

Apparate.

Eugen Noga, Niveauhalter. Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird u. leicht selbst hergestellt werden kann, gestattet z. B. das automatische Eindampfen großer Mengen von Fl. bei gleichbleibendem Wasserstand in jeder Abdampfschale, ferner das automatische Filtrieren trüber Fl. (Chem.-Ztg. 35. 997. 12/9.) RÜHLE.

M. Tichwinski, Apparate zur fortlaufenden fraktionierten Destillation. Vf. hat einen Dephlegmator konstruiert (vgl. Fig. 37 und 38), bei dem die zu fraktionierende Fl. tropfenweise durch das obere Rohr zugegeben wird. Die von unten entgegenkommenden Dämpfe entnehmen ihr eine bestimmte Fraktion, die mit konstantem Kp. überdestilliert. Es läßt sich auf diese Weise aus einer großen Menge Fl. eine bestimmte Fraktion ohne Unterbrechung gewinnen. Fig. 38 ist für höher sd. Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 806—8. 15/7. Kiew. Techn. Lab. des Polytechnikums.) FRÖHLICH.

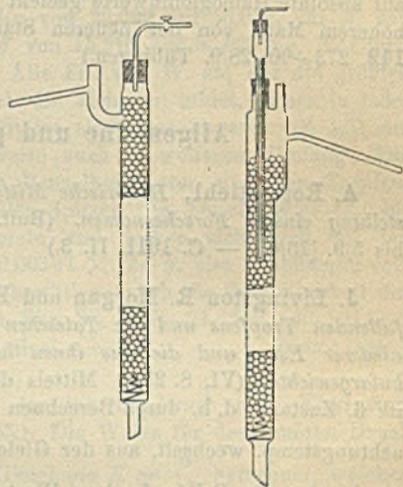


Fig. 37. Fig. 38.

L. v. Liebermann, Platinelektroden zur Bestimmung der H- und OH-Ionenkonzentration. Man kann die Elektroden auf einfache Weise fixieren, indem man an das Elektrodengefäß einen Glasfuß anschmilzt und diesen in ein mit Kork ausgekleidetes Loch eines Holzblockes steckt. Vf. beschreibt eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Platinierung einer größeren Anzahl von Elektroden. (Chem.-Ztg. 35. 972. 5/9.) BUSCH.

Fred. Eugene Wright, Neuere Verbesserungen am petrographischen Mikroskop. Der Beschreibung des für die Unters. sehr feinkörniger Präparate u. Gesteine geeigneten Mikroskopes werden Angaben über die Justierung des petrographischen Mikroskopes (exakte Kreuzung des Nicols, Parallelstellung der Kreuzfäden des Okulars mit den Hauptschwingungsrichtungen des Nicols) vorausgeschickt, auf die an dieser Stelle hingewiesen sei. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 555—59. 1/9. 581—88. 15/9. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

C. Hahn, Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse. Es wird ein Orsatapparat mit Explosionsvorrichtung in seiner Anwendung für die Best. von XV. 2.

Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 870—71. 2/9. Aachen.)

LEIMBACH.

K. Bürker, *Prüfung und Eichung des Sahlischen Hämometers*. 1. Teil. *Älteres Hämometer*. Die eingehenden Unterss. des Vfs. führten zu folgendem Ergebnis: Es ist ein großer Vorzug des SAHL'schen Hämometers, daß die zur Colorimetrie dienende Standardlsg. desselben aus einem Hämoglobinderivate (salzsaurem Hämatin) besteht, und daß sich Oxyhämoglobin leicht in dieses Derivat verwandeln läßt. Die qualitative spektroskopische, spektrographische u. spektrophotometrische Unters. zeigt, daß die ältere, bis Anfang des Jahres 1910 abgegebene Standardlsg. einige Monate haltbar ist und während dieser Zeit mit frisch hergestellter salzsaure Hämatinlsg. übereinstimmt, dann aber abbläht. Die neuerdings hergestellte Standardlsg. ist viel haltbarer; während einer 8 Monate lang dauernden Beobachtung konnte ein Abblässen dieser Lsg. nicht beobachtet werden. — Da zwischen der älteren Standardlsg. und der in bezug auf die Farbstoffgruppe gleich konzentrierten Oxyhämoglobinlsg. eine spektrophotometrisch ermittelte feste Beziehung besteht, so kann diese Standardlsg. durch Best. ihres Extinktionskoeffizienten jederzeit leicht auf absolute Hämoglobinwerte geeicht werden; es ist zu erwarten, daß dies in noch höherem Maße von der neueren Standardlsg. gilt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 273—90. 28/9. Tübingen.)

RONA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Rosenstiehl, *Historische Mitteilungen über die osmotische Kraft. Richtigstellung einiger Forschernamen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 805—9. 20/S. bis 5/9. [16/6.]. — C. 1911. II. 3.)

BLOCH.

J. Livingston B. Morgan und Frederick W. Schwartz, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze*. VII. *Die Tropfengewichte einiger niederer Ester und die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen und Molekulargewichte*. (VI. S. 251.) Mittels der neuen Definition des normalen Mol.-Gew. im fl. Zustand, d. h. durch Berechnen eines Wertes von t_c , der nicht mit der Beobachtungstemp. wechselt, aus der Gleichung: $w \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = k_B (t_c - t - 6)$, in der als k_B der für Bzl. gefundene Wert gesetzt und $t_c = 288,5^\circ$ genommen wurde, wurde gezeigt, daß *Methylacetat*, *Äthylacetat*, *Propylacetat*, *Methylbutyrat*, *Methylisobutyrat*, *Methylpropionat*, *Äthylpropionat* und *Amylformiat* im Mol.-Gew. n., also nicht assoziiert sind. Nur im Fall Methylacetat stimmt das berechnete t_c mit der beobachteten kritischen Temp. überein, sonst ist der berechnete Wert höher außer bei *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylformiat*, wo sich der berechnete Wert dem beobachteten mit wachsender Temp. nähert. Bei diesen 3 Estern spielt sich mit steigender Temp. eine noch unbekannt Rk. ab. Der Wert von t_c ist bei 60° größer als bei 0° und hat bei 6° ein Maximum. Ob die 3 Ester assoziiert sind oder n., läßt sich nicht entscheiden.

Die Oberflächenspannungen in Dynen per cm, wie sie aus dem Tropfengewicht berechnet wurden, stimmen außerordentlich gut mit den von RAMSAY u. ASTON erhaltenen Werten überein. Die Übereinstimmung bei Methylformiat mit den Daten von RAMSAY u. SHIELDS ist nicht so gut, auch nicht die bei Amylformiat mit denen von HOMFRAY u. GUYE, während die Werte für Äthylacetat von den aus der capillaren Steigung berechneten Werten beträchtlich abweichen. Die Werte von t_c , wie sie aus der modifizierten WALDENSchen Beziehung berechnet

sind, stimmen mit den aus der k_B -Formel berechneten Werten so gut, als man erwarten kann, überein, ausgenommen für Äthyl-, Methyl- und Propylformiat, wo keine Übereinstimmung erwartet werden kann, da die k_B -Werte variabel sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1041—60. [19/4.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical. Chem.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und Jessie Y. Cann, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. VIII. Die Beziehung zwischen dem Gewicht des Tropfens, dem Durchmesser der Spitze, von der er fällt, und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit.* Während in den vorangehenden Arbeiten die Richtigkeit der TATESchen Gesetze nachgewiesen worden ist, wonach das Gewicht eines fallenden Tropfens der Oberflächenspannung der Fl. proportional ist, und das Gewicht des Tropfens mit steigender Temp. abnimmt, wird in vorliegender Arbeit ein anderes von TATE aufgestelltes Gesetz geprüft, wonach das Gewicht eines fallenden Tropfens dem Durchmesser der Spitze proportional ist, von der er fällt. Verss. ergeben, daß mit dem Wachsen des Durchmessers der Spitze von 3,05 mm auf 7,86 mm, das Tropfengewicht für Bzl. von 17,355 auf 43,830 mg steigt, für Chinolin von 28,063 auf 67,638, für Pyridin von 22,699 auf 56,079, für A. von 9,843 auf 26,094 mg, für Tetrachlorkohlenstoff von 15,515 auf 36,620 mg, dies letztere bei 6,84 mm Durchmesser der Spitze. Alle Fl. von W. an, das die größten Tropfen bildet, bis zum CCl_4 , der praktisch die kleinsten bildet, geben in jeder Hinsicht befriedigende Resultate, wenn die Spitze einen Durchmesser von 4,51 mm hat, bestätigen das genannte Gesetz teilweise auch in weiterem Umfang. Die Oberflächenspannungen in Dynen, aus den Benzolkonstanten und den Tropfengewichten berechnet, stimmen jeweils an allen Spitzen vom Durchmesser 4,51 bis 5,50 mm für alle Fl. außer CCl_4 gut überein und decken sich auch mit den Werten, welche mittels der Formel $\gamma = w/0,06397 \times (2r)\pi$, also unabhängig vom Durchmesser gefunden wurden. Die Verss. bestätigen auch die Brauchbarkeit des MORGANSchen App. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1060—71. Juli. [6/5.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical. Chem.) LEIMBACH.

W. C. Mc C. Lewis, *Bemerkung über den inneren Druck einer Flüssigkeit.* (Philos. Magazine 20. 502; C. 1910. II. 1855.) Die Werte für den inneren Druck

K , die man nach der VAN DER WAALSSchen Gleichung $K = \frac{a}{v^2}$ berechnet, weichen

von den nach der DUPRÉSchen Gleichung $K = \frac{L_i}{v}$ berechneten, wo L_i die innere

Verdampfungswärme pro g ist, stark ab. Diese Diskrepanz läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Molekularkräfte einen Temp.-Koeffizienten haben. Dies trifft bei dem VAN DER WAALSSchen K sicher zu, bei dem DUPRÉSchen aber nicht.

Nach mehreren Betrachtungen setzt Vf. $K - l = T \cdot \left(\frac{dK}{dT} \right)$, wo $l = \frac{L_i}{v}$ u. $\frac{dK}{dT}$

der Temp.-Koeffizient des inneren Druckes ist. Er hält diese Gleichung für richtig, obwohl sie noch nicht zur Berechnung von K geeignet ist. (Philos. Magazine [6] 21. 193—97. Juli. Lab. f. physikal. Chemie, University College, London.) MEYER.

P. von Weimarn, *Gelatinierungs- und Hydratationsfähigkeit.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 35; 8. 24; C. 1911. I. 860. 1175.) Hinsichtlich des Gelatinierungsvorganges hatte Vf. in seinen früheren Mitteilungen folgende allgemeinen Regeln aufgestellt: 1. Lsgg. ll. Substanzen von einfacher chemischer Zus. können nur durch Anwendung äußerst schneller Abkühlung in Form von

durchsichtigen Gallerten erhalten werden; 2. zähe Lsgg. II. Substanzen, die in polymorphen Formen auftreten können oder Verbb. mit dem Lösungsmittel eingehen, erstarren bei rascher Abkühlung zu durchsichtigen Gallerten oder Gläsern; 3. die Tendenz zur B. von Gallerten und Gläsern steigt im allgemeinen mit wachsendem Mol.-Gew. der gel. Substanzen. Zur Illustration dieser Regeln führt Vf. folgende Versuchsdaten über die Erstarrung einiger wss. Salzsgg. zu Gläsern an:

Gel. Stoff	Seine Hydratformen und Löslichkeit in 100 g H ₂ O	Verhalten b. rascher Abkühlung
Mn(CNS) ₂	Hydrate mit 2, 3 und 4 H ₂ O; bei 20° 135 g Mn(CNS) ₂ · 4 H ₂ O	} durchsichtiges Glas
Sr(CNS) ₂	Hydrate mit 2, 3 und 4 H ₂ O	
Ca(CNS) ₂		} wasserklare, farblose Gläser
Br(CNS) ₂	Hydrate mit 10, 18, 27 H ₂ O; bei 20° 36 g Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	
Al ₂ (SO ₄) ₃		} wasserklares, farbloses Glas
CaCl ₂	Hydrate mit 1, 2, 4 und 6 H ₂ O; bei 20° 74 g CaCl ₂ · 6 H ₂ O	
CaBr ₂	Hydrate mit 3, 4 und 6 H ₂ O; bei 20° 143 g CaBr ₂ · 6 H ₂ O	} trübes Glas
CaJ ₂	Hydrate mit 3 u. 6 H ₂ O; bei 20° 204 g CaJ ₂ · 6 H ₂ O; bei 0° 192 g	
AgNO ₃	Keine Hydrate; bei 20° 215 g AgNO ₃	} " "
FeCl ₃	Hydrate mit 4, 5, 7 und 12 H ₂ O; bei 20° 92 g FeCl ₃ · 12 H ₂ O	
Li ₂ CrO ₄	Hydrat mit 2 H ₂ O; bei 20° 111 g Li ₂ CrO ₄ · 2 H ₂ O	} durchsichtiges Glas
N ₃ Mn(CNS) ₆ · 12 H ₂ O	sehr löslich	
K ₄ Mn(CNS) ₈ · 4 H ₂ O .	sehr löslich	} Gallerten u. Gläser
		} " " "

Durch genügend niedrige Temp. werden alle Lsgg. dem kolloiden Zustande genähert, denn je niedriger die Temp. ist, desto größer ist die Intensität der molekularen Kräfte: der krystallisierenden, hydratisierenden und überhaupt der kondensierenden. — Wird eine Fl. momentan weit unterhalb ihrer Erstarrungstemp. abgekühlt, so verbinden sich ihre Molekeln, die in der gegenseitigen Wirkungssphäre liegen, gleichfalls momentan zu einer M. unzähliger winzigster Kryställchen, die sich infolge der niedrigen Temp. nur äußerst langsam zu größeren Krystallen umbilden. *Gläser* sind demnach poröse Körper u. ihre Poren sind größer, als die Sphäre des molekularen Einflusses, daher ist die D. des Glases geringer, als die D. eines Krystalles desselben Körpers. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 25—28. Juli. Petersburg. Berg-Inst.) v. ZAWIDZKI.

S. Levites, *Studien über Adsorption*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 4; C. 1911. I. 741.) Die Adsorptionsvorgänge werden dadurch charakterisiert, 1. daß das Adsorbens von einer verd. Lsg. relativ mehr Substanz aufnimmt, als von einer konzentrierteren; 2. daß die von dem Adsorbens aufgenommene Stoffmenge sich im Laufe der Konzentrationsänderung stetig ändert, und 3. daß der Gleichgewichtszustand durch die bekannte Formel: $\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$ sich ausdrücken läßt. Es muß in Abrede gestellt werden, daß die genannte Gleichgewichtsformel durchgehends ihre Gültigkeit findet, jedoch ist die Zahl der Ausnahmen gering. Sie bildet die sicherste Grundlage der rechnerischen Behandlung der Adsorptionsvorgänge. Ihr Exponent $1/n$ kann naturgemäß verschiedene Werte annehmen, aber die meisten Adsorptionsvorgänge lassen sich mit den Werten $1/n = 1/2$ und

1 rechnerisch wiedergeben. — Einen neuen Beweis dafür bildet obige Unters. des Vf., die durch dessen vorzeitigen Tod leider abgebrochen wurde. Ihre Hauptergebnisse sind folgende: 1. Bei der Adsorption von $K_2Cr_2O_7$, Na_2SO_4 und K_2CrO_4 aus wss. Lsgg. dieser Salze durch *Gelatine* nimmt der Exponent $1/n$ den Wert ein an. — 2. Bei Adsorption $K_2Cr_2O_7$ und Carbamid durch Knochenkohle u. ebenfalls bei der Adsorption von $K_2Cr_2O_7$ durch *Hautpulver* und *Eieralbumin* nimmt $1/n$ den Wert $1/2$ an, falls die betreffenden wss. Lsgg. konz. sind. Dagegen für verd. Lsgg. ist der Zahlenwert dieses Exponenten von $1/2$ verschieden. — 3. Die Eigenschaft, $K_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3 unter Belichtung zu reduzieren, kommt fast allen *Eiweißstoffen* zu. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 1—5. Juli. St. Petersburg.) V. ZAWIDZKI.

J. Elster und H. Geitel, *Über den lichtelektrischen Effekt im Ultrarot und einige Anwendungen hochempfindlicher Kaliumzellen.* (Vgl. S. 824.) *Photoelektrische Zellen* mit Kathoden aus *Kalium*, das mit einer Schicht seiner kolloidalen Modifikation überzogen ist und deren Gasinhalt aus verd. Ar oder He besteht, sind so hochempfindlich, daß sie bereits auf ultrarotes Licht reagieren. Das spektral zerlegte Licht einer Nernstlampe liefert zwar im Ultrarot einen Galvanometerausschlag. Doch beweist dies nichts, weil in diesem Teile des Spektrums zunächst noch diffuses, sichtbares Licht vorhanden ist. Dieses kann aber mit Hilfe einer Ebonitschicht abgeblendet werden, so daß nunmehr nur ultrarotes Licht hindurchdringt, das immer noch einen Ausschlag des Galvanometers ergibt. Ein Anzeichen dafür, daß bei einer bestimmten maximalen Wellenlänge die Empfindlichkeit plötzlich aufhört, wie dies nach EINSTEIN zu erwarten wäre, besteht nicht; vielmehr scheint bei Verlängerung der Wellenlänge die Empfindlichkeit asymptotisch dem Nullwerte zuzustreben. Anwendbar sind derartige Zellen für die Messung schwacher Lichtintensitäten, die von größeren Flächen ausgehen, wie bei Beobachtungen des Abklingens der Phosphoreszenz. Das Abklingen der Phosphoreszenz an einem Schirm aus BALMAINSCHER Leuchtfarbe von 480 qcm Oberfläche konnte 13 bis 20 Minuten lang verfolgt werden, was bei Beobachtung mit dem Auge nicht möglich ist. Eine zweite Anwendung ist die zur Messung und Vergleichung sehr großer Lichtstärken, z. B. des Sonnenlichtes in seiner Abhängigkeit vom Höhenwinkel der Sonne. Erforderlich ist hierzu die Konstruktion von transportablen Galvanometern in Dosenform. (Physikal. Ztschr. 12. 758—61. 15/9. [Juli.] Wolfenbüttel.) BYX.

M. de Broglie und L. Brizard, *Über gewisse Ionisationseffekte der Gase, die in Gegenwart von nicht radioaktiven Körpern beobachtet werden. Aktivität und Lumineszenz des Chininsulfats.* (Vgl. S. 506.) Die Vf. resümieren ihre teilweise schon früher referierten Arbeiten folgendermaßen: Die Phosphoreszenz von *Chinin- u. Cinchoninsulfat* stellt sich als ein kontinuierliches Leuchten dar, in dem sich getrennte Scintillationen abheben. Die letzteren sind besonders deutlich sichtbar bei Cinchoninsulfatkrystallen von gewisser Größe. Wenn die der Phosphoreszenz zugrundeliegenden Hydratationsänderungen in verd. Luft stattfinden, sind die Scintillationen stärker als bei gewöhnlichem Druck. Unabhängig von den Hydratationsänderungen zeigen die Krystalle, die triboluminescieren, ein Aufleuchten, wenn man sie plötzlich auf die Temp. der fl. Luft abkühlt; gleichzeitig erlangen sie unter diesen Bedingungen die Fähigkeit, ihre gasförmige Umgebung zu ionisieren. Verschiedene Absorptionsverss. scheinen darauf hinzuweisen, daß, wenn die Ionisationserscheinungen auf eine während der Lumineszenz ausgesandte Strahlung zurückzuführen sind, diese keiner der bisher bekannten ultravioletten Typen angehört. (Le Radium 8. 273—79. Juli. [2/6.]) BUGGE.

Max Reinganum, *Über die Änderung der inneren Reibung der Gase der Argongruppe mit der Temperatur. Zur Abhandlung von A. O. Rankine.* Prioritätsreklamation gegenüber A. O. RANKINE, der (Physikal. Ztschr. 11. 745; C. 1910. II. 1121) den vom Vf. in seiner Dissertation angegebenen Satz als neu ausgesprochen hatte, daß die SUTHERLANDSchen gastheoretischen Anziehungskonstanten der absoluten kritischen Temp. parallel gehen. (Physikal. Ztschr. 12. 779—80. 15/9. [2/6.] Freiburg i. B.) BYK.

