzl. — Die daraus dargestellte 5-Methoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure ist wl. in W., l. in A., Acetaten u. Alkalien; sie liefert beim Behandeln mit Salzsäure und Nitrit eine in gelbroten Nadeln krystallisierende Nitroverb., wl. in h. W.; ll. in Ä., Aceton u. in h. A.; schm. bei 208—209° unter Zers. Beim Kochen mit verd. SS. liefert die 5-Methoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure das 5-Methoxy-3-oxy-(1)-thionaphthen, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und in feinen, gelblichen Nadeln krystallisiert; l. in Ä. mit violetter Fluoreszenz, l. in h. W. und warmem Holzgeist, es schm. bei 102—104°.

Kl. 22e. Nr. 239 092 vom 13/11. 1906. [3/10. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 237 680 vom 3/6. 1906; vgl. vorst. Ref.)

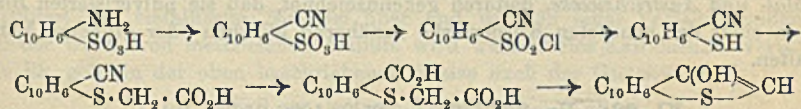
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Der 4,6,4',6'-Tetramethylthioindigo besitzt eine bedeutend gelbere Nuance als Thioindigo und seine Färbungen sind wasch- und bleichechter. Man stellt den Farbstoff her, indem man die Carbonsäure des 4,6-Dimethyl-3-oxythionaphthens oder dieses selbst mit Oxydationsmitteln behandelt. Er ist ein rotes Pulver, läßt sich leicht verküpen und färbt Wolle und Baumwolle in alizarinähnlichen Nuancen. Die 4,6-Dimethyl-3-oxythionaphthencarbonsäure ist durch Alkalischemelze der Dimethylphenylthioglykol-o-carbonsäure, $S \cdot CH_2 \cdot CO_2H : CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$, zu erhalten, und diese S. kann aus m-Xylidin gewonnen werden. — o-Nitro-m-xylydin, $CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 6 : 4 : 1 : 2$, ist das Ausgangsmaterial für das Nitroxylonitril, $CH_3 : CH_3 : CN : NO_2 = 6 : 4 : 1 : 2$, dieses krystallisiert in gelben Nadeln, F. 126°; etwas flüchtig mit Wasserdampf; ll. in h. A.; l. in h. W. — Nitroxylsäure, $CH_3 : CH_3 : CO_2H : NO_2 = 6 : 4 : 1 : 2$, krystallisiert in gelblichen Nadeln, F. 180°, ll. in A., wl. in W. — o-Aminoxylylsäure, $CH_3 : CH_3 : CO_2H : NH_2 = 6 : 4 : 1 : 2$, schm. bei 126° unter Zers. — Xylythio-

glykol-o-carbonsäure, $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CO}_2\text{H} : \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = 6 : 4 : 1 : 2$, schm. bei 158 bis 159°. — 4,6-Dimethyloxythionaphthencarbonsäure, schwach rötlich gefärbte Flocken, welche in kohlensauen und ätzenden Alkalien ll. sind. Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man aus dieser S. unter Kohlensäureabspaltung das 4,6-Dimethyloxythionaphthen. Es scheidet sich in feinen Nadeln ab, die sich an der Luft schnell oxydieren; es ist mit Wasserdampf flüchtig und schm. bei 93°. Es ist l. in h. W. und in A.

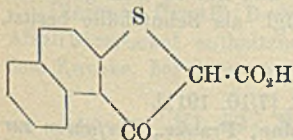
Kl. 22e. Nr. 239 093 vom 24/2. 1907. [30/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237680 vom 3/6. 1906; vgl. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Man kann auch braune Küpenfarbstoffe gewinnen, wenn man als Oxythionaphthene die Prodd. verwendet, welche aus den Naphthylaminsulfosäuren 1 : 2 und 2 : 1 im Sinne folgender Formeln:



erhalten werden können. Das Verf. zur Darst. der neuen Farbstoffe besteht darin, daß man die aus den Naphthylthioglykol-o-carbonsäuren z. B. durch Alkalischnmelze oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhaltlichen Naphthoxythiophenderivate mit Oxydationsmitteln behandelt. — An Stelle der Naphthylthioglykolcarbonsäuren können auch die entsprechenden o-Cyanide in dem Verf. verwendet werden. — Das aus 1-Naphthylamin-2-sulfosäure gewonnene Natriumsalz der 1-Cyannaphthyl-2-sulfosäure krystallisiert aus verd. Kochsalzlg. in schwach gefärbten Blättchen; ll. in W. — 1-Cyannaphthyl-2-sulfchlorid bildet dicke Nadeln oder Prismen (aus Chlf.-Lsg.), F. 143°. — 2-Naphthylthioglykol-1-carbonsäure wird in langen Nadeln erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 93° schm.; im Vakuum getrocknet, verliert die S. Krystallwasser und schm. dann bei 127–128°. — Die Naphthoxythiophencarbonsäure (s. nebenst. Formel), weiße Flocken, welche beim Aufbewahren sich bald bräunlich färben; ll. in der Kälte in Sodalsg., geht beim Erwärmen dieser Lsg. oder durch Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in das Naphthoxythiophen ($\text{CO} : \text{S} = 1 : 2$)