Lynde P. Wheeler, *Eine experimentelle Untersuchung der Lichtreflexion an gewissen Metall-Flüssigkeitsoberflächen.* Der Vf. zeigt, daß die früher beobachteten Unstimmigkeiten zwischen Theorie u. Experiment bezüglich des *Refraktionsindex* verschwinden, wenn man nach Möglichkeit die B. einer Gasschicht an der Trennungsfäche verhindert. Als reflektierendes Metall diente Quecksilber, als Fl. kamen Wasser, HCl und Terpentin zur Anwendung. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 85—100. August. [April.] New-Haven. Sheffield Scientif. School of YALE Univ.) BUGGE.

W. R. Ham, L. J. Lassalle und Oscar F. Smith, *Eine Nullmethode zur Messung relativer Intensitäten von Röntgenstrahlen.* Der von den Vff. beschriebenen Methode liegen folgende zwei Hypothesen zugrunde: Der Betrag der Ionisation, die in einer Ionisationskammer von den Strahlen einer Röntgenröhre erzeugt wird, ändert sich umgekehrt mit dem Abstand der Kammer von der Strahlungsquelle, wenn man die Absorption vernachlässigt. Dieser Ionisationsbetrag variiert ferner direkt wie die Fläche der Öffnung, aus der die ionisierenden Strahlen in die Kammer treten. Die Vff. weisen die Gültigkeit beider Hypothesen nach, vorausgesetzt, daß die Strahlen durch ein Medium gehen, das sie nicht nennenswert absorbiert. Im wesentlichen besteht die Versuchsanordnung aus zwei in bezug auf die Senkrechte zur Strahlungsplatte einer Röntgenröhre symmetrisch angeordneten Elektroskopen, die als Ionisationskammern dienen; das eine dieser Elektroskope steht fest, während das andere verschiebbar ist. Beide Kammern stehen mit den Quadranten eines Elektrometers in Verbindung, dessen Nadel, wenn der Potentialabfall in beiden Kammern der gleiche ist, in Ruhe bleibt. — Die Anwendung dieser Methode auf die Best. des Absorptionskoeffizienten von chemisch reinem Zinn führte zu Werten von der Größenordnung der nach der sonst gebräuchlichen Elektroskopmethode erhaltenen Zahlen. (Journ. Franklin Inst. 172. 73—91. Juli. Pennsylvania. State Coll., Dep. of Phys.) BUGGE.

W. Wien, *Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Kanalstrahlen.* Die Kanalstrahlen bestehen aus Atomen oder Molekülen, die ihre Ladung, während sie den Gasraum durchfliegen, beständig abgeben und wieder aufnehmen; dieser Vorgang wird durch die Zusammenstöße der bewegten Atome mit den ruhenden Gas-molekülen veranlaßt. Es läßt sich also hier auch der in die kinetische Gastheorie eingeführte Begriff der freien Weglänge anwenden. Die von dem Vf. beschriebenen Messungen haben den Zweck, diese freie Weglänge wenigstens der Größenordnung nach zu bestimmen. Zur Ermöglichung dieser Messungen stellt der Vf. eine Theorie auf, welche gestattet, die Umladevorgänge der Kanalstrahlen quantitativ zu verfolgen. Verss. mit *Wasserstoff*, *Sauerstoff* etc. ergeben für die freie Weglänge der geladenen Atome Werte von derselben Größenordnung, wie sie in der kinetischen Gastheorie bekannt sind. Die freie Weglänge hängt in der Weise vom Druck ab, daß bei höheren Drucken der Wert der mittleren Weglänge nicht so stark abnimmt, als der Druckzunahme entspricht. Es bestätigt sich hier das schon früher gefundene Ergebnis, daß das Verhältnis der positiven Atome zu

den ungeladenen mit zunehmendem Drucke zunimmt. Zur Aufklärung dieses den gewöhnlich angenommenen Grundsätzen der kinetischen Gastheorie widersprechenden Ergebnisses wurde unter anderem folgender Vers. angestellt: Es schien nicht unmöglich, daß der Ionisationszustand des von den Kanalstrahlen durchflogenen Gases auf die B. der Ladungen der fliegenden Atome einen Einfluß haben könnte. Der Vf. ließ daher Kanalstrahlen durch ein engmaschiges glühendes Platindrahtnetz, das viele negative Elektronen an das umgebende Gas abgibt, sowie durch ein besonders stark ionisiertes Gas gehen. An dem Verhältnis der positiven zu den ungeladenen Atomen der Kanalstrahlen konnte eine Änderung nicht wahrgenommen werden.

Die Kenntnis der freien Weglänge ermöglicht, die Anzahl der Zusammenstöße anzugeben, welche ein Atom in einem bestimmten Raum erfährt. Es wurde gefunden, daß, wenn ein Atom nicht weniger aussenden kann als ein Energieelement, im Mittel von 275 Zusammenstößen nur einer eine Lichterregung der Spektrallinie H_{β} hervorrufen wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 773—86. [27/7.*] Würzburg.)

BUGGE.

J. Malassez, *Untersuchungen über die Kathodenstrahlen*. (Vgl. S. 829.) Der Vf. zeigt, daß die Anwendung der Methode der elektrostatischen Ablenkung auf die Best. von e/m dasselbe Resultate ergibt wie die Benutzung der SCHUSTERschen Formel. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 491—521. August.)

BUGGE.

C. Schall, *Über Demonstration photochemischer Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten und Messungen an denselben*. Paraphenyldiamin-nitrat färbt sich bei Ggw. geringer Mengen von Oxydationsmitteln im Ultraviolett blau; dies kann unter anderem dazu benutzt werden, um photochemische Zers., bei denen O_2 frei wird, sinnfällig zu machen. Auch Benzidin gibt mit Substanzen, die Sauerstoff oder Halogen abspalten, z. B. Acetyltetrabromid, eine Blaufärbung. *p*-Amidophenolnitrat liefert rotbraune Färbungen auf Kartonpapier. Photometrie im auffallenden Licht an dem blau gefärbten Papier ergibt innerhalb der Fehlergrenzen, daß für die Lichtwrkg. nur das Prod. aus Belichtungsdauer und Intensität maßgebend ist. Acetyltetrabromid und *p*-Phenyldiamin können mit Hilfe von Acetylcellulose in durchsichtiger Schicht erhalten werden, so daß man die Intensität der Blaufärbung in diesem Falle auch im durchfallenden Lichte messen kann. Doch kommt Vf. hier über Vorverss. nicht hinaus. Verschiedene photographische Papiere, Celloidinpapier, wurden mit dem Diaminpapier verglichen. Die Empfindlichkeit des letzteren liegt weiter nach den kürzeren Wellenlängen im Ultraviolett hin. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 89—112. September. Leipzig.)

BYK.

F. Kaempff, *Fluoreszenzabsorption und Lambertsches Absorptionsgesetz beim Fluorescein*. Die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes der Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Intensität, wie sie von Frl. WICK (Physikal. Ztschr. 8. 681; C. 1907. II. 1633) beim Resorufin gefunden wurde, ist nach dem Vf. mit der von Frl. WICK selbst an diesem Körper gefundenen *Fluoreszenzabsorption* (Physikal. Ztschr. 8. 692; C. 1907. II. 1634) nicht verträglich. Da auch im übrigen sich in der Literatur widersprechende Angaben über Fluoreszenzabsorption finden, macht der Vf. Verss. mit *Fluorescein*, wobei er insbesondere die von dem durchgehenden Licht erregte Fluoreszenz mit berücksichtigt. Er findet keine besondere Fluoreszenzabsorption, wohl aber Erfüllung des LAMBERTSchen Gesetzes für eine Intensitätsänderung im Verhältnis von 1:1000. Die Gleichheit der Absorption bei fluoreszierender und nicht fluoreszierender Substanz wird durch eine besondere

Anordnung unmittelbar sichtbar gemacht. (Physikal. Ztschr. 12. 761—63. 15/9. [3/7.] Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Franz Ludwig Wagner, *Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft*. Das Auftreten des *Luftspektrums* als Verunreinigung bei der Unters. von Metallfunkenspektren läßt ein genaues Studium desselben erforderlich erscheinen. Eine Übersicht über die bisherigen Messungen des Luftspektrums wird gegeben, speziell über die den ultravioletten Teil betreffenden, die von HARTLEY u. ADENEY herrühren. Da diese nicht genügend genau sind, untersucht Vf. das ultraviolette Gebiet von neuem. Die Methode bestand darin, daß Funkenspektren verschiedener Metalle, die nach Möglichkeit nicht als gegenseitige Verunreinigungen vorkamen, photographiert wurden, und zwar die von Cu, Ag, Al. Es wurden die gemeinsamen Linien herausgesucht und als Luftlinien angesprochen. Verunreinigungen wurden vorher mit Zuhilfenahme der Tabellen ihrer Linienspektren herausgesucht und eliminiert. Gemessen wurde wegen der Verschwommenheit und Schwäche der Luftlinien zwischen Fadenpaar, nicht mit Fadenkreuz. In den sekundären Stromkreis eines mit Wechselstrom gespeisten Ruhmkorffs von 1 m Schlagweite wurde die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke eingeschaltet. Parallel lag eine Sicherheitsfunkenstrecke und zur Erhöhung der Intensität drei bis fünf Leydener Flaschen als Kondensatoren. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Die Cu-Messungen reichen bis zu einer kleinsten Wellenlänge von 2104,717 Angströmeinheiten, die Ag-Messungen bis 2065,95. Die Funkenspektren der drei benutzten Metalle werden als Anhang gegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 69—89. September. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Nernst und F. A. Lindemann, *Spezifische Wärmen und Quantentheorie*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 265; C. 1911. I. 1345, und Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494; C. 1911. I. 1732.) Die Vff. zeigen noch einmal an einem erweiterten Material, daß die von ihnen kürzlich gegebene einkonstantige Formel die Werte für die spezifischen Wärmen bei allen untersuchten Temp. ausgezeichnet wiedergibt. Besondere Beachtung verdient die Übereinstimmung der thermischen und optischen Methode zur Berechnung der Schwingungszahlen für Salze. Es folgt ferner, daß die spezifische Wärme der freien Elektronen im Gegensatz zu der Annahme von KOENIGSBERGER (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 289; C. 1911. I. 1539) weder bei tiefen, noch bei hohen Temp. irgend eine erhebliche Rolle spielt. Die physikalische Deutung der Formel ist allerdings zurzeit noch recht schwierig, aber nicht schwieriger als der Quantentheorie überhaupt; die Formel ist daher vorläufig nur als eine allerdings sehr wertvolle Rechenregel zu betrachten. Man kann sie ebenso wie das DULONG-PETITsche Gesetz zur Best. von Atomgewichten benutzen. Für den Fall des bisher am besten untersuchten Silbers gelangt man sogar zu recht genauen Werten (107,55 anstatt 107,88). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 817—927. 15/9. Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Tor Carlson, *Die Diffusion von Sauerstoff in Wasser*. Die Konstante für die Diffusion von Kohlensäure pro qcm und Tag bei 16° beträgt nach den Bestst. des Vf. $k_{CO_2} = 1,378$, und für Sauerstoff $k_{O_2} = 1,607$. Damit sind die von STEFAN (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien 77. Abt. II. 37) u. HÜFNER (Ann. der Physik [3] 60. 134; C. 98. II. 1236) erhaltenen Werte im Einklang, die von HAGENBACH

(Ann. der Physik [3] 65. 673) mitgeteilten aber müssen als ganz falsch bezeichnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1027—32. Juli. [1/4.] Nobel Institution Physical. Chem. Lab. Experimentalfaltet. Sweden.) LEIMBACH.

H. von Wartenberg (nach Versuchen von E. H. Archibald), *Über Ozonbildung durch Wechselstromelektrolyse*. Nach Verss. von RUER (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 81; C. 1903. I. 917) und anderen wirkt Wechselstrom, der über einen Gleichstrom in einer elektrolytischen Zelle gelagert wird, potentialerniedrigend, also depolarisierend. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung wurde die B. von Ozon durch gleichzeitige Einw. von Gleichstrom und Wechselstrom auf verd. H_2SO_4 untersucht. Als Anode diente ein gekühltes Pt-Rohr, der austretende Sauerstoff wurde durch KJ-Lsg. geschickt, die nachher nach dem Ansäuern titriert wurde. Aus der gefundenen Ozonmenge und der den Strom passierenden Elektrizitätsmenge wurde die Ausbeute berechnet. Die in Tabellenform mitgeteilten Resultate ergaben folgendes: Die Ausbeute ist bei einer mittleren Säuredichte am größten; diese ist von der Oberflächengröße der Elektrode abhängig. Mit wachsender Wechselstromstärke steigt bei konstantem Gleichstrom die Ausbeute zunächst sehr beträchtlich, durchläuft jedoch dann ein Maximum. Die Volumprocente des Endgases konnten bis zu 12% O_3 gesteigert werden. Am wichtigsten ist jedoch die außerordentliche Erniedrigung der Anodenspannung, die mit steigender Stromdichte unter dem Einfluß des Wechselstromes bis um 3,1 Volt sinken kann. Wahrscheinlich werden bei der Elektrolyse an der Anode primär O-Atome gebildet, die zum Teil als O_2 , teils als O_3 entweichen können. Bei großer Überspannung (ohne Wechselstrom) wird das Ozon wahrscheinlich zu $2O_3$ oxydiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 812 bis 816. 15/9. [28/6.] Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SACKUR.

M. Raffo und J. Mancini, *Beitrag zur Kenntnis des kolloiden Schwefels*. III. Mitteilung (II. RAFFO, PIERONI, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 7. 158; C. 1910. II. 1129). Es wurden die *Grenzen* bestimmt, bis zu denen sich die Reinigung des kolloiden Schwefels von den *Krystalloiden* Schwefelsäure u. Natriumsulfat (vgl. RAFFO, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 358; C. 1908. II. 844) durchführen ließ, ohne daß er amorph ausfiele. Als rasch arbeitender Dialysator wurde eine Fischblase gewählt. Es zeigte sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure größer war, als die des Natriumsulfats. Mit dem Fortschreiten der Dialyse verminderte sich auch der Gehalt an Schwefel, so daß man folgern kann, daß zur B. des kolloiden Schwefels die Ggw. von Natriumsulfat eine notwendige Bedingung ist, während die Anwesenheit von Schwefelsäure eine hinreichende Bedingung ist, um das Kolloid in größerer Konzentration zu erhalten. Diejenigen Lsgg. sind am beständigsten, die 6,4310—7,0070% H_2SO_4 und 3,7580 bis 3,9260% Na_2SO_4 enthalten (S-Gehalt 2,6031—2,7932%). Zur Erzielung einer größeren Kolloidkonzentration scheint es also notwendig, daß genau bestimmte Mengen Krystalloid zugegen sind. — Zur Herst. dieser beständigsten Lsgg. wurde der nach dem bekannten Verf. dargestellte Schwefel wiederholt gereinigt, um die amorphe Modifikation zu entfernen, die M. zentrifugiert, die koagulierte M. in möglichst wenig W. gel. und von neuem zentrifugiert, wodurch die letzten Spuren amorphen Schwefels entfernt wurden.

Von dem *Koagulationsvermögen verschiedener Elektrolyte auf das Schwefelsol* ist das von Kaliumsalzen sehr groß, das von Na-, Mg-, Zn-, Al- u. Cr-Salzen bedeutend geringer. Untersucht wurden Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate. Jodide ergeben bei K- und Na-Salzen die stärkste Fällung. Die gefällte Menge ist bei $\frac{2}{1}$ -n. und $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. von Na-Salzen der angewendeten Elektrolytmenge direkt proportional. Auch bei den Salzen des Mg, Zn, Al u. Cr ergaben $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. die

größere Fällung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 58—61. Aug. [24/5.]
Inst. f. pharmazeut. Chemie Univ. Bologna.) BLOCH.

Walter K. Van Haagen und Edgar F. Smith, *Die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf einige Oxyde*. Die angewandte HF wird aus CaF_2 und H_2SO_4 in einem Platinapp., der mittels eines Glycerinbades erwärmt wird, dargestellt. Al_2O_3 geht in 20 Minuten bei Weißglut quantitativ in das Fluorid über, desgl. Yb_2O_3 , La_2O_3 . Titanoxyd verflüchtigt sich bei beginnender Rotglut. Zirkonoxyd wandelt sich gleichfalls in das Fluorid um. Gepulvertes Zirkon erleidet völlige Zers. CeO_2 , ThO_2 , Zinnstein geben ebenfalls leicht die Fluoride. Nb_2O_5 u. Ta_2O_5 verflüchtigen sich bei niedriger Rotglut. Columbit wird vollständig zersetzt. Von 80% Nb_2O_5 + Ta_2O_5 sind 78% in der Vorlage aufgefunden. Fergusonit erleidet ebenfalls Zersetzung, im Rückstand befinden sich die Fluoride der seltenen Erden (Yb_2O_3 , La_2O_3 etc.). $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verliert bei der Behandlung mit gasförmiger HF fast alles Cr. Wolframsaures Kalium wird schwierig, und Wolframsäure kaum angegriffen. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ erleidet bei gewöhnlicher Temp. unter großer Erwärmung Zers. Die gesamte Phosphorsäure entweicht quantitativ. 0,4794 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ließen 0,3026 g Rückstand (ber. 0,3028). Vf. wollen diese Methode zur Best. des Atomgewichts von Phosphor benutzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1504—6. Sept. [22/7.] Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann, *Über Arsenide. I. (Eisen- und Manganarsenide)*. Wegen der Flüchtigkeit des As lassen sich reine Metallarsenide durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten nur schwer herstellen. Vf. haben nun festgestellt, daß man durch Einw. von As-Dampf unter Druck und bei hohen Temp. chemisch reine Arsenide leicht erzeugen kann, ohne daß Schmelzung erforderlich ist. Man erhitzt das fein gepulverte Metall (Fe) mit überschüssigem As in einem Schießrohr aus Jenaer Glas 6—8 Stdn. auf ca. 700°, also weit über den Kp. des As. Nach dem Erkalten findet man das fast chemisch reine Arsenid mechanisch getrennt von dem an der Rohrwandung kondensierten As. Auch bei großem Überschuß von As bildet sich stets die Verb. FeAs_2 . Sie liefert beim Abdestillieren des As bei 700° im H_2 -Strom die Verb. FeAs ; sobald diese Zus. erreicht ist, tritt Gewichtskonstanz ein. Letztere Verb. gewinnt man auch durch längere Einw. berechneter Mengen As auf Fe im Schießrohr.

Dis beim Fe benutzte Darstellungsmethode konnte auch für Mangan verwendet werden. Besonderes Interesse hatten diese Arsenide, weil über ihre ferromagnetischen Eigenschaften in der Literatur einige Widersprüche vorhanden sind. Beim Erhitzen des Schießrohres auf 750° erhält man ohne Schwierigkeit die reine Verb. MnAs , die auch bei einem großen Überschuß As als einziges Prod. entsteht. MnAs besitzt bei gewöhnlicher Temp. stark ferromagnetische Eigenschaften, die jedoch schon beim Erwärmen auf 40—50° in reversibler Weise verschwinden. Die quantitative Verfolgung dieses Vorganges wurde auf ballistischem Wege durchgeführt (vgl. S. 1071). Im Original wird diese Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Temp. durch eine Kurve veranschaulicht. An der Luft erhitzt, verbrennt das MnS sofort; im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich das As schon bei 500°, und man gelangt zu arsenärmeren Prodd., ohne daß indessen bestimmte Haltepunkte auftreten. — Das Maximum der Magnetisierbarkeit liegt bei der Zus. MnAs , nimmt aber bei fallendem As-Gehalt nicht kontinuierlich, sondern in deutlichen Schwankungen ab (Kurve im Original); wahrscheinlich liegt hier nur ein einphasiger Bodenkörper vor. — Auffällig ist, daß FeAs u. FeAs_2 vollständig unmagnetisch sind, während das als Element nur paramagnetische Mn in der analogen Verb. MnAs ferromagnetisch auftritt. Die Fe- u. Mn-Arsenide unterscheiden sich aber

auch sonst ziemlich bedeutend; so daß zwischen ihnen tiefgreifende Unterschiede bestehen dürften. — In gleicher Weise wie die Arsenide lassen sich auch die Phosphide herstellen; da es sich hier um eine allgemein anwendbare Methode handelt, so beabsichtigen Vff., sie noch auf andere Metalle und Metalloide auszudehnen.

Zwecks Erzielung gleichmäßiger Hitze konstruierte man für die Verss. einen besonderen *elektrisch geheizten Schieföfen*, in welchem im Dauerbetrieb Temp. bis 1100° erreicht werden konnten. — Zur Darst. des *Eisenarsenids* $FeAs_2$ wurden reduziertes Fe und reinstes As in ein Jenaer Rohr gebracht; nachdem dieses evakuiert und zugeschmolzen war, erhitzte man 12 Stdn. auf 700° . $FeAs_2$ bildet ein silbergraues Pulver (mikrokrystallinisch?); F. zwischen 980 und 1040° (im zugeschmolzenen Quarzröhrchen bestimmt); D. 7,38 (mittels Pyknometers bestimmt). Die Verb. wird weder von verd., noch von konz. HCl angegriffen, durch HNO_3 dagegen langsam oxydiert unter Abscheidung von Arsensäure; beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 erfolgt Zers. unter Entw. von SO_2 . An der Luft verbrennt das Arsenid beim Erhitzen zu As_2O_3 u. Fe_2O_3 ; auch CO_2 und Wasserdampf wirken bei höheren Temp. oxydierend. — *Eisenarsenid* $FeAs_2$, aus dem vorigen im H_2 -Strom bei 680° (Gewichtskonstanz nach 80 Stdn.), oder aus berechneten Mengen Fe u. As im Rohr; F. 1020° ; D. 7,83; stimmt im chemischen Verhalten völlig mit $FeAs_2$ überein. — *Manganarsenid*, $MnAs_2$, aus As u. Mn (das aus dem Amalgam gewonnen wurde) durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 750° ; grauschwarzes Pulver; D. 6,2. Die Verb. zeigt im chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit den Fe-Arseniden; konz. HCl greift kaum an, wohl aber HNO_3 und Königswasser. Im H_2 -Strom entweicht bereits bei 420° As, ohne daß nach 100 Stdn. Gewichtskonstanz eingetreten ist. — Für die ballistisch ausgeführten magnetischen Messungen verwendete man je 2,5 g. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Magnetisierbarkeit beim Erwärmen verschwindet, zeigt sich nur wenig abhängig vom As-Gehalt. — Bei den analytischen Unterss. wurde *As von Fe* folgendermaßen getrennt. Man brachte in einer Platinschale Kalilauge zum Sieden und tropfte die Fe-As-Lsg. hinzu; nach dem Abfiltrieren, Lösen und nochmaligem Fällen des Eisenhydroxyds ist dieses völlig arsenfrei. Diese einfache Abtrennung des As empfiehlt sich stets, wenn es sich um Metalle handelt, die alkalim. Hydroxyde bilden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2378—85. 23/9. [12/7.*] Berlin. Anorg. u. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

G. Shnkowski, *Über Lithiumamalgame*. (Vgl. KURNAKOW und SHUKOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1216; Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 416; C. 1907. I. 1173.) Im Gegensatz zu den Amalgamen der übrigen Alkalimetalle wurden Lithiumamalgame bis jetzt systematisch nicht untersucht. Da außerdem das Lithium in manchen Beziehungen etwas abseits von den anderen Alkalimetallen steht, so unterzog Vf. das System $Li + Hg$ einer eingehenden thermometrischen u. kalorimetrischen Unters. — Bei der thermometrischen Analyse diente als Meßapparat das Registrierpyrometer von KURNAKOW; die Schmelz- und Abkühlungsversuche wurden in Eisengefäßen unter einer schützenden Schicht aus dem eutektischen Gemisch von KCl und LiCl und bei niedrighschmelzenden Amalgamen unter einer Schutzschicht von fl. Paraffin ausgeführt.

Die Versuchsergebnisse der thermometrischen Analyse sind graphisch in Fig. 39 dargestellt worden. Das auf dieser Figur abgebildete Erstarrungsdiagramm ABCDEFGHKL unterscheidet sich in seiner allgemeinen Form von den entsprechenden Erstarrungsdiagrammen der Systeme $Na + Hg$, $K + Hg$ u. $Cs + Hg$ wesentlich dadurch, daß sein Temperaturmaximum der Zus. MHg und nicht MHg_2 entspricht. Den einzelnen Kurventeilen dieses Diagramms kommt folgende Be-

deutung zu: In A, bei 179° , dem F. des reinen Lithiums, beginnt die Löslichkeitskurve AB dieses Metalles, die im eutektischen Punkte B, bei 162° u. 2,4 Atom-% Hg ihren Abschluß findet. Von diesem Punkte ab steigen die Erstarrungstemp. längs BC, der Löslichkeitskurve der *Atomverb.* Li_3Hg , welche letztere bei 275° , in C, unter teilweiser Zers. in eine andere *Atomverb.* zerfällt, deren Zus. genauer nicht festgestellt werden konnte. Die *Verb.* Li_3Hg scheint in zwei polymorphen Modifikationen aufzutreten, worauf die Existenz einer zweiten eutektischen Linie OP, neben der normalen BJ, hindeuten würde. — Die Löslichkeitslinie CDE der *unbekannten Verb.* (Li_3Hg_2 ?) wird in D bei 379° von der Umwandlungslinie DNS unterbrochen. An diese letztere schließt sich dann die Löslichkeitskurve NEFG der *Atomverb.* LiHg an, die bei $600,5^\circ$ schmilzt, zu würfelförmigen Krystallen erstarrt und eine bedeutende Härte von 2—3 nach der Skala von MOHS aufweist. Diese am meisten charakteristische *Atomverb.* des Lithiums bildet in dem Konzentrationsgebiet von 39,9—61,8 Atom-% Hg feste Lsgg. sowohl mit Lithium wie auch mit Quecksilber (ihr Existenzgebiet ist angedeutet durch das schraffierte Feld SFT, dessen Breite durch die Endpunkte der Umwandlungslinien DNS und TG festgestellt wurde). Der rechte absteigende Zweig der NEFG-Kurve schneidet im Umwandlungspunkte G, bei 338° und 69,9 Atom-% Hg die Löslichkeitskurve GH der *Atomverb.* LiHg_2 . Diese letztere Kurve erstreckt sich bis zu 232° und 82,4 Atom-% Hg, dem Umwandlungspunkte H der nächsten *Atomverb.* LiHg_3 . Schließlich in dem bei 99,03 Atom-% Hg und -42° liegenden eutektischen Punkte K trifft der Ast HK die kurze Löslichkeitskurve KL des reinen Quecksilbers. Die eutektische Linie LKQ liess sich bis 76,4 Atom-% Hg verfolgen und bestimmte somit die Zus. des Bodenkörpers der Löslichkeitslinie HK. — Von den

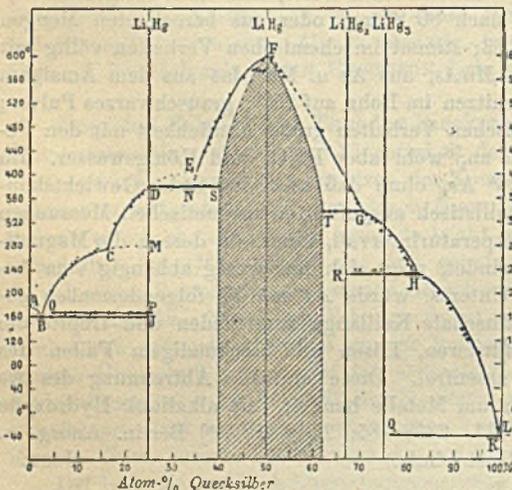


Fig. 39.

angegebenen *Atomverb.* ist LiHg_2 neu, die übrigen stimmen mit den älteren Angaben von MEY (Ztschr. f. physik. Ch. 29. 119) vollkommen überein.

Durch Bestst. der Bildungswärmen einer Reihe von Lithiumamalgamen, nach der von BERTHELOT (Ann. Chim. et Phys. [5] 18. 433. 442) ausgearbeiteten Methode, hatte Vf. außerdem noch die Existenz der *Atomverb.* LiHg und LiHg_2 auf calorimetrischem Wege festgestellt.

Zuletzt führt Vf. folgende Zusammenstellung der intermetallischen *Verb.* der Alkalimetalle an:

Mg:	MgZn_2 ,	MgCd	MgHg ,	MgHg_4 ,
Li:	—	LiCd , LiCd_2	Li_3Hg ,	LiHg , LiHg_2 , LiHg_3 ,
Na:	NaZn_{11} ,	NaCd_2 , NaCd ,	(NaCd_3) ,	Na_3Hg , Na_3Hg_2 , Na_3Hg_3 ,
				NaHg , Na_2Hg_5 ,
				NaHg_2 , NaHg_4 ,
K:	KZn_{11} ,	KCd_7 ,	KCd_{11} ,	KHg , KHg_2 , KHg_3 ,
				KHg_5 , KHg_6 , KHg_{10} ,
Cs:	—	—	—	(Cs_2Hg) , CsHg , CsHg_2 ,
				CsHg_4 , CsHg_5 , CsHg_{10} ,

aus der zu entnehmen ist, daß mit steigendem At.-Gew. der Schwermetalle die Zahl dieser Verbb. zunimmt, u. daß das Lithium die geringste Zahl solcher Atomverbb. zu bilden vermag. Auch in dieser Beziehung ähnelt es also mehr dem Magnesium als den anderen Alkalimetallen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 708—25. 29/7. Iswiestje d. Petersburger Polytechnikums 14. 655—73; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 403—18. 10/8. Petersburg. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Emanuel Glatzel, *Über das Kaliumbariumorthosulfantimonat*, $\{K_2BaSbS_4 + 6H_2O\}$, $\{K_2SbS_4 + Ba_2Sb_2S_8 + 18H_2O\}$. (Vgl. S. 746.) Das Kaliumbariumorthosulfantimonat läßt sich in guter Ausbeute durch Einw. von viermal 2 Mol. KCl auf 1 Mol. Bariumorthosulfantimonat darstellen. Es bildet im frischen Zustande farblose Krystalle, die beim Trocknen an der Luft bald gelblich bis bräunlich werden; es ist ll. in W.; die Lsg. überzieht sich an der Luft mit einer braunen bis schwarzbraunen Haut, welche auf Zusatz von wenig KSH-Lsg. verschwindet. Eine auf diese Weise geklärte Lsg. hält sich lange Zeit ungetrübt und gibt besonders gut ausgebildete Krystalle. SS. zers. das Doppelsalz unter Ausscheidung von Sb_2S_5 . Beim Erhitzen gibt es W. ab u. schm. zu einer gelben, krystallinisch erstarrenden Fl. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 100—5. 24/8. [22/6.] Chem. Lab. städt. Oberrealschule Breslau.) BLOCH.

S. A. Tucker und H. B. Moody, *Die Einwirkung von Stickstoff auf Lithiumcarbid*. Die Herstellungsverf. für Li_2C_2 sind zusammengestellt. Die Schwierigkeit, Li_2C_2 herzustellen, beruht auf dem nahen Zusammenliegen der Bildungs- und Zersetzungstemp. Das Lithiumcarbid, welches die Vf. erhielten, war meist schwarz und enthielt nur etwa 53% Li_2C_2 neben MnO_2 , C und Li_2CO_3 . Durch Zers. mit W. und Messen des entstandenen C_2H_2 , wird der Gehalt an Li_2C_2 bestimmt. Der zu den folgenden Verss. benutzte N wird durch Erhitzen von $NaNO_2$ mit NH_4Cl dargestellt, der Stickstoff wird sorgfältig von anhaftendem Sauerstoff gereinigt, N lassen die Vf. unter den verschiedensten Bedingungen auf das Carbid einwirken. Aus einer Reihe von Tabellen ergibt sich, daß 925° die für die Einw. günstigste Temp. ist, die Zeitdauer beträgt 1 Stde., u. der Druck, mit dem der N eingepreßt wird, 50 Pfund pro Quadratzoll. Zur Analyse des erhaltenen Prod. wird 1 g in W. gel., stark ammoniakal. mit Ammoniumsilberacetat im Überschuß versetzt und filtriert, der N des Nd. wird nach KJELDAHL bestimmt; man erhält den als Cyanamid gebundenen N. Der N des Dicyanamids wird im Filtrat ebenfalls nach KJELDAHL bestimmt. Der Cyanidgehalt wird durch Überführung in HCN bestimmt. Das durch Einw. von N auf Li_2C_2 erhaltene Prod. differiert beträchtlich von dem entsprechenden Calciumprod. (Kalkstickstoff). Ein Teil des N scheint zur B. von Lithiumnitrid Veranlassung zu geben. Vf. führt die schlechten Resultate auf zu unreines Lithiumcarbid zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1478 bis 1485. September. [1/7.] New-York City. Elektrochem. Lab. of Columbia Univ.) STEINHOEST.

Werner von Bolton, *Über einige biologische Wirkungen des Thoriums*. Thoriummetall wurde durch Reduktion des Chlorids mit Na dargestellt und je 10 g mit nicht sterilisiertem, destilliertem W. monatelang aufbewahrt. Stets zeigte sich das Entstehen bakterienartiger Kulturen; nach weiterer Einw. (1 Jahr) hatte die Lebensfähigkeit der Bakterien aufgehört. Kontrollverss. mit anderen Metallen ergaben kein Bakterienwachstum. Ferner wurden Thoriummetall und -oxyd und Sand in 2 l Nordseewasser mit einer Anzahl Amphioxus zusammengebracht. Von Zeit zu Zeit wurde durch Reizung der Tiere mit einem galvanischen Strom untersucht, wieviel noch am Leben waren. Hierbei zeigte sich, daß nach 5 Wochen in dem Gefäß ohne Th alle Tiere verwest waren, bei steigendem Gehalt an Th wächst

jedoch die Zahl der noch lebenden Fische. Thoriumoxyd wirkt etwas weniger lebenerhaltend als das Metall. Der Vf. schließt aus diesen Verss., daß das Thorium, bzw. seine Zerfallsprodd., auf animalisches Leben fördernd, auf floristisches dagegen hemmend einwirkt. Dementsprechend wurde auch das Wachstum von Gras durch Th beeinträchtigt. Es wird daher vielleicht möglich sein, bakterielle Wucherungen auf animalischem Leben durch Th zu vernichten. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 816—17. 15/9. [4/7.] Berlin-Nonnendamm. Physik.-chem. Lab. von SIEMENS & HALSKE.)

SACKUR.

Otto Hahn, *Über die Eigenschaften des technisch hergestellten Mesothoriums und seine Dosierung*. Das von der Firma O. KNÖFLER & Co. (Plötzensee) hergestellte Mesothorium besteht aus dem strahlenlosen Mesothor 1 und dem β - und γ -strahlenden Mesothor 2. Das erstere zerfällt zur Hälfte in 5,5 Jahren, das zweite in 6,2 Stdn. Beide Prodd. verhalten sich also einen Tag nach der Herst. des Mesothors 1 genau wie eine einheitliche radioaktive Substanz. Die Durchdringbarkeit der β -Strahlen des Mesothors ist im Durchschnitt etwas geringer als die der β -Strahlen des Radiums. Neben den eigentlichen β -Strahlen sendet das Mesothor noch eine Gruppe sehr leicht absorbierbarer β -Strahlen aus, die beim Ra fehlen. Wenn es auch richtiger wäre, den Messungen der Mesothoraktivität die Aktivität einer bestimmten Menge Thorium zugrunde zu legen, so empfiehlt es sich doch für praktische Zwecke, die Aktivität von Mesothorpräparaten auf reine Radiumsalze zu beziehen. Für gewöhnlich genügen zur Dosierung die üblichen γ -Strahlenmessungen. Bei dem Zerfall des Mesothors bilden sich Radiothor, das weiter zerfällt unter B. von Thorium X, Thoriumemanation, Thorium A, B, C etc. Das aus dem Mesothor entstehende Radiothor befindet sich mit seinen Zerfallsprodd. im Gleichgewicht; es werden daher α -, β - und γ -Strahlen emittiert. Da das Mesothor langsamer zerfällt als das Radiothor entsteht, so resultiert hieraus eine mehrere Jahre andauernde Aktivitätszunahme. Es läßt sich berechnen, daß das Maximum der Aktivität nach 3,2 Jahren erreicht wird; hierauf erfolgt eine langsame Abnahme der Aktivität, u. erst nach 10 Jahren tritt die Abklingung mit der Halbwertszeit des Mesothoriums (5,5 Jahre) ein.

Das technisch hergestellte Mesothor enthält infolge des Urangehaltes des Ausgangsprod. (Monazit) stets einen bestimmten Prozentsatz Radium. Das Verhältnis von Mesothor zu Radium ist meist 3 : 1. Der Ra-Gehalt beeinflußt die Aktivitätsänderungen der Mesothorpräparate in der Weise, daß die Abklingung langsamer erfolgt als der Periode des Mesothors entspricht. Nach 10 Jahren ist die Aktivität noch etwas stärker als zur Zeit der Herst., nach 20 Jahren etwa halb so stark, u. nach Zerfall alles Thoriums bleiben noch die 25% Ra übrig. In 100 mg technischen Mesothors sind etwa 0,25 mg Mesothorium von der Strahlungsstärke von 75 mg RaBr₂, 25 mg RaBr, und 74,75 mg inaktive Substanz. Entfernt man hieraus die inaktive Substanz, so erhält man ein Prod., das annähernd 4-mal so stark aktiv ist wie die gleiche Gewichtsmenge reines RaBr₂. Wenn es noch gelänge, das Ra vom Mesothor zu trennen, müßte ein Präparat resultieren, das 300-mal so stark wäre wie die gleiche Gewichtsmenge Radium. (Chem.-Ztg. 35. 845—46. 3/8.)

BUGGE.

William Ramsay, *Einwirkung von Niton (Radiumemanation) auf Thoriumsalze*. Der Vf. sieht die Verss. von HERSCHFINKEL (vgl. S. 1207) als nicht entscheidend an; die Anwendung von Kaliumpermanganat ist zu verwerfen, da dieses beim Erhitzen gewöhnlich eine ziemlich große Menge Kohlendioxyd abgibt. Die Versuchsbedingungen, unter denen der Vf. arbeitete, waren folgende: Das Thoriumnitrat wurde, zuerst durch Erhitzen auf Rotglut, dann durch Lösen in Salpetersäure, gereinigt, sodaß die Ggw. von Kohlenstoff ziemlich ausgeschlossen war. Diese Lsg. wurde unter den größten Vorsichtsmaßregeln und unter voll-

ständigem Ausschluß von Staub mehrere Male unkrystallisiert. Einige cem einer Lsg. des so erhaltenen Nitrats wurden der aus 0,6 g RaBr₂ stammenden *Emanation* ausgesetzt, nachdem diese vorher durch mehrstündiges Verweilen über feuchtem KOH von etwaigem Kohlendioxyd befreit worden war. Fett oder Kautschuk wurden niemals verwendet. Stets fand sich in dem entwickeltem Gasmisch *Kohlendioxyd* vor. Wismut-, Quecksilber- u. Silbernitrat dagegen gaben niemals auch nur eine Spur CO₂. Auch beim Stehenlassen einer Lsg. von Thoriumnitrat ohne Einw. von Radiumemanation konnte nach längerer Zeit CO₂ nachgewiesen und gemessen werden, und zwar war auffallender Weise die Menge des entwickelten CO₂ stets der Zeit proportional, während welcher die Lsg. gestanden hatte. Der Vf. bleibt daher bei der schon früher ausgesprochenen Vermutung, daß ein teilweiser Zerfall des Thoriums in Kohlenstoff stattgefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 373—74. [7/8.*].) BUGGE.