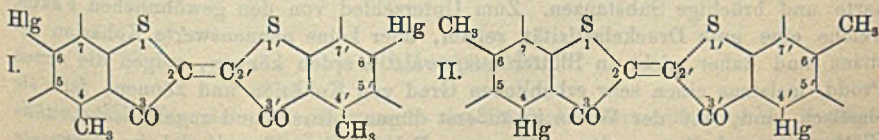


über, welches in schwach grünlich gefärbten, kleinen, glänzenden Nadelchen ausfällt, die an der Luft unbeständig sind. Es schm. unter Zers. bei 118–119°.

Kl. 22e. Nr. 239 094 vom 26/4. 1907. [3/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237680 vom 3/6. 1906; vgl. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Die symmetrischen Dihalogendimethylthioindigos, in welchen sich die Halogene und Methylgruppen in den Metastellungen zu den Schwefelatomen befinden (I. und II.), weisen eine dem Alizarinrosa nahe kommende Nuance auf. Man erhält



die Farbstoffe, indem man die aus den m-Methyl-m-halogenphenylthioglykol-o-car-

bonsäuren, $\text{CH}_3 : \text{Hlg} : \text{SCH}_2\text{COOH} : \text{COOH} = 5 : 3 : 1 : 2$ oder $3 : 5 : 1 : 2$, erhältlichen Oxythionaphthenderivate mit Oxydationsmitteln behandelt. — Aus *Chlornitrotoluylsäure* ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{CO}_2\text{H} : \text{NO}_2 = 3 : 5 : 2 : 1$) erhält man die entsprechende *m-Chloramino-o-toluylsäure*, Nadeln (aus W.), in W. wl. — *m-Methyl-m-chlorphenylthioglykol-o-carbonsäure* ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} : \text{CO}_2\text{H} = 3 : 5 : 1 : 2$) kristallisiert aus W. in feinen, fast farblosen Nadeln. Sie liefert bei der Alkalischemelze *4-Methyl-6-chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* (weiße Flocken, die an der Luft rötlich werden); beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht daraus *4-Methyl-6-chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen*, seideglänzende Nadeln (aus W.), in W. swl. Der daraus gewonnene Farbstoff ist l. in Chlf. mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Kl. 22 g. Nr. 238859 vom 22/10. 1910. [2/10. 1911].

Eduard Raehlmann, Weimar, *Gegen äußere Einflüsse widerstandsfähige Farben für Mal- und Anstrichzwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß sie pulverisierten Bimsstein in einer der benutzten Körperfarbe annähernd gleichen oder größeren Menge enthalten.

Kl. 22 h. Nr. 237743 vom 25/8. 1908. [5/10. 1911].

Emanuel Noa, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schellackersatz*. Heiße Carbonsäure und mit verd. Salpetersäure behandelte Stärke werden miteinander verkocht, worauf die erhaltene Lsg. unter weiterer Zufügung von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure eingedickt wird.

Kl. 29 b. Nr. 238993 vom 10/7. 1910. [6/10. 1911].

Fr. Gebauer, Berlin, *Bleichverfahren für pflanzliche Gewebe, Garne, Fasern u. dgl.* Um Holzteilchen, Samenschalen, bezw. pflanzlichen Unreinigkeiten unabhängig von der Baumwollenfaser anzugreifen, wird vor oder nach dem Bäuch- u. Kochprozesse das Carbonisationsverf. angewendet, und zwar je nach Stärke der Schalen, bezw. Unreinigkeiten entsprechend nuanciert und nur so weit getrieben, daß die Baumwollenfaser, die noch Inkrusterien u. dgl. als Schutzhülle besitzt, nicht angegriffen wird.

Kl. 39 b. Nr. 239002 vom 16/10. 1909. [7/10. 1911].