A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Co-Atoms. II.* Im Gegensatz zu den S. 514 beschriebenen Verbb. $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ liegt bei Verbb. mit komplexen Radikalen $[\text{A}_2 \text{Co en}_2]$ (die beiden A in *cis*-Stellung) eine Art von Molekülasymmetrie vor, die Vf., da die Oktaederformel noch andere Molekülasymmetrien voraussehen läßt, als *Molekülasymmetrie I.* bezeichnet. Um festzustellen, ob sich auch bei diesen Verbb. die Spiegelbildisomeren isolieren lassen, und ob sich diese auch durch entgegengesetzte optische Aktivität voneinander unterscheiden, hat Vf.

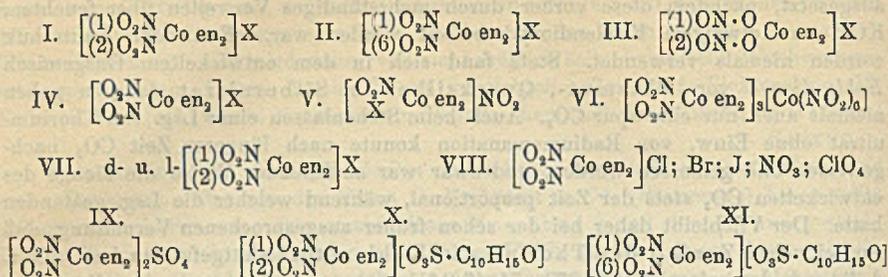
Spaltungsvers. in der 1,2-Dinitrodiäthylendiaminreihe $\left[\begin{smallmatrix} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (2) \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$ (Flavoreihe) durchgeführt. Diese ergaben, daß sich die Spaltung in der Tat ausführen läßt, u. daß die Spiegelbildisomeren opt.-akt. sind u. entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen zeigen. — Befinden sich die beiden A in *trans*-Stellung, so ist nach der Oktaederformel keine Spiegelbildisomerie möglich; in der Tat ließ sich in der 1,6-Dinitrosalreihe (ÄthylendiaminCroceosalze) eine Spaltung nicht herbeiführen. — Bei der Spaltung der Flavosalze wurde folgende Analogie zwischen opt.-akt. Co- und C-Verbindung aufgefunden. Werden die Spaltvers. bei C-Verbindungen mit *d-α*-Bromcamphersulfosäure durchgeführt, so erhält man als schwerer l. Salze diejenigen der Linksbasen, während sich mit Camphersulfosäure die Salze der *d*-Formen als wl. abscheiden. Ähnliches findet bei der 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltreihe statt, nur daß die Löslichkeitsverhältnisse entgegengesetzt sind.

Die aktiven 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze sind durch eine ganz hervorragende anomale Rotationsdispersion ausgezeichnet. Während die Polarisations-ebene der D-Linie eine sehr starke Drehung erfährt, wird die der C-Linie kaum oder überhaupt nicht beeinflusst. — Recht große Unterschiede weisen die Löslichkeiten auf:

Salze:	Temperatur	d-Form g	l-Form g	rac. Form g	1,6-Dinitro- salze g
Nitrat	22°	4,36	4,17	1,2	2,202
Jodid	22°	0,49	0,46	0,56	2,652
Sulfat	28°	1,63	1,71	2,55	—

Bei den Diacidodiäthylendiaminkobaltisalzen sind nunmehr folgende Isomerieerscheinungen bekannt: 1. *cis-trans*-Isomerie [Flavo- (I.) u. Croceosalze (II.)]; 2. Salz-isomerie [1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze (III.) u. Flavosalze (I.)] u. ebenso 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze und Croceosalze; 3. Ionisationsmetamerie

(IV. u. V., X = Cl, Br, SCN etc.); 4. Koordinationspolymerie ($[\text{Co en}_3]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ und VI.); 5. Spiegelbildisomerie (VII.).



Für die Darst. der *rac. 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1720) wurde die Methode vereinfacht, so daß diese Salze zu den am leichtesten zugänglichen Kobaltammoniakaten gehören. Man erhitzt Kaliumkobaltnitrit mit Äthylendiamin und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich 1,2-Dinitronitrit in braungelben Krystallen ab, desgleichen zunächst beim Eindampfen der Mutterlauge; später erhält man es im Gemisch mit 1,6-Dinitrosalz. Aus der konz. Lsg. des Gemisches scheidet sich beim langsamen Abkühlen zuerst 1,2-Dinitrosalz in braunen Nadeln u. kleinen, hellgelben Krystallen ab, dann das 1,6-Salz in großen, schieferartig übereinandergelagerten, braunen Tafeln, die an der Luft verwittern. Durch Umsatz mit NaJ erhält man die entsprechenden krystallinischen Jodide. — Die Spaltung der 1,2-Dinitroreihe geschah mit Hilfe der campher- und bromcamphersulfosauren Salze. Behandelt man Jodid mit camphersulfosaurem Ag, so erhält man zunächst d-camphersulfosaures 1-Dinitrodiäthylendiaminkobalt; lange, bräunlichgelbe, flache, nadelige Krystalle. — Aus der Mutterlauge fällt man mit KJ das Jodid, welches dann bei der Umsetzung mit d-bromcamphersulfosaurem Ag das d-bromcamphersulfosaure d-Dinitrodiäthylendiaminkobalt liefert; braune, nadelige Krystalle (aus h. W.). — Zur Darst. der aktiven Salze der optisch-isomeren Reihen versetzt man die h., konz. Lsgg. der campher- und bromcamphersulfosauren Salze mit NaJ, wobei die Jodide als braune Krystallpulver abgeschieden werden. Aus den Jodiden gewinnt man durch Ag_2O konz. Lsgg. der Basen, welche mit SS. die krystallinischen Salze (aus h. W.) liefern.

Chloride (VIII.), braungelbe, säulenförmige Krystalle mit schiefen Endflächen aus h. W.; das *rac.* Chlorid bildet breite, dicke, braune Tafeln, die in vertikaler Richtung tief gestreift sind u. manchmal fast senkrechte Durchwachungen zeigen. d-Form (1%ig. Lsg.): $[\alpha]_D = +49^\circ$, $[M]_D = +150^\circ$. l-Form (1%ig. Lösung): $[\alpha]_D = -50^\circ$, $[M]_D = -153^\circ$. — *Bromide*, säulenförmige Krystalle (wie die Chloride); das *rac.* Bromid bildet tafelförmige Krystalle. d-Form (1%ig. Lsg.): $[\alpha]_D = +42,5^\circ$, $[M]_D = +148^\circ$. l-Form (1%ig. Lsg.): $[\alpha]_D = -44^\circ$, $[M]_D = -154^\circ$. — *Jodide*, oktaedrische Krystalle (*rac.* Jodid meist kleinkrystallinisch, aus verd. Lsg. mehr prismatische Krystalle). d-Form (1%ig. Lsg.): $[\alpha]_D = +34^\circ$, $[M]_D = +135^\circ$. l-Form: $[\alpha]_D = -35^\circ$, $[M]_D = -139^\circ$. — *Nitrate*, dicke, prismatische bis säulenartige Krystalle (*rac.* Verb.: lange, schräg abgeschnittene, prismatische, dichroitische Krystalle. d-Form: $[\alpha]_D = +41,5^\circ$, $[M]_D = +138^\circ$. l-Form: $[\alpha]_D = -41,5^\circ$, $[M]_D = -138^\circ$. — *Sulfate* (IX.), flache, prismatische bis tafelförmige Krystalle mit vielfach schief abgeschnittenen Endflächen (*rac.* Sulfat: lange, seidglänzende, hellgelbe Nadeln). d-Form: $[\alpha]_D = +45^\circ$, $\frac{1}{2}[M]_D = +143^\circ$. l-Form: $[\alpha]_D = +45^\circ$, $\frac{1}{2}[M]_D = -143^\circ$. — *Perchlorate*. Das *rac.* Salz erhält man leicht aus dem Nitrat durch Überchlorsäure; bernsteingelbe, rhombische Blätter aus h. W.; zeigt häufig in der Längsrichtung einen helleren Mittelstreifen. — Die aktiven Perchlorate bilden aus

h. W. kurze, dicke Prismen bis Tafeln, die, schieferförmig übereinandergelagert, lange, spießförmige Gebilde mit tiefen Seiteneinschnitten ergeben. d-Form: $[\alpha]_D = +39^\circ$, $[M]_D = +144^\circ$. l-Form: $[\alpha]_D = -39,5^\circ$, $[M]_D = -146^\circ$. — *l-1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobalti-d-campfersulfonat* (X.), lange, flache, spießige, goldgelbe Krystalle mit bräunlichem Reflex aus W.; mäßig l. in k. W.; zll. in h. W.; $[\alpha]_D = -16^\circ$, $[M]_D = -80,32^\circ$. — *d-1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobalti-d-bromcampfersulfonat*, $[(O_2N)_2Co en_2][O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr]$, flache, zentimeterlange, braungelbe, schief abgeschnittene Prismen, braunstichiger als das Campfersulfonat der l-Reihe; zwl. in k. W., bedeutend mehr in h. W.; $[\alpha]_D = +66^\circ$, $[M]_D = +383,5^\circ$. — *l,6-Dinitrodiäthylendiaminkobalti-d-campfersulfonat* (XI.), aus dem Jodid mit d-campfersulfosaurem Ag; bernstein- bis braungelbe, dicke, prismatische Krystalle aus konz., wss. Lsg.; sl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2445–55. 23/9. [28/7.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

Eva Ramstedt, *Über die Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten*. Die Verfasserin bestimmte die Löslichkeitskoeffizienten der Radiumemanation für folgende Fl.: W., Glycerin, Anilin, absoluten A., Aceton, Äthylacetat, Paraffinöl, Bzl., Xylol, Toluol, Chlf., Ä., Hexan, Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff; die Löslichkeiten wurden bei $+18^\circ$, 0° u. -18° ermittelt. Alle untersuchten organischen Fl. absorbieren die Radiumemanation mehr als Wasser, mit Ausnahme des Glycerins. Schwefelkohlenstoff absorbiert 6-mal so viel Emanation wie Anilin, u. dieses etwa 13-mal so viel wie W. Die Löslichkeit wächst im allgemeinen mit abnehmender Temp. Der Temperaturkoeffizient (die relative Zunahme der Löslichkeit pro Grad bei 0°) ist für alle Fl. von derselben Größenordnung. Er nimmt etwas mit der Löslichkeit zu. Eine Ausnahme macht nur das W., dessen Temperaturkoeffizient größer ist als derjenige der anderen Fl. Gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen der Absorptionsfähigkeit organischer Substanzen gegenüber Radiumemanation und der Konstitution oder den sonstigen Eigenschaften dieser Substanzen konnten nicht gefunden werden. (Le Radium 8. 253–56. Juli. [5/6.] Fac. des Sciences. Paris. Lab. CURIE.) BUGGE.

R. C. Wallace, *Indium und Thallium in kristallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus*. Untersuchte Salze: Reihe $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$. $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$. Ditetragonal-bipyramidale Säulen (bereits von FOCK beschrieben) oder Tafeln, 1 : 0,7941. $D.^{20}$ 2,859. Undeutliche Spaltbarkeit nach $\{100\}$. Sehr schwache Doppelbrechung. Brechungsindex so hoch, daß die Best. der Doppelbrechung nach der Methode der totalen Reflexion unmöglich ist. — $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$. Wie oben, aber nur Tafeln, 1 : 0,8097. Sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$. $D.^{20}$ 2,389. Über 150° findet Dissoziation statt. — $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$. Wie oben, Tafeln und Säulen, 1 : 0,8173. $D.^{20}$ 2,483. Die Analyse spricht für $2H_2O$, während MEYER u. FOCK nur $1\frac{1}{2}H_2O$ annahmen. — $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$. Zuerst erscheinen aus der geeigneten Lsg. kubische Krystalle von $RbTlBr_4 \cdot H_2O$, dann entstehen dicke Tafeln des Salzes mit $2H_2O$, ditetragonal-bipyramidal, 1 : 0,8038. $D.^{20}$ 4,077. Alles Krystallwasser entweicht bei 120° . — $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$. Aus der Lsg. von $3KBr$ und $1InBr_3$ scheidet sich zunächst lange nur KBr aus, schließlich aber das Doppelsalz als feines, rötlichbraunes, sehr rasch verwitterndes Pulver. Isomorph den beschriebenen Verb. $D.^{20}$ 3,14. — Reihe $R_3MX_5 \cdot H_2O$. Die hierhergehörigen Salze sind zum Teil bereits beschrieben, wurden aber insofern anders aufgestellt, als die b- u. c-Achse vertauscht wurden, während a seine alte Stellung behielt: $Rb_3TlCl_5 \cdot H_2O$. Große verzerrte, tafelförmige rhombisch-bipyramidale Krystalle, 0,9770 : 1 : 1,4388. $D.^{20}$ 3,513. — $Cs_3TlCl_5 \cdot H_2O$. In W. fast unl., nach b verlängerte rhombisch-pyramidale Krystalle, 0,9690 : 1 : 1,4321. $D.^{20}$ 3,879. —

$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Je nach dem angewandten Lösungsverhältnis im Habitus variierende rhombisch-bipyramidale Krystalle, 0,9668 : 1 : 1,4005. D^{20} 2,281. — $\text{Rb}_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Swl., mehr oder weniger tafelförmig, stets verzwilligt, rhombisch-bipyramidal, 0,9725 : 1 : 1,4085. D^{20} 3,087. — $\text{Cs}_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rhombisch-bipyramidal von kubischem Habitus, 0,9841 : 1 : 1,4033. D^{20} 3,35. — $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sehr zerfließlich, daher nicht genau meßbar, nach der c-Achse verlängert, etwas tafelförmig. D^{20} 3,167. Wenig stabil. — $\text{Rb}_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Swl., häufig trübe, rhombisch-bipyramidal, 0,9803 : 1 : 1,3951. D^{20} 3,409. — $\text{Cs}_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Swl., rhombisch-bipyramidal, 0,9731 : 1 : 1,4180. D^{20} 3,776. — $\text{K}_3\text{Tl}_2\text{Br}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bildet sich aus geeigneten Lsgg. nach $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Etwas nach c verlängert, ditetragonal-bipyramidal, 1 : 0,7556.

Allgemeine Resultate. 1. Die Reihe $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist vollkommen isomorph, ditetragonal-bipyramidal. Frühere Beobachter geben teilweise den W.-Gehalt nicht richtig an. $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte wegen starker Efflorescenz nicht genau gemessen werden. — 2. Die Salze der Reihe $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind isomorph, rhombisch-bipyramidal, $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist sehr zerfließlich. — 3. In Würfeln krystallisieren $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und CsTlBr_4 . Die beiden ersten hielt man früher für rhombisch. — 4. Die Resultate der Unters. über die isomorphen Beziehungen in den oben erwähnten Salzen u. den mit der 2. Reihe isomorphen Salzen $\text{K}_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lassen sich wie folgt zusammenfassen: a) Krystallhabitus: Die Alkalien stehen in der Reihe NH_4 , Rb , Cs . Cl - u. Br -Salze sind sehr nahe verwandt. Stark unterscheiden sich die Salze von Fe , In und Tl . — b) Flächenwinkel: Für die Alkalien besteht die Reihenfolge Rb , NH_4 , Cs . NH_4 - u. Rb -Salze stehen sehr nahe bei einander. Gleichgroß sind die Intervalle Cl — Br , Rb — Cs . Die größte Winkeländerung zeigt sich durch Vertretung innerhalb der Gruppe Fe , In , Tl ; die Wrkg. ist ungefähr proportional der Atomgewichtsänderung. Entgegengesetzt sind die Wrkgg. beim Ersatz von In durch Tl denen beim Ersatz von NH_4 durch Cs , von Cl durch Br , von Fe durch In , oder von Rb durch NH_4 . — c) Molekularvolumina, Achsenkonstanten und Verhältnisse der Molekularentfernungen: Im Hinblick auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen bilden die Alkalien die Reihe K , NH_4 , Rb , Cs , wobei NH_4 nahe dem Rb steht. Vertretung beeinflußt hauptsächlich die χ - u. ψ -Werte. Eine besondere Vergrößerung in allen drei Achsenrichtungen verursacht die Substitution von Br für Cl , eine Tatsache, die wahrscheinlich eine symmetrische Stellung der Halogenatome im Molekül andeutet. Innerhalb der Gruppe Fe , In u. Tl hat Vertretung nur eine geringe Wrkg. auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen. Sie zeigt sich hauptsächlich bei den ω -Werten. In und Tl sind enger miteinander verwandt als Fe und In . — 5. In den oben betrachteten komplexen Salzen des In und Tl ist der Krystallwassergehalt um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Auch ist das Verhältnis $\text{RX} : \text{MX}_3$ im Salz um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Allgemein ist das Verhältnis $\text{RX} : \text{MX}_3$ bei den Indiumchloriden kleiner als bei den entsprechenden Thalliumchloriden, dasselbe gilt für die Thalliumbromide und die entsprechenden Indiumbromide. Die relativen Konzentrationen der komplexen Ionen in In - und Tl -Salzlgg. sind wichtig für die Best. der Stabilität der verschiedenen Salze. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 417—54. 5/9. Univ. of Manitoba, Winnipeg.)

ERTZOLD.

J. N. Bronsted, *Studien zur chemischen Affinität. V. Die Bildung des Kaliumbleisulfats.* (Forts. von S. 843.) Wird festes Bleisulfat mit einer konz. Lsg. von K_2SO_4 übergossen, so steigt die Temp. um mehrere Grade. Eine K_2SO_4 -Lsg. gibt, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gefällt, eine andere Wärmetönung als Na_2SO_4 . Es bildet sich ein

Doppelsalz, $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$, welches durch W. zers. wird, durch konz. K_2SO_4 -Lsg. nicht, u. neben $PbSO_4$ bei 22° mit 0,0227-n. K_2SO_4 -Lsg., bei 0° mit 0,0112-n. K_2SO_4 -Lsg. im Gleichgewicht ist. *Bildungsaffinität des Doppelsalzes*, elektromotorisch bestimmt: $\pi = 0,0920 - 0,000063 (t - 22)$ oder in Cal. für 1 Mol: $A = 4240 - 2,9 (t - 22)$; kryoskopisch bestimmt: $A = 4330$ Cal. für 1 Mol. bei 0° . *Bildungswärme*, durch Messung der Unterschiede der Präzipitationswärme der beiden swl. Salze (Doppelsalz und $PbSO_4$) im Doppelcalorimeter (Beschreibung s. im Original) bestimmt, 5310 Cal., während sich aus dem elektromotorischen Werte von A genauer 5090 Cal. ergibt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Temp. der Spaltung des Doppelsalzes unterhalb der FF. seiner Komponenten liegt.

Nachtrag: *Die thermochemischen Daten des Bleis*. Vf. diskutiert die Verss. von KLEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 361; C. 1901. I. 723). Da bei diesen die Doppelsalzbildung unberücksichtigt gelassen, so ist zurzeit kein genügender Grund vorhanden, die thermochemischen Daten des Pb von THOMPSEN anzuzweifeln. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 315—30. 1/8. [27/3.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

W. G. Mixer, *Siebente Mitteilung über die Verbindungswärme saurer Oxyde mit Natriumoxyd*. (6. Mitt. vgl. C. 1910. II. 1739.) Es werden die *Wärmetönungen der Schwermetalle der ersten Gruppe und ihrer Oxyde mit den Oxyden des Na* untersucht. Den Ergebnissen haften beträchtliche, aber unvermeidliche Fehler an. Die höheren Oxyde von Cu, Ag und Au vereinigen sich mit Na_2O unter erheblicher Wärmetentw. zu Verbb., die bei höheren Temp. beständig sind. *Cu-Pulver* verbrennt in Na_2O_2 langsam, CuO , durch Erhitzen des Carbonats dargestellt, infolge seiner feineren Verteilung besser. Aus zwei Versuchen ergab sich die thermochemische Gleichung: $Cu_2O_4 + (Na_2O)_x = 59\,000$ cal. Beim Silber und Silberoxyd ergaben sich die Gleichungen: $2Ag + 2O + Na_2O = Na_2O \cdot Ag_2O_2 + 44\,800$ cal.; $Ag_2O + O + Na_2O = Na_2O \cdot Ag_2O_2 + 39\,400$ cal. Beim Gold wurde gefunden: $2Au + 3O + 3Na_2O = 3Na_2O \cdot Au_2O_3 + 88\,600$ cal.; $Au_2O_3 + 3Na_2O = 3Na_2O \cdot Au_2O_3 + 100\,900$ cal. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 202—6. Sept. Sheffield Chem. Lab. YALE University.)