Léon Turcat und Georges Nuth, Neuilly sur Seine, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von Massen, die durch Polymerisation oder Vulkanisation in ihren Eigenschaften beliebig verändert werden können*. Man läßt Ammoniak oder Amine — oder Substanzen, welche leicht Ammoniak oder Amine abspalten — auf die Reaktionsprodd. von Halogenschwefelverb. mit Fettkörpern bei über 60° liegenden Temp. einwirken, u. zwar in Ggw. oder Abwesenheit von Stoffen, welche die Rk. zwischen Aminen und Halogenderivaten begünstigen. Bei dieser Einw. der Amine auf Fettkörper treten Aminreste in das Molekül der Faktis ein, oder das Amin bewirkt Abspaltung eines oder mehrerer Moleküle Chlorwasserstoffsäure innerhalb des Faktismoleküls, oder endlich können die beiden Rkk. nebeneinander verlaufen. Man erhält so halbflüssige oder zähe, fadenziehende, bis sehr feste, elastische oder auch harte und brüchige Substanzen. Zum Unterschied von den gewöhnlichen Faktis, welche eine gute Druckelastizität zeigen, aber keine nennenswerte Kohäsion besitzen und daher nicht in Blätter ausgewalzt werden können, zeigen die neuen Prodd. meistens einen sehr erheblichen Grad von Kohäsion und können, falls sie elastisch sind, auf der Walze in äußerst dünne, druck- und zugelastische, zähe Blätter ausgearbeitet werden. Die neuen Faktisderivate lassen sich im Gegensatz zu den eigentlichen Faktis gewöhnlich leicht vulkanisieren. Dabei entstehen

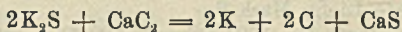
elastische, weiche, bis sehr harte Prodd., welche sich in ihren Eigenschaften denjenigen des vulkanisierten Kautschuks und der Guttapercha nähern.

Kl. 40 a. Nr. 238890 vom 2/4. 1910. [5/10. 1911].

Percy Claude Cameron Isherwood, Hazelwood, Engl., *Verfahren zur Behandlung von auf rein trockenem Wege nicht gut verarbeitbaren Zinkbleierzen durch Rösten und Auslaugen*. Das Verf. beruht darauf, daß die Löslichkeit von *Zinkoxyd* in Lsgg. von Zinksulfat bei solchen Tempp. steigt, die oberhalb des Kp. von Zinksulfat lsgg. bei atmosphärischem Druck liegen und einem Druck von etwa 6–24 kg auf das Quadratcentimeter entsprechen.

Kl. 40 a. Nr. 239106 vom 27/6. 1909. [6/10. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen*. Man mischt wasserfreies *Schwefelnatrium* mit der gleichen Menge *Calciumcarbid* und erhitzt das Gemisch auf helle Rotglut, alsdann destilliert das metallische *Natrium* über und wird in einer Vorlage kondensiert. Bei der Darst. von metallischem Kalium wird wasserfreies Kaliumsulfat verwendet. Die Rk. geht in der oben beschriebenen Weise nach der Gleichung:



vor sich. Anstatt von dem fertigen Sulfid auszugehen, kann man auch im Destilliergefäß das entsprechende Sulfat mit Kohle zu Sulfid reduzieren, dann das Carbid eintragen und das Alkalimetall abdestillieren.

Kl. 42 i. Nr. 238892 vom 29/12. 1910. [7/10. 1911].

Hugo Strache, Wien, *Vorrichtung zur Bestimmung des Heizwertes von Gasen*. Es wird die bei der Verpuffung einer kleinen Gasmenge mit Luft entstehende Wärmemenge auf ein das Verpuffungsgefäß umschließendes Luftvolumen übertragen und hierauf dessen Druckerhöhung oder Volumenvermehrung gemessen.

Kl. 61 b. Nr. 238919 vom 22/10. 1909. [5/10. 1911].

Clemens Graaff, Berlin, *Chemischer Feuerlöscher*. Der Rhodanalkalisalze und Alkalibicarbonat enthaltenden Löschflüssigkeit wird Alkalicarbonat zugesetzt, zu dem Zwecke, bei Säurezusatz einen farblosen Löschflüssigkeitsstrahl zu erhalten.

Kl. 89 c. Nr. 238670 vom 9/3. 1909. [2/10. 1911].

Stefan von Grabski, Kruschwitz, Posen, *Diffusionsverfahren*, bei welchem durch eine zu jedem Diffuseur gehörige Pumpe der Saft innerhalb des Diffuseurs event. über eine besondere Heizvorrichtung zur Zirkulation gebracht, außerdem aber auch von einem Diffuseur zum anderen weitergedrückt u. schließlich während der Befüllung eines Diffuseurs über einen Heizkörper zur Zirkulation gebracht werden kann. Eventuell unter teilweiser Evakuierung wird eine Verdampfung schon innerhalb des Diffusionsgefäßes herbeigeführt, zum Zweck, den Saftabzug zu verringern, sowie einen konzentrierteren und reineren Saft zu erzielen und dadurch eine Entlastung der nachfolgenden Stationen herbeizuführen.

Bibliographie.

Bauer, H., Die Gehaltsbestimmungen des Deutschen Arzneibuches V. Stuttgart 1911. 8. 92 SS. Mark 2,40.
— Nahrungsmittelchemisches Praktikum. Einführung in die chemischen Unter-

- suchungsmethoden der Nahrungs- und Genußmittel. Stuttgart 1911. gr. 8. 260 SS. mit 36 Figuren. Mark 7.
- Van Bemelen.** — Festschrift VAN BEMELEEN. Redaktion: W. P. JORISSEN. (Biographie; Bibliographie; 62 Abhandlungen, meist aus dem Gebiete der Kolloidchemie, von P. DUHEM, W. BILTZ, W. OSTWALD, J. H. VAN'T HOFF u. a.) Helder 1911. gr. 8. 490 SS. mit 1 Bildnis u. Figuren. Mark 12,50.
- Biechele, M.,** Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe, aufgenommenen Arzneimittel. 13. Auflage. Berlin 1911. 8. 615 SS. Leinenband. Mark 6,60.
- Blücher, H.,** Der praktische Mikroskopiker. Allgemeinverständliche Anleitung zum Gebrauche des Mikroskops u. zur Anfertigung mikroskopischer Präparate. 3., vermehrte Auflage. Leipzig 1911. gr. 8. 112 SS. mit 42 Figuren. Mark 1,50.
- Chalon, P. F.,** Les Explosifs modernes. 3. édition, refondue. Paris 1911. 8. 791 pg. av. figures.
- Chemische Technologie der Neuzeit.** Bearbeitet von K. ARNDT, E. BÖRNSTEIN, E. VALENTA u. a., herausgegeben von O. Dammer. (3 Bände in etwa 14 Lieferungen.) Stuttgart 1911. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 15: SS. XIX und 965—1065. Jede Liefg. Mark 6.
- Band II, jetzt vollständig, 1084 SS. mit 508 Fig. Mark 33, in Halbfranzband Mark 35. — Bd. I. 1910. 567 SS. mit 217 Fig. Mark 27, in Halbfranzband Mark 29.
- Cowan, T. W.,** La Cire. Son histoire, sa production, ses falsifications et sa valeur commerciale. Traduit sous la direction d'E. BERTRAND. Paris 1910. 8. 200 pg. av. 17 planches. Mark 2,50.
- Elbs, K.,** Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. 2., ergänzte Auflage. Halle 1911. 8. mit 9 Figuren. Leinenband. Mark 5,40.
- Fischer, H.,** Mischen, Rühren, Kneten u. die dazu verwandten Maschinen. (Aus F. FISCHERS Chem. Technologie in Einzeldarstellungen.) Leipzig 1911. gr. 8. 96 SS. mit 122 Figuren. Mark. 5,75.
- Fischer, B.,** Die industrielle Herstellung u. Verwendungen der Chromverbindungen, Berlin 1911. gr. 8. 186 SS. mit 9 Figuren. Mark 6.
- Funaro, A.,** L'Aceto. Milano 1911. 12. 140 pg. Mark 1,60.
- Guillemain, C.,** Theorie und Praxis der Staubverdichtung und der Reinigung und Entstaubung von Gasen. Halle 1911. gr. 8. 54 SS. Mark 2,80.
- Hart, E. B., and Tottingham, W. E.,** General Agricultural Chemistry. Madison, Wisc., 1911. 8. with figures. cloth. Mark 7,50.
- Heiduschka, A., und Thenn, M.,** Kurze Anleitung zur Harnanalyse. München 1911 (als Manuskript gedruckt). 8. 15 SS.
- Hubbard, E.,** Die Verwertung der Holzabfälle. Darstellung der rationellen Verarbeitung aller Holzabfälle. 3., vermehrte Auflage. Wien 1911. 8. 216 SS. mit 54 Figuren. Mark 3.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger u. E. Baur. Für 1909 (8—10 Hefte). Heft 2 u. 3. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil: SS. 241—720. Mark 12.
- Kurajew, D. J.,** Physiologische Chemie. (Russisch.) Charkow 1911. 8. 122 SS. Mark 4,50.
- Lenard, P.,** Über Äther und Materie. 2., vermehrte Auflage. Heidelberg 1911. gr. 8. 51 SS. Mark 1.