MEYER.

R. G. Van Name und Rowland S. Bosworth, *Über die Lösungsgeschwindigkeiten einiger Metalle in gelöstem Jod und ihr Verhältnis zur Diffusionstheorie*. Es ist von VAN NAME und EDGAR (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 237; C. 1910. I. 1331) festgestellt worden, daß sich Hg, Cd, Zn, Cu und Ag in einer Jod-Jodkaliumlsg. mit derselben Geschwindigkeit auflösen, was als Beweis für die Diffusionstheorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten betrachtet werden kann, da in diesem Falle nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods von Bedeutung ist. Die Verss. zeigen, daß auch die *Auflösungsgeschwindigkeiten von Cd, Fe, Ni und Co* in gleichen J-Lsgg. gleich sind, so daß sich diese Metalle den oben genannten anschließen. Sn gab eine größere Geschwindigkeitskonstante, was dadurch erklärt wird, daß das Sn sich zuerst als SnJ_2 löst u. dann dem Jod durch die adhärierende Schicht entgegenwandert, wodurch der Diffusionsweg des Jods verkürzt wird. Die Aufsg. des Mg wird in unregelmäßiger u. störender Weise durch H_2 -Entw. beschleunigt. Durch geringen Säurezusatz wird die Geschwindigkeitskonstante verkleinert. Es wurde dann die Auflösungsgeschwindigkeit des Cd in J-Lsgg. von acht verschiedenen Jodiden bestimmt. Mit Ausnahme des CdJ_2 und des HJ entsprachen die erhaltenen Konstanten den angenommenen Diffusionsgeschwindigkeiten der betreffenden Trijodide. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 207—24. Sept. Kent Chem. Lab., YALE University.)

MEYER.

William H. Chapin und Edgar F. Smith, *Atomgewicht des Tantal.* Ta_2O_5 wird aus Kaliumfluotantalat durch Behandeln mit H_2SO_4 u. nachfolgende Hydrolyse erhalten. Das Bromid wird durch Leiten von HBr über ein rotglühendes Gemisch von Ta_2O_5 und aus Zucker erhaltenem Kohlenstoff dargestellt. Durch Dest. wird das Pentabromid gereinigt; bei 250° beginnt das Salz zu schm. und überzusublimieren. Durch nochmalige Vakuumsublimation erhält man reines Pentabromid. Der Sublimationsrückstand besteht aus $TaOBr_3$. Aus dem Verhältnis $TaBr_5 : Ta_2O_5$ berechnet sich der Wert $Ta = 181,80$ (Mittel von 8 Bestst.). — Einzelheiten der Ausführung, sowie Beschreibung und Abbildung der Apparatur vgl. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1497—1504. Sept. [22/7.] Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. (X.) Über einige angebliche Iridiumchloride. Kondensierte Chloride.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 829—36. 20/8.—5/9. — C. 1911. II. 517.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

P. Pascal, *Benutzung des magnetischen Feldes zur Konstitutionserforschung. (X.)* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 236; C. 1911. I. 1497.) Vf. hat die Unters. der in tautomeren Formen auftretenden Verbb. durch Best. der mol. magnetischen Empfindlichkeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 508; C. **1909**. II. 1786) weiter ausgedehnt und folgende Werte erhalten. Aus denselben ergibt sich beim Vergleich mit den für die Enol- und Ketoform berechneten Zahlen ohne weiteres das Verhältnis, in welchem die beiden tautomeren Formen vorhanden sind.

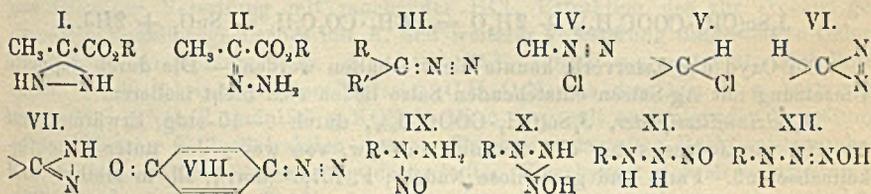
	$-10^{-7} S_M$	Berechnet		% Enol
		Ketoform	Enolform	
<i>Alter Acetessigsäureäthylester</i>	754	745	799	17
<i>Frischer Acetessigsäureäthylester</i>	781	745	799	67
<i>Methylacetessigsäureäthylester</i>	886	895,5	930,5	0
<i>Äthylacetessigsäureäthylester</i>	1014	1019	1054	0
<i>Isobutylacetessigsäureäthylester</i>	1263	1266	1301	0
<i>Benzoylacetessigsäureäthylester</i>	1200	1165,5	1220	63
<i>Acetylaceton</i>	585	520,5	575 (Mono) 601,5 (D i)	63,5 36,5
<i>Methylacetylaceton</i>	676	671	703,5	15
<i>Cyclohexanon</i>	661	631	669,5	78
<i>o-Methylcyclohexanon</i>	770	757	795,5	38
<i>m-Methylcyclohexanon</i>	779	759,5	798	52
<i>Resorcin</i>	699	487	693	100
<i>Phloroglucin</i>	764	473	757,5	100
<i>Carvacrol</i>	1136	—	1128,5	100
<i>Carvol</i>	960	—	—	—
<i>Chinon</i>	430	425	635	2
<i>Trichinoyl</i>	745	236	759	98
<i>Chinonoxim</i>	524	524	631	0
<i>Dinitrosoresorcin</i>	546	555	689	0

(Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 809—12. 20/8.—5/9.)

DÜSTERBEHN.

Johannes Thiele, *Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.* Die Formulierung gewisser *Einwirkungsprodd.*

von *Hydrazin auf Ketone* als Hydrazoverbb. (I.) ist mit den sonstigen Erfahrungen nicht recht vereinbar. Vielmehr dürften richtige Hydrazone (II.) vorliegen (vgl. auch STAUDINGER und KUPFER, S. 594. Da diese Hydrazone bei der Oxydation glatt in *Diazoverbb.* übergehen, so können diese keinen Dreiring enthalten, es ist in ihnen vielmehr ein fünfwertiges N-Atom anzunehmen (III.), genau wie in den aromatischen Diazoverbb. Die Oxydation der Hydrazone verliefte dann genau wie die der *as.-sek.* Hydrazine, nur daß in letzterem Falle das Oxydationsprodukt sich zu einem Tetrazon polymerisiert. Die Beständigkeit der nicht polymerisierten Form (Diazoverbb.) dürfte wohl durch die Doppelbindung C:N bedingt sein. (Ganz analog existiert das zweiwertige C-Atom auch nur, wenn es doppelt gebunden ist, z. B. im Kohlenoxyd und in den Isonitrilen, während es überall, wo es an zwei einwertige Radikale gebunden ist, durch Polymerisierung oder Addition verschwindet.) — Mit obiger Formel stehen die bekannten Rkk. der aliphatischen Diazoverbb. gut in Einklang; die Einw. von SS. z. B. wäre auf intermediäre B. eines Diazoniumsalzes zurückzuführen (IV. u. V). Die Additionsfähigkeit des Komplexes $>C:N:N$ muß ähnlich groß sein, wie die der Ketene. — Gegen die Ringformel der Diazoverbb. wäre anzuführen 1. die B. aus u. der Übergang zu Hydrazone der Formel $>C:N:NH_2$; 2. die Gruppe VI. müßte sich leicht in die Hydrazoform umlagern; diese Umlagerung sollte besonders leicht beim Diazoessigester stattfinden, weil dadurch die Doppelbindungen in konjugierte Stellung kämen. 3. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Azobindung $N:N$ sollten chemische Rkk. dort angreifen; das ist aber niemals der Fall.



Die *o.* u. *p.*-Chinondiazide wären analog nach VIII. zu formulieren. Vielleicht wäre auch für das *Stickoxydul* die Diazoniumformel $O:N:N$ in Betracht zu ziehen. Die *Stickstoffwasserstoffsäure* u. die *Azide* sind offenbare Analoga der aliphatischen Diazoverbb.; ihre *Konstitution* ist $HN:N:N$, resp. $R \cdot N:N:N$. Die B. von NH_2 und N bei der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure ist mit der neuen Formel selbstverständlich. Für die Ringformel scheint nur die B. der Azide aus den Nitrosohydrazinen zu sprechen; aber die Nitrosohydrazine zerfallen, zum Teil sehr glatt, auch in Amin und *Stickoxydul*. Diese Rk. ist nur zu erklären, wenn intermediär eine Wanderung der Nitrosogruppe eintritt (IX., X., XI., XII.). Aus der Verb. XI. könnte dann Amin und N_2O , aus XII. aber Azid, $R \cdot N:N:N$, entstehen, genau wie Diazomethan aus Isodiazomethanalkali (vgl. LIEBIGS Ann. 376. 243; C. 1910. II. 1873). Tatsächlich gehen die B. von Azid einerseits, von Amin u. N_2O andererseits nebeneinander her, wenn man Nitrosohydrazine mit Essigsäure behandelt.

Die *Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Azide* führt zu *Diazoaminoverbb.* Die neue Formel läßt die Entstehung der *Diazoaminoverbb.* leicht voraussehen. Auch bei der B. von Triazolen aus Aziden müßte nach der Ringformel nicht die doppelte, sondern die einfache N-Bindung gesprengt werden, während die Diazoniumformel die B. unsymm. Triazole ohne weiteres verständlich macht.

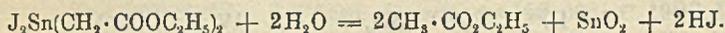
Die vorgeschlagenen Formeln weichen von den bisherigen Ringformeln nicht allzusehr ab und verhalten sich zu diesen wie die Diazoniumformel zur KEKULÉschen Diaziformel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2522—25. 23/9. [1/8.] Chem. Inst. Univ. Straßburg.)

BLOCH.

G. Bressanin und G. Segrè, *Einwirkung alkalischer Lösungen auf organische Trichlorverbindungen*. Im Anschluß an Unters. von MOSSLER (Monatshefte f. Chemie 29. 583; C. 1908. II. 1016), JOCICZ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 97; C. 97. I. 1013) u. a. haben Vff. auf *Acetonchloroform* verd. 10%ig. KOH einwirken gelassen, wobei CO entwickelt, und im Reaktionsprodukt Aceton nachgewiesen wurde gemäß der Gleichung: $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CHCl}_3$. Wahrscheinlich tritt auch in diesem Falle, wie von JOCICZ und von FAVORSKY für das Trichlormethylphenylcarbinol nachgewiesen wurde, unter HCl-Abspaltung die B.

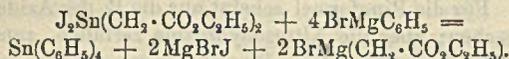
der Verb. $\text{CCl}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ein, aus der durch Zers. Aceton und CO entsteht. (Gazz. chim. ital. 41. I. 671—74. 30/8. 1911. [Juni 1910.] Padua. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bruno Emmert und Wilhelm Eller, *Über metallorganische Esterverbindungen*. I. *Über Jodzinnesterverbindungen*. Zinn u. Jodessigester vereinigen sich bei längerem Erwärmen zu Dijodzinn-diessigester; zur Einleitung der Rk. ist die Ggw. geringer Jodmengen erforderlich. Worauf diese Wrkg. des Jods beruht, konnte nicht festgestellt werden. Das bei der Rk. als Nebenprod. auftretende Zinntetrajodid vermag jedenfalls die Rk. nicht einzuleiten. Von den Dialkylzinnjodiden, denen die Verb. ihrer Struktur nach entspricht, unterscheidet sie sich in wesentlichen Rkk. Z. B. wird die Esterverb. durch KOH, NH_3 , feuchtes Ag_2O , ja schon durch W. vollständig zers.:



Ein Oxyd der Esterverb. konnte nicht erhalten werden. — Die durch doppelte Umsetzung mit Ag-Salzen entstehenden Salze ließen sich nicht isolieren.

Dijodzinn-diessigester, $\text{J}_2\text{Sn}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, durch 6—10-stdg. Erwärmen auf 60—70° von Jodessigester und Stanniol in Ggw. von wenig Jod unter Feuchtigkeitsabschluß. Farb- und geruchlose Nadeln; F. 101,5° (korr.); sll. in Methyl- und Äthylalkohol, Bzl., Toluol; zll. in Chlf., CCl_4 , Aceton, Lg.; swl. in Ä. — Eine vollständige Zerlegung in Essigester, Metazinnssäure u. HJ erzielt man durch Behandlung der wss. Aufschlammung der Sn-Verb. mit Baryt. — Bei der Einw. GRIGNARDScher Jodmagnesiumalkyle auf Jodzinnessigester (bei —15°) wurden alle vier Gruppen am Sn-Atom durch den Alkylrest ersetzt. So erhält man mit Phenylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von über 70% *Zinntetraphenyl*:



Jodmagnesiumäthyl liefert *Zinntetraäthyl*. — *Dijodzinn-di-o-benzoesäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{J}_2\text{Sn}$, durch 5-tägiges Erhitzen von o-Jodbenzoesäureäthylester, Stanniol u. etwas Jod im Rohr auf 150°; schwach graugelb gefärbte, mkr. Nadeln; zers. sich über 300°, ohne zu schm.; in allen Mitteln so gut wie unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2328—31. 23/9. [19/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

N. Zelinsky, A. Annenkow und J. Kulikow, *Über ein einfaches und bequemes Verfahren zur Darstellung der freien Ester der Aminosäuren*. Die Darst. der Aminosäureester nach E. FISCHER ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Leicht und einfach erhält man die freien Aminosäureester nach folgendem Verf.: Man stellt das Chlorhydrat der Aminosäureester auf übliche Weise durch Einleiten von HCl in die Lsg. der Aminosäure in absol. A. dar. Nach Abtreiben des A. im Vakuum wird der trockene Rückstand mit Bleihydroxyd vermischt und unter allmählicher Steigerung der Temp. des Ölbades im Vakuum destilliert. Das Destillat

enthält die freien Aminosäureester und geringe Mengen des frei gewordenen W. Die Ausbeuten betragen 85—95% der Theorie, berechnet für das Chlorhydrat des Esters als Ausgangsprodukt. Bleihydroxyd wirkt nicht zerstörend auf die Aminosäureester, während Silberoxyd, selbst beim schwachen Erwärmen, sowohl die Ester der Aminosäuren, wie auch der Iminosäuren leicht oxydiert. Nach dem beschriebenen Verf. wurden folgende Ester dargestellt.

Zelinsky und Kulikow: *Äthylester der Aminoisobuttersäure*, $C_8H_{13}O_3N$, aus dem nach ZELINSKY und STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1722; C. 1906. II. 41) dargestellten Aminoisobuttersäurechlorhydrat. Kp_{11} 38,5—41°; D_{17}^{17} 1,0974; $n_{17} = 1,4169$; Mol.-Refr. 34,32. — α -Aminocyclohexancarbonsäureäthylester, $C_8H_{17}O_3N$, aus dem aus 24,5 g Cyclohexanon, 17 g NH_4Cl und 16,2 g KCN in W.-A.-Lsg. mit nachfolgender Verseifung mit rauchender HCl, Extraktion der eingedampften Mischung mit A. und weiterer Veresterung dargestellten Chlorhydrat des Aminosäureesters. Ausbeute 93% der Theorie. Kp_{14} 100°; D_{20}^{20} 1,0182; $n_{20} = 1,4614$; Mol.-Refr. 46,15.

Zelinsky und Annenkov: *Alaninäthylester* aus dem nach ZELINSKY und STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2061; C. 1908. II. 499) dargestellten Alaninesterchlorhydrat. Kp_{10} 49—51°. Als Nebenprod. wurde bei dieser Darstellung der *Äthylester der symmetrischen Dimethyliminodiessigsäure*, $C_{10}H_{19}O_4N = (CO_2C_2H_5)(CH_3)CH \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3)(CO_2C_2H_5)$, erhalten. Kp_{10} 114—115°; D_{20}^{20} 1,0152; $n_{20} = 1,4728$; Mol.-Refr. 55,01. — α -Aminocyclopentancarbonsäureäthylester, $C_8H_{15}NO_3$, aus dem aus 16,8 g Cyclopentanon, 14 g NH_4Cl und 13 g KCN in W.-A.-Lsg. mit nachfolgender Verseifung mit rauchender HCl, Extraktion des zur Trockne gedampften Reaktionsgemisches mit A. und weiterer Veresterung dargestellten Chlorhydrat des Aminosäureesters. Kp_{10} 80°; D_{20}^{20} 1,0292; $n_{20} = 1,4531$; Mol.-Refr. 41,26. — *Methylasparaginsäureäthylester*, $C_9H_{17}O_4N$, aus dem aus 39 g Acetessigester, 18,5 g NH_4Cl und 19,5 g KCN in W.-A.-Lsg. mit nachfolgender Verseifung mit rauchender HCl, Extraktion des zur Trockne gedampften Reaktionsgemisches mit A. und weiterer Veresterung dargestellten Chlorhydrat des Methylasparaginsäureesters. Ausbeute 62,4% der auf Acetessigester berechneten theoretischen Menge. Kp_{12} 112,5—113°; D_{20}^{20} 1,0632; $n_{20} = 1,4332$; Mol.-Refr. 49,68. — α -Methylaminopropionsäureäthylester, $C_8H_{13}O_3N$. Zu einer wss. Lsg. von 35,5 g Methylaminchlorhydrat gibt man die äth. Lsg. von 22 g Acetaldehyd und läßt unter Kühlung eine wss. Lsg. von 32,5 g KCN zutropfen. Nach 12-stdg. Schütteln wird das gleiche Volumen rauchender HCl zugesetzt und nach 24 Stdn. 2 Stdn. lang erwärmt. Das zur Trockne gedampfte Reaktionsgemisch wird mit A. und HCl verestert und der freie Aminosäureester nach Zusatz von Bleihydroxyd durch Dest. im Vakuum gewonnen. Ausbeute 66% der auf Aldehyd berechneten, theoretischen Menge. Kp_{755} 147—148°; Kp_{65} 75—76°; D_{20}^{20} 0,9353; $n_{20} = 1,4128$; Mol.-Refr. 34,93.

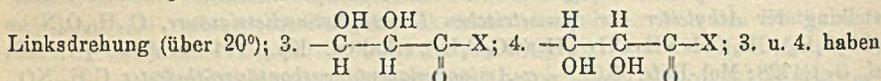
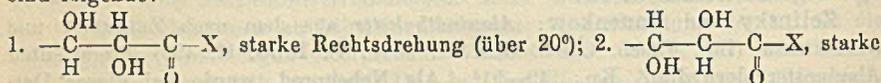
ZELINSKY und E. DENGIN versuchten, nach dem beschriebenen Verf. die Aminosäureester, welche sich bei der Hydrolyse der Gelatine und nachheriger Esterifizierung bilden, zu trennen. Aus 100 g weißer Gelatine mit einem Gehalt von 13,21% W. und 1,59% Asche wurden 23 g eines bis 100° bei 11 mm, 25,2 g eines bei 1 mm von 100—240° übergehenden Destillats gewonnen und außerdem in einer mit Ä. und fester CO_2 gekühlten Vorlage 9,6 g einer leicht flüchtigen Fl. von unangenehmem Geruch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **73**. 459—70. 21/8. [13/7.] Moskau. Lab. für organ. Chemie d. Univ.)

KEMPE.

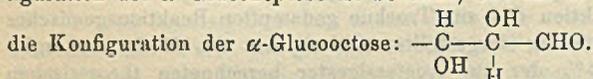
D. Ackermann, R. Engeland und Fr. Kutscher, *Die Synthese der δ -Guanidinovaleriansäure*. Zur Darst. der δ -Guanidinovaleriansäure werden 3 g δ -Aminovaleriansäure in wenig W. gel., mit einer wss. Lsg. von Cyanamid (1,1 g) vermisch; das Gemisch macht man mit einigen Tropfen 10%ig. NH_3 -Lsg. alkalisch

und läßt es, unter zeitweiligem Ersatz des NH_3 , leicht bedeckt stehen. Im Laufe von 5 Wochen scheiden sich reichlich Krystalle von δ -Guanidinovaleriansäure aus. Aus h. W. harte, häufig zu Drusen zusammengewachsene Krystalle, ohne Krystallwasser, F. 265—266° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Ll. in h. W., wl. in k. W., swl. in k. A. Zus. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$. Bei mehrmaligem Abdampfen mit starker HCl entsteht das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\cdot\text{HCl}$. Ll. in W., wl. in HCl und absol. A. — Lange Nadeln, F. 170—171° unter vorangegangenem Sintern. Das *Aurat* bildet aus h. verd. HCl breite Blätter; ist lichtempfindlich. F. 120—122° nach vorherigem Sintern. Über das Verhalten gegen die Alkaloidreagenzien vgl. Tabelle. (Ztschr. f. Biolog. 57. 179—82. 12/9. [26/7.] Würzburg u. Marburg. Physiol. Inst.) RONA.

Ernest Anderson, *Eine empirische Beziehung zwischen der Konfiguration und Rotation der Zuckerarten*. Für die Konfiguration des α - u. β -Kohlenstoffatoms der Zuckerarten gibt es vier Möglichkeiten; dieselben mit den zugehörigen Drehungen sind folgende:



unter 20° liegende Rechts- oder Linksdrehung. X bedeutet —H oder — CH_2OH . Dieses Ergebnis stimmt für alle Zuckerarten, von denen Konfiguration u. Drehung bekannt sind, wie aus einer beigegebenen Tabelle ersichtlich ist. Man kann die unbekante Konfiguration ermitteln, wenn man die Drehung u. die Konfiguration des Zuckers, aus dem der zu bestimmende synthetisiert ist, kennt. Die Konfiguration der α -Glucoseptose ist bekannt, aus ihr u. der Drehung (—50,5°) folgt



In einer Tabelle ist eine Reihe ähnlicher Beispiele zusammengestellt. In einer dritten Tabelle sind die Zuckerarten zusammengestellt, von denen die Konstitution bekannt ist; unter Zugrundelegung der obigen Formelbilder ergibt sich für l-Ribose, d-Talose, β -Rhamnohexose schwache Rechts- oder Linksdrehung, für d-Idose starke Rechtsdrehung u. für β -Glucoseptose starke Linksdrehung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1510—14. Sept. [15/5.] Chicago, Ill. The Kent chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

Frederik Schwers, *Über die Dichte des flüssigen Zuckers und seiner wässrigen Lösungen*. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1478—86. 31/8. — C. 1911. II. 855.)

HENLE.

J. E. Duschsky, *Das Verhalten der Saccharose und ihrer Zersetzungsprodukte beim Erwärmen*. Das Anhäufen reduzierender Produkte (erkennbar an dem Unterschiede zwischen der direkten Polarisation und der nach CLERGET) auf allen Stationen der Zuckerraffinerie infolge hoher Temperaturen und Säurewirkung und beim Lagern des Zuckers unter ungünstigen Bedingungen hat Vf. durch systematische Verss. über den Gang der B. solcher Substanzen und die Stoffe, aus denen sie entstehen, aufzuklären unternommen. Es wurde zunächst der Zerfall der *Dextrose* und der *Lävulose* studiert.

I. Das Verhalten der *Dextrose* beim Erwärmen. Zunächst werden die in der Literatur hierüber vorliegenden Angaben eingehend besprochen. Zu den

eigenen Verss. diente eine reine Dextrose (KAHLBAUM), deren Polarisation beim Lösen von 5 g im Kolben auf 100 ccm in 200 mm-Rohr bei 30° betrug 15,40° (VENTZKE); beim Behandeln von 10 ccm 1%ig.-Lsg. mit FEHLINGScher Lsg. nach KJELDAHL wurden 206 mg Cu erhalten. Zu den Verss. diente anfangs eine 50%ig. Lsg. der Dextrose in W., später eine 66,66%ig. Lsg. Es wurden in einem Kolben von 100 ccm Inhalt 5 g Dextrose abgewogen, 5 ccm W. hinzugefügt (später 10 g Dextrose und 5 g W.) und das mit Rückflußkühler versehene Kölbchen auf einem Glycerinbade bei verschiedener Temp. verschieden lange erwärmt (bis auf 140°, Dauer des Erhitzens bis 24 Stdn.); weitere Verss. fanden unter vermindertem Drucke, sowie im Autoklaven unter erhöhtem Drucke (bis auf 155°) verschieden lange (höchstens 10 Stdn.), andere unter Zusatz von je 1 ccm 1%ig. Milchsäure- oder Essigsäurelsg. u. von Alkalien, sowie bei erhöhter Konzentration statt. Nach Abbruch des Erwärms wurde auf 100 ccm aufgefüllt, polarisiert und das Reduktionsvermögen bestimmt. Die Ergebnisse der Verss., die im einzelnen nicht angegeben werden können, sind, daß manchmal eine Vergrößerung der Polarisation eintrat, u. daß diese bedingt wurde wahrscheinlich durch B. neuer Prodd. infolge der hohen Konzentration und der Ggw. von SS. Die Milchsäure scheint dabei besonders wirksam zu sein und die Zers. der einmal gebildeten Prodd. zu verhüten. Die im Anfange des Erwärms gebildeten Prodd. mit höherer Polarisation sind unbeständig, denn sie erleiden bei weiterem Erwärmen Zers., vielleicht unter B. optisch-inaktiver Prodd., u. das Endergebnis ist eine Verminderung der Polarisation. Diese auch bei höherer Temp. gebildeten Prodd. zers. sich leicht weiter, und es gelingt selbst nach nur 1-stdg. Erhitzen nicht, ihre Ggw. festzustellen. Alkalien haben eine ähnliche Wrkg.; bereits unbedeutende Mengen Alkali führen eine erhebliche Verminderung der Polarisation herbei. Die Reduktionsfähigkeit der Dextroselsgg. wird beim Erwärmen nur unbedeutend vermindert.

II. Das Verhalten der Lävulose beim Erwärmen. Die Verss. wurden in gleicher Weise wie mit der Dextrose angestellt; verwendet wurde reine Lävulose (KAHLBAUM), deren Polarisation beim Lösen von 5 g auf 100 ccm im 200 mm-Rohr bei 20° betrug —26,22°, 100 mg Lävulose entsprachen 182 mg Cu. Bei den Verss. wurde Lävulose anfangs mit reinem W. (5 g mit 0,5 ccm W., bei 2 Versuchsreihen 5 g mit 5 ccm W.), dann mit $\frac{1}{10}$ des Volumens (0,05 ccm) 1%ig. Milchsäure und Essigsäure bei Atmosphärendruck, vermindertem und erhöhtem Druck (im Autoklaven) erhitzt. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß Lävulose ziemlich leicht, schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. zers. wird; je höher die Temp. und je länger die Dauer des Erhitzens ist, um so stärker erfolgt die Zers., erkennbar an dem Fallen der Polarisation u. Verringerung der Reduktionsfähigkeit. Verminderung des Druckes schützt die Lävulose vor Zers., weniger konz. Lsgg. sind beim Erwärmen beständiger als konzentrierte. Die beim Erwärmen entstehenden Prodd. sind wahrscheinlich optisch-inaktiv und besitzen keine oder nur eine schwache Reduktionsfähigkeit. Milchsäure und Essigsäure schützen die Lävulose vor Zers.

III. Das Verhalten der Saccharose beim Erwärmen. Verwendet wurde weißer Sandzucker folgender Zus.: Polarisation 99,75, Asche 0,043%, Farbe nach STAMMER 1,67 Einheiten, reduzierende Substanz auf 10 g Zucker 37 mg Cu, Feuchtigkeit 0,035%. Das Erwärmen geschah derart, daß in einem Kolben von 100 ccm zu einem Normalgewicht Zucker 40, 30 oder 20% W. (vom Gewichte des Zuckers) hinzugefügt wurden; die Lsg. geschah anfangs in der Kälte, später auf dem Wasserbade. Dann wurde der Kolben in einigen Fällen, mit einem Kühler versehen, auf dem Wasserbad bei Atmosphärendruck erwärmt, in anderen Fällen mit Glasglocke bedeckt und im Autoklaven bei höherem Druck auf 110, 120 und 130° erwärmt. Nach Abbruch der Verss. und schnellem Abkühlen der Kolben wurden die Kolben

mit W. zur Marke aufgefüllt und die Lsgg. direkt und nach Inversion polarisiert; außerdem wurde nach STAMMER die Farbintensität und das Reduktionsvermögen mittels FEHLINGScher Lsg. bestimmt. Die mit nahezu neutralen Saccharoselsgg. (Lösen des Zuckers in reinem dest. W. in den angegebenen Konzentrationen) angestellten Verss. ergaben folgendes: Zuckerlsgg. von 40–20% W. erleiden bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade (bis 18 Stdn.) eine schwache Zers., die Polarisation fällt nur unbedeutend, es bildet sich, wie die Polarisation ergibt, Invertzucker in unbedeutender Menge. Beim Erwärmen im Autoklaven geht die Zers. energischer vor sich, und zwar um so stärker, bei je höherer Temp. (bis 130°) gearbeitet wird. Die Polarisation fällt schnell, die Reduktionsfähigkeit nimmt zu, und die Farbstärke der Lsg. wird eine derartige, daß die Polarisation der Lsg. erst bei mehrfacher Verdünnung möglich ist. Die Zers. bleibt nicht mehr bei der B. des Invertzuckers stehen, vielmehr bildet sich aus diesem ersten Zersetzungsprod. eine ganze Reihe optisch-aktiver und inaktiver Prodd. Die Rk. der nach dem Erwärmen erhaltenen Lsgg. ist immer sauer, worauf die starke Zuckerzerlegung zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse dieser Verss. veranlaßten weitere Verss. mit alkal. Saccharoselsgg.; diese Verss. wurden in gleicher Art und Weise, wie eingangs angegeben, ausgeführt, nur wurden bei einer Versuchsreihe 0,02% CaO, bei einer anderen 0,1% CaO (auf Saccharose bezogen) hinzugesetzt. Die Ergebnisse der Verss. sind: Konzentrierte Rohrzuckerlsgg. können bei alkal. Rk. der Einw. hoher Temp. (bis 130°) ohne bedeutende Zers. widerstehen; ein bedeutendes Fallen der Polarisation, wie auch eine Anhäufung reduzierender Substanzen tritt nicht ein. Für den Fall doch solche Zerss. in erhöhtem Maße eintreten, ist die alkal. Rk. durch B. saurer Zersetzungsprodd. der Saccharose verschwunden, die dann eine weitere Zers. herbeiführen. Überschuß von Alkali und, wie eine besondere Versuchsreihe gezeigt hat, auch die Art des Alkalis (CaO, NaOH, Na₂CO₃) sind ohne besonderen Einfluß.

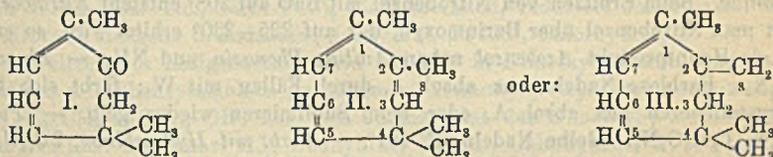
Bei den vorstehenden Verss. wurde dem Fortschreiten des Zersetzungs Vorgangs in quantitativer Beziehung weniger Wert beigelegt. Es wurden deshalb in gleicher Weise weitere Verss. angestellt, aber nur mit Zuckerlsgg. alkal. Rk. (0,10–0,30% CaO) und Konzentrationen von 50–75% (für Konzentrationen bis zu 50% vergl. HERZFELD u. WOLFF, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1893. 745; C. 93. II. 645). Das Erhitzen geschah auf dem Wasserbad bei Atmosphärendruck, sowie im Autoklaven bei erhöhtem Druck in LINTNERSchen Druckflaschen. Das Erwärmen geschah so lange, als ohne zu verdünnen polarisiert werden konnte. Die Erhitzungstemp. schwankte von 80–135°. Die Ergebnisse der Verss. sind, wie auch die der vorhergehenden Verss., in Tabellen (und Diagrammen) zusammengestellt, auf die verwiesen werden muß. Die Polarisation des verwendeten Zuckers war 99,70, 5 g Zucker gaben 26 mg Cu. Es wurde die Zuckermenge bestimmt, die bei verschiedenen Temp. während einer bestimmten Zeit (1 Stde.) zers. wird. Diese Mengen berechnen sich (Auszug aus der Tabelle der Zuckerverluste auf 100 Zucker in 1 Stde.) zu % auf 100 Zucker bezogen):

Temp.	Konzentration der Lsg.			
	50%	60%	70%	75%
80°	0,026	0,023	0,017	0,017
90°	0,026	0,035	0,017	0,035
100°	0,051	0,035	0,035	0,051
110°	0,0878	0,1003	0,0878	0,1003
120°	0,3009	0,2508	0,2257	0,2006
130°	1,3039	1,3039	1,1033	1,0531
135°	2,1063	1,7051	1,8556	1,7051.

Zur Erhaltung der alkal. Rk. hat Vf. einen Überschuß an Alkali genommen. Selbst bei starker Zers. betrug die Menge des ausgefallten Cu selten mehr als 50 mg; es ist somit klar, daß die Anfangsprodd. des Zerfalls — Dextrose und Lävulose — einer weiteren Zers. unterliegen, u. daß hierbei Prodd., die als Caramel- und Humussubstanzen bekannt sind, entstehen. — Die Zers. der Saccharose durch Erhitzen wird demnach bedingt vor allem durch die Rk., dann durch die Temp. und die Dauer des Erhitzens. Der Einfluß der Konzentration ist einer Verallgemeinerung nicht zugänglich. (Vgl. DUSCHSKY, MINZ und PAWLENKO, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 1 u. 341; C. 1911. I. 598 u. 1458.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 581—608. Juli. 855—79. Septbr. Kiew. Lab. des allruss. Zuckerfabrikantenvereins.)

RÜHLE.

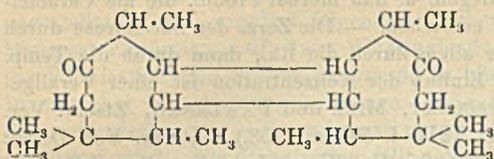
H. Rupe und W. Kerkovius, *Tetramethylcycloheptatrien*. Um Verb. mit 3 Doppelbindungen, die dem Methylmenthatrien (vgl. RUPE, EMMERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1393; C. 1908. I. 1972) analog konstituiert sind, zu untersuchen, haben Vff. aus *Eucarvon* (I.) das *Tetramethylcycloheptatrien* (II. oder III.) hergestellt, das eine größere Beständigkeit als das Methylmenthatrien zeigt. Es konnte aber noch nicht entschieden werden, ob ihm die Formel II. oder III. zukommt.



Experimenteller Teil. Das nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 339. 104; C. 1905. I. 1320) dargestellte Eucarvon, Kp_{10} 80—82°, wurde unter Rühren zu MgJCH_3 gegeben. Der tertiäre Alkohol spaltet schon bei Wasserbadtemp. W. ab, um in das *Tetramethylcycloheptatrien*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, überzugehen. In reinem Zustand farbloses, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem, zuerst an Campher, dann an Cajeputöl erinnernden Geruch, Kp_{11} 67—68°, D_{20}^{20} 0,8687; $n_D^{20} = 1,506$ 60; $E_{\Sigma D} = 0,90$. Der tertiäre Alkohol, der als Zwischenprod. entsteht, konnte nicht rein erhalten werden, Kp_{11} 96—97°, da er bei der Dest. W. abspaltet. Durch Behandeln des Cycloheptatriens mit HBr-Eg. bei 0° wurde das *Dihydrobromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Br}_2$, als dunkelolivfarbiges Öl erhalten, aus dem beim Kochen mit verd. 10%ig. H_2SO_4 in A. der KW-stoff wieder fast unverändert erhalten wurde. Das Methylmenthatrien lagert sich beim Behandeln mit SS. in das isomere Methylcymol um. Bei der Reduktion des Tetramethylcycloheptatriens mit Na und A. und Dest. über Na wird ein Paar der konjugierten Doppelbindungen sehr leicht reduziert zu *Tetramethylcycloheptadien*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, farblose, wie Limonen riechende Fl. Kp_{12} 64,5—65,5°, Kp_{751} 176°; D_{20}^{20} 0,8491; $n_D^{20} = 1,476$ 43. Reduziert man mit Amylalkohol u. Na, so entsteht ein Gemisch eines Dihydro- und eines Tetrahydroprod.

Wenn man die Darst. des Tetramethylcycloheptatriens etwas abändert, indem man eine Mischung von Eucarvon und CH_3J zu Mg fließen läßt, so scheiden sich aus dem Rohprod. beim Stehen Krystalle ab. Die durch eine ölige Verunreinigung campherartig riechenden Krystalle bestehen aus 2 isomeren Körpern, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, die durch fraktionierte Krystallisation aus A. und Bzn. getrennt werden konnten. *Körper A* (hochschmelzend) monosymmetrische Krystalle, weiße Blättchen, F. 177 bis 178°, geruchlos; zll. in h. A., l. in h. Bzn., ll. in Bzl. und Eg., Mol.-Gew. 328 in Bzl. *Ozin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}$, feine, weiße Prismen, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 265°. *Semicarbazon*, weiße Krystalle, Zersetzungspunkt 259°; l. in sd. Eg. *Körper B* (niedrig schmelzend) vierkantige Prismen, F. 142—143°.

Leichter l. als Körper A in sd. A. und Bzn.; l. in Bzl. und Eg. Körper A u. B sind farblos l. in konz. H_2SO_4 . Das Oxim vom Körper B besteht aus 2 Körpern, einem in h. A. zll., in dünnen, vierkantigen Prismen krystallisierenden,



F. 204—205°; es ist das von dem Körper B (vgl. unten) sich ableitende normale Oxim

$C_{11}H_{10}ON$, wl. in k. A., sl. in h. A., zll. in h. Eg. Der in A. swl. Anteil, Krystalle, F. 265°, war identisch mit dem

Oxim des Körpers A. Offenbar findet eine Umlagerung des niedrig schmelzenden in das hoch schmelzende Isomere statt. Vielleicht kommt den eventuell stereoisomeren Körpern A und B, da sie beide $KMnO_4$ -Lsg. erst nach einigen Minuten entfärben, nebenstehende Formel zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2702—13. 23/9. [7/8.] Basel. Univ.-Lab.)

ALEFELD.

Th. Zerewitinow und Iw. Ostromisslenski, Über Bariumoxyd als Reduktionsmittel. Die Reduktion von Nitrobenzol zu Nitroso-, Azobenzol, Anilin, Phenazin und Ammoniak. Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit BaO auf 208° entsteht Nitrosobenzol. Leitet man Nitrobenzol über Bariumoxyd, das auf 225—230° erhitzt wird, so erhält man als Hauptprodukt Azobenzol neben Anilin, Phenazin und NH_3 . — Phenazin, $C_{12}H_8N_2$. Farblose Nadeln aus absol. A. durch Fällen mit W.; färbt sich beim Unkrystallisieren aus absol. A. oder beim Sublimieren wieder gelb. — Pikrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln, F. 181°. — Verb. mit Hydrochinon, $2C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_4O_2$. Orangefelbe Nadeln, F. ca. 232° (Zers.). — Verb. mit Resorcin, $2C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_4O_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 213,5°. — Verb. mit Brenzcatechin, $2C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_6O_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 184°. — *o*-Nitrotoluol gibt beim Überleiten über BaO bei 265—270° *o*-Toluidin; das entsprechende Azotoluol, bezw. Tolazin wird nicht gebildet. — *p*-Nitrotoluol wird durch BaO bei ca. 270—280° zu *p*-Toluidin reduziert; gleichzeitig entsteht in geringer Menge eine orangefelbe Verb. vom F. 139 bis 140°, wahrscheinlich Azotoluol. — *m*-Dinitrobenzol wird unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert; bei höherer Temp. tritt Verkohlung ein. — Durch Strontiumoxyd, Kalk, Kohle, Bimsstein wird das Nitrobenzol, bezw. Nitrotoluol unter den obigen Bedingungen nicht verändert. — Bariumhydroxyd reduziert Nitrobenzol bei ca. 250° zu Anilin u. Phenazin; Azobenzol wird hierbei nicht gebildet; die Hauptmenge des Nitrobenzols bleibt unverändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2402—9. 23/9. [27/6.] Moskau. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

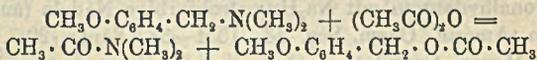
M. Tiffeneau, Über das *p*-Oxybenzylamin. Anisylamin (*p*-Methoxybenzylamin), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Reduktion von Anisaloxim mittels Na-Amalgam in essigsaurer Lsg. nach GOLDSCHMIDT, farbloses Öl, Kp_{760} 236—237°, Kp_{14} 122—124°, D. 1,050. Chlorhydrat, F. 240—241°, Jodhydrat, F. 183—184°. Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid lediglich das korrespondierende Acetamid, F. 97°, Kp_{12} 208°. — *p*-Oxybenzylamin, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus Anisylamin u. 2 Mol HJ bei 130°; Jodhydrat, F. 198—200°, Chlorhydrat, F. 195°. — *p*-Methoxybenzylidihydroisindol, $C_{16}H_{17}ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N < (CH_2)_2 > C_6H_4$, aus 10 g *o*-Xylylenbromid und 15 g Anisylamin in absol.-alkoh. Lsg., Nadeln, F. 83° (Hg-Bad), l. in Ä., ll. in A.; Bromhydrat, Blättchen aus sd. A., F. 234°, wl. in k. A. und W.; Jodmethylat, F. 183°. Wird durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetyldihydroisindol, $C_{10}H_{11}ON = CH_3O \cdot CO \cdot N < (CH_2)_2 > C_6H_4$, Nadeln aus sd. PAe., F. 77°, u. das Acetat des Anisalkohols, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{760} 260—265°, gespalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 819—24. 20/8.—5/9.)

DÜSTERBEHN.

M. Tiffeneau, *Über das Monomethyl- und Dimethyl-p-oxybenzylamin*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. des Monomethyl- und Dimethyl-p-oxybenzylamins dienen der Chlor- und Bromwasserstoffester des Anisalkobols, Kp.₁₅ 116—120°, D.^o 1,072, bezw. Kp.₆ 129°, D.¹⁹ 1,395. — *p-Methoxybenzylmethylamin*, CH₃O·C₆H₄·CH₂·NH·CH₃, aus dem Chlorid oder Bromid des Anisalkohols u. Monomethylamin in 20% ig. alkoh. Lsg., Kp.₁₄ 121°, D.^o 1,025, Chlorhydrat, F. 166°, Jodhydrat, F. 145°, wird durch Erhitzen mit HJ in das Jodhydrat des *Methyl-p-oxybenzylamins*, OH·C₆H₄·CH₂·NH·CH₃·HJ, Krystalle aus absol. A., F. 149—150°; Chlorhydrat, F. 188—190°, verwandelt. Neben dem p-Methoxybenzylmethylamin entsteht bei der obigen Rk. etwas *Di-p-methoxybenzylmethylamin*, (CH₃O·C₆H₄·CH₂)₂N·CH₃, Kp.₁₅ 210°, Kp.₁₃ 223—225°, D.^o 1,0794. Das durch Erhitzen dieses tertiärenamins mit konz. HJ erhaltliche *Di-p-oxybenzylmethylamin* bildet ein bei 197—199° schm. Chlorhydrat.

Dimethyl-p-methoxybenzylamin, CH₃O·C₆H₄·CH₂·N(CH₃)₂, aus dem Chlorid des Anisalkohols u. Dimethylamin in äth. Lsg., Kp.₁₆ 110—111°, D.^o 0,9878, D.¹⁵ 0,976, Chlorhydrat, F. 157°, Jodhydrat, F. 145°, Jodmethylat, F. 158°. Durch sd. Essigsäureanhydrid wird die Base in Dimethylacetamid und das Acetat des Anisalkohols gespalten. — *Dimethyl-p-oxybenzylamin*, OH·C₆H₄·CH₂·N(CH₃)₂, aus der Methoxyverb. und konz. HJ bei 140—150°, Krystalle aus Ä. oder Bzl., F. 112°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl. etc., färbt FeCl₃ nicht merklich, reduziert ammoniakal. Silberlsg., MILLONS Reagens u. Jodsäure; Jodhydrat, F. 135°, Chlorhydrat, F. 194°. Wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° in Dimethylacetamid und das Diacetat des p-Oxybenzylalkohols gespalten. — *Trimethyl-p-oxybenzylammoniumhydrat*, OH·C₆H₄·CH₂·N(CH₃)₃·OH, aus dem Jodmethylat des Dimethyl-p-methoxybenzylamins, F. 158°. und konz. HJ; Jodhydrat, F. 191°, Chlorhydrat, F. 98°, reduziert MILLONS Reagens und Jodsäure.

Die Spaltung der tertiären Basen durch Essigsäureanhydrid in folgendem Sinne:

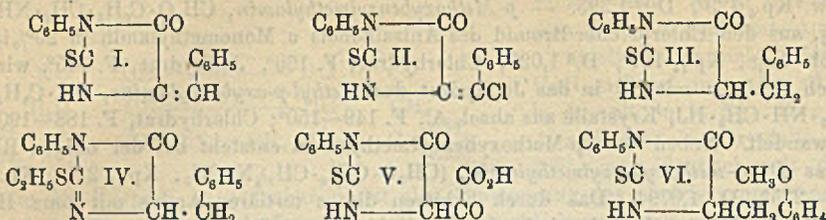


ist auf diejenigen tertiären Amine beschränkt, deren N-Atom an einen Benzylrest gebunden ist. Wie das Essigsäureanhydrid wirken auch die anderen Säureanhydride und, noch leichter, die Säurechloride. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 825—28. 20/8—5/9.)

DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und Charles A. Brautlecht, *Über Hydantoine*. Die Reduktion der Aldehydkondensationsprodukte von 1-Phenyl-2-thiohydantoin. (IV. Mitteilung; III. vgl. WHEELER, BRAUTLECHT, S. 537.) Aldehydderivate von 1-Phenyl-2-thiohydantoin (I.) werden im Gegensatz zu solchen von Hydantoinen (vgl. WHEELER, HOFFMAN, Amer. Chem. Journ. 45. 368; C. 1911. I. 1857) von Jodwasserstoff nicht reduziert, ebensowenig von Ferrosulfat in ammoniakal. Lsg. oder von Zinkstaub u. Essigsäure. Al-Amalgam bewirkt nur teilweise Reduktion. Dagegen tritt eine praktisch quantitative Umwandlung in das Alkylthiohydantoin (III.) ein bei der Reduktion der Benzalverb. mit Natriumamalgam. Das bei dieser Behandlung aus 1-Phenyl-2-thio-4-benzalhydantoin (I.) entstehende Prod. erwies sich als identisch mit dem Körper, der bei Einw. von Phenylsenföf auf Phenylalanin entsteht. Dieses Hydantoin läßt sich leicht überführen in die 2-Äthylmercaptoverb. (IV.) und diese Mercaptoverb. spaltet bei der Hydrolyse Äthylmercaptan ab und verwandelt sich in 1-Phenyl-4-benzylhydantoin, das identisch ist mit der aus Phenylalanin u. Phenylisocyanat erhaltenen Verb. — Auch 1-Phenyl-4-benzalhydantoin wird leicht durch Na₂Hg reduziert zur Hydantoinensäure C₆H₅NH·CONH·CH(C₂H₅)CO₂H, welche sich nun leicht in 1-Phenyl-4-benzylhydantoin umwandeln läßt. — Die 1-Phenyl-2-thiohydantoinderivate der α-Aminosäuren sind weit beständiger als die entsprechenden

nicht substituierten Hydantoin. Alle Verss., 1-Phenyl-2-thio-4-benzylhydantoin durch NaOH oder Ba(OH)₂ zu Phenylalanin zu hydrolysieren, blieben erfolglos. Diese Verb. sind also für eine Synthese von Aminosäuren wertlos.

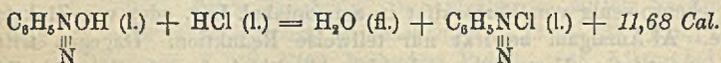


Experimenteller Teil. 1-Phenyl-2-thio-4-benzalhydantoin (I.); gibt mit Ba(OH)₂ anscheinend ein Salz; gibt, in Eg. suspendiert, mit Cl 4-(α -Chlorbenzal)-1-phenyl-2-thiohydantoin, C₁₆H₁₁ON₂ClS (II.); Prismen (aus Eg. oder A.); F. 236—237°; swl. in A. — 4-(α -Brombenzal)-1-phenyl-2-thiohydantoin, C₁₆H₁₁ON₂BrS; aus 1-Phenyl-2-thio-4-benzalhydantoin und Br in Eg.; gelbe Platten (aus A.); F. 211° unter Zers.; l. in h. Eg. und Aceton. — 1-Phenyl-2-thio-4-benzylhydantoin, C₁₆H₁₄ON₂S (III.); aus 1-Phenyl-2-thio-4-benzalhydantoin in NaOH mit Na₂Hg; Prismen (aus h. A.); F. 187°. — 1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-benzylhydantoin (IV.); aus 1-Phenyl-2-thio-4-benzylhydantoin, Äthylbromid und Na-Äthylat; viscoses Öl; gibt mit HCl 1-Phenyl-4-benzylhydantoin. — 1-Phenyl-2-thiohydantoin-4-glyoxylsäure, C₁₁H₉O₃N₂S (V.); aus 1-Phenyl-2-thiohydantoin, Oxalsäureäthylester u. Na-Äthylat; hellgelbe Nadeln (aus 95% ig. A.); F. 240° unter Aufschäumen. — 1-Phenyl-2-thio-4-(*p*-methoxybenzyl)hydantoin, C₁₇H₁₆O₂N₂S (VI.); aus 1-Phenyl-2-thio-4-anisalhydantoin, Alkali u. Na₂Hg; Prismen (aus A.); F. 171°. — 1-Phenyl-2-thio-4-piperonylhydantoin, C₁₇H₁₄O₃N₂S; aus 1-Phenyl-2-thio-4-piperonalhydantoin mit Na₂Hg; strohfarbige Nadeln (aus h. A.); F. 172 bis 173°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1531—38. Sept. [20/7.] Sheffield Lab. Yale Univ., New Haven, Conn.)

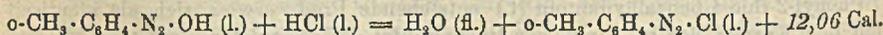
BLOCH.

W. Swientoslawski, *Thermochemische Untersuchungen*. IV. *Diazo- und Azoverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1479. 1488. 1767; C. 1910. II. 205. 207. 1373.) In Fortsetzung früherer Unterss., in denen die Wärmetönung der Diazotierung, der Kuppelung und der B. normaler Diazosalze (syn-Diazosalze) an einigen Aminsalzen studiert wurden, hatte Vf. die Wärmetönungen einiger Umwandlungen der reinen Diazoniumsalze direkt im Calorimeter bestimmt und für dieselben folgende Zahlenwerte gefunden:

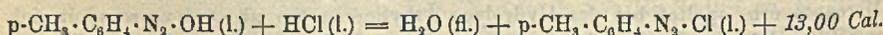
Neutralisationswärme des Phenyl diazoniumhydrats:



Neutralisationswärme des *o*-Tolyldiazoniumhydroxyds:

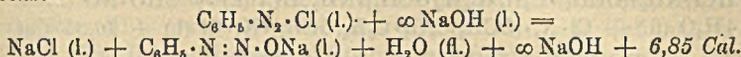


Neutralisationswärme des *p*-Tolyldiazoniumhydroxyds:

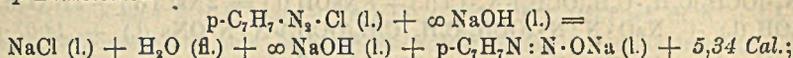


Diese Zahlendaten stellen nur Minimalwerte der wirklichen Neutralisationswärmen dar, da während der gemessenen Neutralisation der genannten Basen noch andere Umwandlungen des Diazoniums stattfinden, die mit einem negativen Wärmeeffekt verbunden sind.

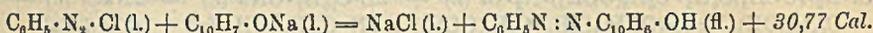
Weiter bestimmt Vf. die *Bildungswärmen normaler Diazosalze*, und zwar von *Diazobenzol*:



und *p-Diazotoluol*:



ferner die *Wärmetönung der Kuppelung des Diazoniumchlorids mit β -Naphthol*:

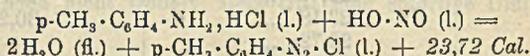


Alle diese Wärmetönungen stimmen mit den früher vom Vf. erhaltenen gut überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2429—37. 23/9. Moskau. Thermochem. Univ.-Lab.)

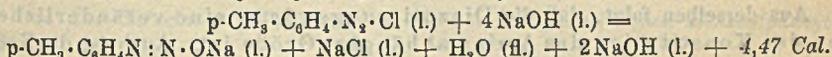
V. ZAWIDZKI.

W. Swientoslawski, *Thermochemische Untersuchungen. V. Diazo- und Azoverbindungen. Monoamine.* (Vgl. vorstehendes Ref.). In Ergänzung seiner ersten Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1479; C. 1910. II. 205) bestimmt Vf. die Wärmetönungen folgender Rkk.:

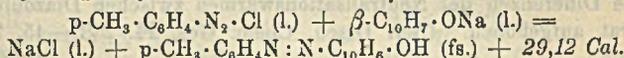
Diazotierung des p-Toluidins in salzsaurer, wss. Lsg.:



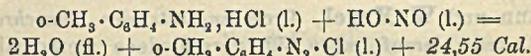
Einw. des Natriumhydroxyds auf die Diazolsg.:



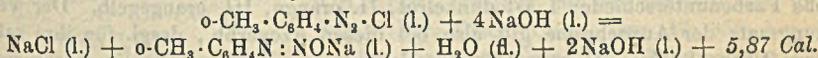
Kuppelung des p-Tolyldiazoniumchlorids mit β -Naphthollsg.:



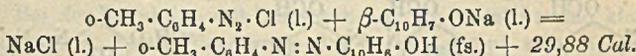
Diazotierung des o-Toluidins in salzsaurer, wss. Lsg.:



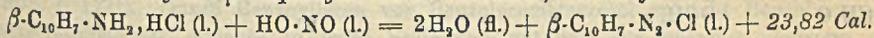
Einw. des Natriumhydroxyds auf die Diazolsg.:



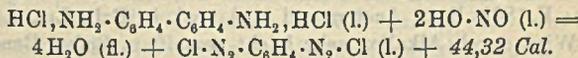
Kuppelung des o-Tolyldiazoniumchlorids mit β -Naphthollsg.:



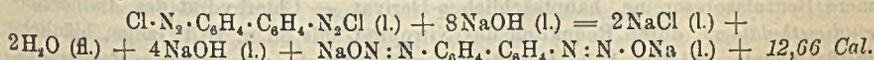
Diazotierung des β -Naphthylamins in salzsaurer, wss. Lsg.:



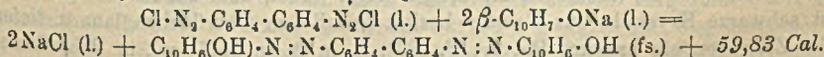
Diazotierung des salzsauren Benzidins in saurer, wss. Lsg.:



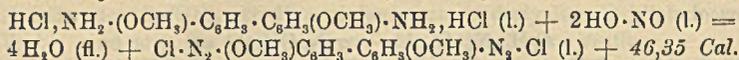
Bildungswärme des normalen Diazosalzes:



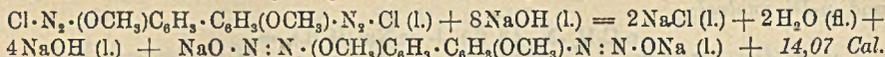
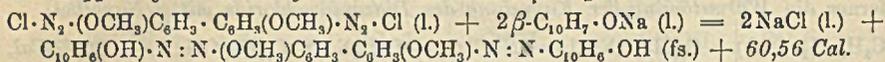
Kuppelung mit zwei Molekülen β -Naphthol:



Diazotierung des Dianisidins in saurer, wss. Lsg.



Einw. von Natriumhydroxyd auf die Diazolsg.:

Kuppelung der Diazolsg. mit zwei Molekülen β -Naphthol:

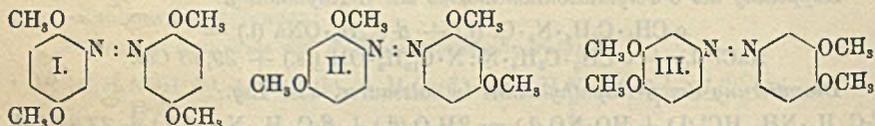
Zuletzt gibt Vf. nachstehende Zusammenstellung der von ihm bestimmten Diazotierungswärmen einer einzigen NH_2 -Gruppe und ebenso der Kuppelungswärmen einer einzigen NH_2 -Gruppe in folgenden Aminen:

Amin	Diazotierungswärme pro NH_2	Kuppelungswärme pro NH_2
Anilin	22,80 Cal.	30,65 Cal.
p-Toluidin	23,82 "	29,12 "
o-Toluidin	24,55 "	29,88 "
Benzidin	22,16 "	29,97 "
Dianisidin	23,18 "	30,28 "
β -Naphthylamin	23,72 "	—
α -Naphthylamin	24,81 "	32,49 "

Aus derselben folgt, daß die Diazotierungswärme eine veränderliche, von der Konstitution des Amins abhängige Größe ist. Auch ist die Konstanz der Kuppelungswärme nur eine scheinbare; denn sie wird durch die Korrekturen für die Differenzen der Neutralisationswärmen zwischen Diazoniumbase und Natriumhydrat aufgehoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2437—45. 23/9. Kiew. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

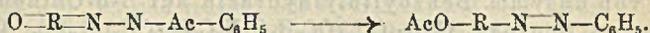
H. Kauffmann und W. Kugel, *Verteilungssatz der Auxochrome bei Azoverbindungen*. Mit bezug hierauf haben Vf. verschiedene methoxylhaltige Derivate des Azobenzols (I, II. u. III.) miteinander verglichen. Diese 3 Substanzen zeigen große Farbenunterschiede; I. ist dunkelrot, II. orange, III. orangegelb. Der Verteilungssatz der Auxochrome gilt also bei diesen Azoverbb., desgl. für ihre salzsauren Lsgg. (I. blau, II. rot, III. carmoisinrot). — *Benzolazoresorcinmonobenzoat*,



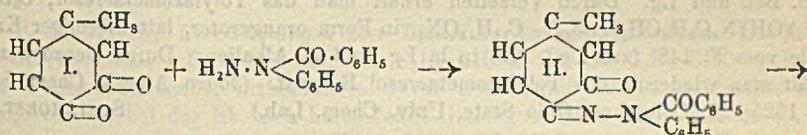
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, durch Kuppelung von Resorcinmonobenzoat mit diazotiertem Anilin; gelbe Krystalle; F. 180° ; ll. in Aceton und h. A.; wl. in Bzl., Lg., Ä., Chlf., CCl_4 ; swl. in k. A. Wird durch Alkalien sehr leicht verseift u. liefert Benzolazoresorcin (F. 169°). — Kuppelt man *Resorcin* mit diazotiertem Anilin, so entstehen zwei isomere Benzolazoresorcine, hauptsächlich p-Derivat. — Chlorhydrat des *Aminoresorcindimethyläthers*, durch Reduktion des Nitroprod. mit Sn u. HCl, lange, bläulichweiße Nadeln. Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin *Resorcinazoresorcindimethyläther*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, bildet, über das Na-Salz gereinigt, fast schwarze Krystalle aus Toluol; besitzt grünlichen Oberflächenglanz u. liefert beim Zerreiben ein braunes Pulver; F. 186° ; ll. in A. u. Chlf.; wl. in Bzl., Toluol,

Ä., Lg. Löst sich in Soda u. NaOH orangegelb, in konz. HCl dunkelrot, in konz. H₂SO₄ dunkelblau. Beim Schütteln mit Dimethylsulfat in NaOH entsteht *Azoresorcin*dimethyläther (II.); orange Krystalle (aus A.); F. 181°; ll. in Chlf. und h. CCl₄; wl. in A., Ä., Lg., Bzl. — *Azoveratrol* (III.); man methyliert Guajacol mit Dimethylsulfat, nitriert das gewonnene Veratrol u. reduziert mit Zn in nicht zu verd. Alkali; gelbe Krystalle (aus A.); F. 163°; ll. in h. A., Chlf., CCl₄, Bzl.; wl. in Ä. u. Lg. — In analoger Weise erhält man *Azohydrochinon*dimethyläther (I.); dunkelrote Krystalle aus A., F. 142° (BAESSLER: 140°); löst sich in konz. H₂SO₄ violettrot, in konz. HCl blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2386–89. 23/9. [31/7.]) JOST.

William Mc Pherson und Cecil Boord, Über die Einwirkung von substituierten Hydrazinen auf β -ortho-Toluchinon. MC PHERSON hat früher die Einw. von unsymm. Benzoylphenylhydrazin auf β -Naphthochinon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2414; Amer. Chem. Journ. 22. 364; C. 95. II. 1079; 1900. I. 30) und auf o-Benzochinon (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 281; C. 1909. I. 1093) studiert. Die Schwierigkeit o-Benzochinon in genügend großen Mengen herzustellen, hat zur Darst. von anderen o-Chinonen der Benzolreihe Veranlassung gegeben. Die wahrscheinliche Wanderung der Acylgruppe in den Acylderivaten der o-Hydroxyazoverbb. ist von den Vff. genauer studiert. Die Isolierung von Verbb., wo der Acylrest an N gebunden ist sind noch nicht isoliert, stets tritt eine sofortige Umlagerung ein, in folgendem Sinne:



Das β -o-Toluchinon (1,3,4) reagiert mit dem unsymmetrischen Benzoylphenylhydrazon, wie folgt:



Durch Verseifung entsteht aus dem Kondensationsprod. *Benzolazometacresol* (1,3,4), CH₃·C₆H₃·(OH)N₂C₆H₅, welches mit der von NÖLTING und KOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 352) hergestellten para-Verb. isomer ist. Dies beweist, daß das Hydrazin mit dem Sauerstoff, der in p-Stellung zur Methylgruppe steht, in Rk. getreten ist. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. entsteht eine kleine Menge Benzanilid, dessen B. durch Wanderung der Benzoylgruppe während der Reduktion erklärt werden kann (vgl. AUWERS u. ECKHARDT, LIEBIGS Ann. 359. 336; C. 1908. I. 1771). Durch Benzoylieren von Benzolazometacresol entsteht Benzolazometacresolbenzoat, welches in jeder Beziehung mit dem aus unsymm. Benzoylphenylhydrazin und β -o-Toluchinon erhaltenen Prod. identisch ist. Die Einw. von Benzoyltolylhydrazin auf β -o-Toluchinon verläuft analog den oben angegebenen Formeln, es resultiert Tolylazometacresol Benzoat, welches durch Verseifung in Tolyazometacresol übergeht.

Experimenteller Teil. Darst. von *Benzolazometacresolbenzoat* (1,3,4), C₆H₃·CH₃·(O·C₇H₅O)(N₂C₆H₅)C₂₀H₁₆N₂O₂ (III.). Analog dem für die Darst. von o-Benzochinon von WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4744; C. 1905. I. 362) angegebenen Verf. wird das β -o-Toluchinon hergestellt. 2¹/₂ g Homocatechol (Kreosol) in absol. Ä. werden mit 10¹/₂ g Ag₂O und 8 g geschmolzenem Na₂SO₄ 1 Stde. geschüttelt u. dann filtriert. Der Ä. wird konzentriert und

die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und mit Lg. gewaschen. Das erhaltene β -o-Toluchinon ist eine rötlichbraune, feste Substanz, nicht flüchtig und praktisch geruchlos. Ll. in Aceton, Chlf., Methylalkohol, Ä. und Bzl., fast unl. in Lg. F. 70 bis 75° unter Zers. Aus Bzl. wird es in Form von Nadelbüscheln erhalten. 5 g des Pb-Salzes des Homocatechols werden in Chlf. suspendiert u. mit Jod versetzt. Das PbJ wird abfiltriert und die Lsg. mit 3,2 g unsymm. Benzoylphenylhydrazin in Chlf. versetzt. Das Gemisch färbt sich plötzlich dunkel und nach Verdunstung des Chlf. verbleibt ein öliger Teer. Der Teer wird mehrfach mit PAe. extrahiert, nach dem Verdunsten desselben verbleibt ein Gemisch von gelben Nadeln mit einem rötlichen Öl. Mit kaltem Methylalkohol wird das Öl von den Krystallen getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Lg. werden 2 g orangegelbe Nadeln vom F. 98° erhalten.

Reduktion von Benzolazometacresol Benzoat. Ca. 4 g Benzoat werden in 50 cem Eg. gelöst und kleine Mengen Zn nach u. nach zugefügt. Nach einigen Minuten wird die Lsg. farblos. Einige Krystalle von Benzanilid scheiden sich aus der vom Zn befreiten und mit W. verdünnten Lsg. ab. Das in der Hauptmenge entstandene Prod. besteht aus einem bei 159–160° schm. Körper, dem wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot (CH_3)(OH) \cdot (NHC_6H_5O)$ (1,3,4) zukommt. Benzolazometacresol, $C_6H_5 \cdot (CH_3)(OH)(N_2C_6H_5)$ (1,3,4); $C_{13}H_{12}N_2O$; wird durch Verseifung des Benzoats in Form schwächerer Platten vom F. 122° aus h. Lg. erhalten. Ll. in Alkalien. Durch Benzoylieren wird wieder das Ausgangsbenzoat gewonnen.

Einw. von unsymm. Benzoyltolylhydrazin auf β -o-Chinon. Tolylazometacresol Benzoat, $C_6H_5 \cdot (CH_3)(OC_7H_5O)(N_2C_6H_4 \cdot CH_3)$ (1,3,4). $C_{21}H_{18}O_3N$, wird analog dem Benzolazometacresol Benzoat dargestellt und in Form orangegelber Nadeln (aus Lg.) vom F. 93° erhalten. Ll. in k. Methylalkohol u. A., ferner in h. Bzl. und Lg. Durch Verseifen erhält man das Tolylazometacresol, $C_6H_5 \cdot (CH_3)(OH)(N_2C_6H_4 \cdot CH_3)$ (1,3,4). $C_{14}H_{14}ON_2$, in Form orangeroter, lattenförmiger Krystalle vom F. 148° (aus Lg.). Ll. in h. Lg. und in Alkalien. Durch Benzoylieren erhält man wiederum das Tolylazometacresol Benzoat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1525–31. Columbus. Ohio State. Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Emil Diepolder, *Über Derivate des 1,2-Dimethylbenzols (II)*. Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2918; C. 1909. II. 1323. Durch Kupplung von 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol mit Phenyl diazoniumsulfat in Pyridinlsg. entsteht neben der symmetrisch substituierten Verb. etwas mehr (22%) von der vicinalen Form des 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinonphenylhydrazons. Ähnlich ist das Ergebnis, wenn man das Xylenol nur mit etwas mehr als 1 Mol. NaOH in Lsg. bringt und nach dem Eintragen der Phenyl diazoniumchloridlsg. noch NaOH zuzügt. — 3-Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-3,4-benzochinons, F. 69–70°. — Das Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinons gibt mit Na-Hydrosulfit in A. glatt 5-Amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol. — Durch 2-stdg. Kochen von Aminoxylenol mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- u. Triacetylverb. *N-Monoacetyl-5-amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol*, $C_{10}H_{13}O_3N$, entsteht aus Aminoxylenol mit Essigsäureanhydrid unter Selbsterwärmung oder in Pyridin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid; rhombische Lamellen (aus h. A., Löslichkeit ca. 1:10) oder rechteckige Täfelchen (aus k. A., Löslichkeit ca. 1:50), sintert ab 184°, F. 190,5 bis 191°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. Verflüchtigt sich bei raschem Erhitzen größtenteils unverändert; bei längerem Erhitzen auf ca. 220° destilliert unter Abspaltung von W. *Athenylaminoxylenol* über; weiß, eigentümlich riechende Nadeln (aus verd. A.), F. 93–94°.

O,N-Diacetyl-5-amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol, $C_{14}H_{15}O_5N$, aus Aminoxylenol mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid in 5 Tln. Pyridin; weiß Nadelchen oder fast farb-

lose Prismen (aus A., Löslichkeit h. ca. 1:4, k. 1:33), F. 156—157°, sublimiert bei 121° merklich. Färbt sich nicht mit FeCl_3 . Langsam l. in k. verd. NaOH unter Verseifung zur Monoacetylverb., die auch bei längerem Kochen mit W. entsteht. — *Triacetyl-5-amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, wird durch 3-stdg. Kochen von Aminoxylenol mit 5 Tln. Na-Acetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid erhalten; farblose, sechseckige, monokline Täfelchen (aus sd. A.), F. 100,5—101,5°, l. in weniger als 2 Tln. h. und ca. 10 Tln. k. A. Mit h. W. entsteht zunächst die Diacetylverb., mit k. NaOH langsam die N-Monoacetylverb. — Aus o-Aminophenol entsteht mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat *Triacetyl-o-aminophenol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$; farblose, rhombische Nadeln (aus ca. 80 Tln. PAc.), F. 78—79°; spaltet mit h. W. leicht eine Acetylgruppe ab.

4,5-Dioxy-1,2-dimethylbenzol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon mit wss. SO_2 oder Na-Hydrosulfit; farblose, monokline Prismen (durch Sublimation im Vakuum bei 125—130°), sintert bei 85°, F. 87—88°, im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temp. etwas flüchtig; ll. in W., Ä. und A., schwerer in Bzl., ferner in ca. 300 Tln. sd. PAc. Konz. H_2SO_4 löst schwach gelb, konz. KOH schwach rötlich, FeCl_3 oxydiert zum Chinon. — *1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon* entsteht durch Oxydation von 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon nur in gelben oder roten Krystallen, deren kristallographische Unters. ihre Identität ergab; daneben wurden dunkle, braunrot durchscheinende Tafeln erhalten, vermutlich das Chinhydrin. Eine farblose Form konnte nicht erhalten werden. Das Chinon färbt Guajacharzsg. blau, die Haut braun, macht Jod frei und reagiert mit Hydrazinhydrat sehr heftig; bei längerem Stehen geht es in eine amorphe, gelbbraune Substanz über, die bei 55° erweicht, F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2498—2503. 23/9. [2/8.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

P. H. Wirth, *Untersuchungen über Blausäure-Benzaldehydlösungen und über Kirschlorbeerwasser*. Es wurde die Rk. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO} + \text{HCN}$ in wss. Lsg. untersucht; insbesondere wurde der Einfluß der Konzentration und Temp. auf das bei der Rk. sich herstellende Gleichgewicht studiert, und es wurde untersucht, welchen katalytischen Einfluß H- und OH-Ionen auf den Endzustand und auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Es zeigte sich, daß unter gleichen Konzentrations- und Temperaturbedingungen dasselbe Gleichgewicht erreicht wird, gleichgültig, ob man von *Benzaldehydecyanhydrin* oder von seinen Komponenten ausgeht. Die Dissoziation des Benzaldehydecyanhydrins nahm mit steigender Verdünnung zu, ging aber mit steigender Konzentration der Lsg. wieder zurück. Bei konstanter Konzentration nahm sie mit steigender Temp. zu; das Cyanhydrin ist demnach eine exotherme Verb. Die Ggw. geringer Alkali- oder Säuremengen beeinflusst das Gleichgewicht in der Weise, daß das OH-Ion die Geschwindigkeit, mit welcher das Gleichgewicht erreicht wird, erhöht, wogegen das H-Ion sie verringert. Außerdem wird unter dem Einfluß von Alkali der Endgleichgewichtszustand in der Richtung verschoben, daß eine stärkere Spaltung des Cyanhydrins resultiert; doch bewirken selbst ziemlich hohe Alkalikonzentrationen noch keine völlige Spaltung desselben. Dagegen machen sie das System so beweglich, daß bei Änderung der Konzentration oder Temp. der neue Gleichgewichtszustand sich sofort einstellt. Starke Säurekonzentrationen bewirken andererseits, daß die Rk. einen nur noch wenig beweglichen Charakter annimmt, u. daß infolgedessen unter gegebenen Konzentrations- u. Temperaturbedingungen ein Zustand praktisch völlig fixiert wird, der unter diesen Bedingungen gar kein stabiles Gleichgewicht darstellt.

Bei der Darst. von Kirschlorbeerwasser oder Bittermandelwasser durch Dest. geht das aus dem Glucosid gebildete Benzaldehydecyanhydrin nicht als solches, sondern in gespaltenem Zustande über, und das Destillat besteht anfänglich aus

einer Lsg. von freier Blausäure und Benzaldehyd. Der für pharmazeutischen Gebrauch gewünschte Endgleichgewichtszustand stellt sich langsamer oder schneller her, je nachdem das Destillat mehr oder weniger stark saure Rk. aufweist. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 1049—59. 16/9. 1065—78. 23/9. Utrecht. Pharmaz. Lab.)

HENLE.

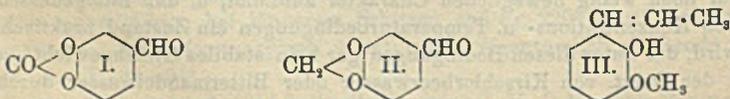
R. Ciusa, *Über die basischen Eigenschaften der Hydrazone.* (Vgl. CIUSA, PESTALOZZA, S. 673.) Gemeinsam den aromatischen Hydrazonen, Indolen u. Carbazolen ist, in äth. Lsg. beim Erhitzen mit einem Kryställchen Chloranil eine Färbung anzunehmen, und zwar in folgender Weise:

Substanz	Färbung	Substanz	Färbung
Benzalphenylhydrazon	grün	Diphenylamin	dunkelgrün
Piperonalphenylhydrazon	„	Indol	rotbraun
m-Nitrobenzalphenylhydr- azon	„	α -Methylindol	violett
Cinnamalphenylhydrazon	„	β -Methylindol	dunkelrosa
Anisalphenylhydrazon	blau	N-Methylindol	blau
Piperonalmethylphenylhydr- azon	grün	Pyrrrol	weinrot
Benzalmethylphenylhydr- azon	blau	Carbazol	rot
		Tetrahydrocarbazol	violett

Im Gegensatz zu den Hydrazonen der Aldehyde und der Ketone der Fettreihe liefern die Hydrazone der aromatischen Aldehyde gelbe bis gelbbraune, weniger beständige Salze. So geben die Chlorhydrate der Phenylhydrazone des Benzaldehyds, Anisaldehyds, Zimtaldehyds, Piperonals u. m-Nitrobenzaldehyds mit W. und noch rascher mit Na_2CO_3 , die entsprechenden Hydrazone, ohne daß dabei, wie bei den Oximen, eine isomere Umlagerung eintritt. Während also bei der Rk. zwischen Benzaldehyd u. Hydroxylamin als erstes Prod. die maleinoide Form entsteht, die dann mit HCl die fumaroide Form liefert, reagiert Benzaldehyd mit Phenylhydrazin unter B. der fumaroiden Form. Die aromatischen Aldehydphenylhydrazone geben auch mit HBr, HJ und H_2SO_4 gefärbte Salze u. bilden mit FeCl_3 dunkelgrüne Doppelsalze. Beim Durchleiten eines trockenen HCl-Gasstromes durch die sd. Toluollsg. des Benzalhydrazons entsteht ein Nd. verschiedener Chlorverbb., unter anderem anscheinend der Verb. (?) $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2$, ferner finden sich dann in der Toluollsg. noch unter anderem Dehydrobenzalphenylhydrazon und Dibenzal-diphenylhydrotetrazon von MINUNNI. Alle aromatischen Hydrazone werden mit SS_2 , besonders an der Luft oder noch besser in Ggw. von Oxydationsmitteln, mehr oder weniger grün. Eine Lsg. von Benzalphenylhydrazon in konz. H_2SO_4 wird durch geringe Mengen von HNO_3 u. Nitraten, wie Diphenylamin, grünblau. (Gazz. chim. ital. 41. I. 666—71. 30/8. [5/5.])

ROTH-Cöthen.

Hermann Pauly, *Untersuchungen über die Natur der Phenolaldehyde. I. Die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in den Phenolaldehyden.* (Gemeinsam mit Richard Frhr. v. Buttlar.) Es hat sich bei verschiedenen Arbeiten im Laufe der letzten Jahre gezeigt, daß das Carbonat des Protocatechualdehyds (I.) u. letzterer Aldehyd selbst mit metallorganischen Verbb. nur außerordentlich schlecht reagiert,



während Piperonal (II.) die betreffenden Rkk. ganz glatt eingeht. Auch andere

Phenolaldehyde reagieren sehr schlecht mit metallorganischen Verbb., während ihre neutralen Äther alle glatt reagieren. Diese Erfahrungen haben die Vff. zunächst vervollständigt und gefunden, daß *Salicylaldehyd*, *m-Methoxysalicylaldehyd* und *2,3-Dioxybenzaldehyd* recht glatt mit Magnesiumäthyljodid reagieren, daß also die *o*-Hydroxylgruppe keine Reaktionsverzögerung bei der Aldehydgruppe hervorruft.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Reaktionsverzögerung bei den Phenolaldehyden nicht nur metallorganischen Verbb. gegenüber auftritt. Die Vff. geben eine durch eigene Beobachtungen ergänzte Zusammenstellung von Fällen, in denen typische Aldehydrkk. bei Phenolaldehyden schlecht verlaufen.

Es zeigt sich, daß die Reaktionsverlangsamung nicht immer schon mit dem Eintritt des ersten Hydroxyls erscheint, meist aber deutlich mit dem des zweiten. Dabei spielt die *p*-Stellung eine hervortretende Rolle. Die Störungen bieten in jedem einzelnen Falle ein anderes Bild dar, was sich durch den Charakter der einzelnen Rkk. erklärt. Sterische Behinderung scheint durch die Hydroxylgruppen nicht verursacht zu werden, vielmehr scheint gerade die reaktionshemmende Wrkg. der Hydroxylgruppe durch Nachbarsubstituenten vermindert zu werden. Abgesehen von der Rk. mit fuchsinschweflicher S., bei der die Ionisation der Phenolwasserstoffe deutlich mitspricht, scheint die Acidität der Phenolaldehyde keinen wesentlichen Einfluß bei dem Versagen der Rkk. auszuüben. Es scheint weniger die Hydroxylgruppe als solche, als das Vorhandensein des phenolischen Sauerstoffatoms das maßgebende Moment zu sein.

Eine gewisse Ähnlichkeit bezüglich ihrer Rkk. zeigen die Phenolaldehyde mit den β -Oxymethylenketonen. Die Vff. nehmen zur Erklärung des eigenartigen Verhaltens der Phenolaldehyde an, daß in den Oxybenzaldehyden und Phenolen der Benzolkern anderer Natur ist als im Benzaldehyd und Benzol. Sie wenden sich gegen den unlängst von SMEDLEY (Journ. Chem. Soc. London 95. 231; C. 1909. I. 1325) gemachten Vers., einen prinzipiellen, strukturemischen Unterschied zwischen Ketoncarbonyl und Carboxylcarbonyl zu konstruieren. Ein Vergleich der SS. mit anderen Oxycarbonylverbb. zeigt, daß die Abnahme der Ketonfunktion u. die Zunahme der Ionisation bis zu einem gewissen Grade reziproker u. vor allem gradueller Art sind.

Die Vff. sind der Ansicht, daß eine zufriedenstellende Erklärung der genannten Erscheinungen nur durch die *Valenzelektronentheorie* von JOH. STARK möglich ist. Dies wird an der Hand zahlreicher schematischer Abbildungen ausführlich erläutert und läßt sich in kurzem Referat nicht wiedergeben.

Experimenteller Teil. A. Verhalten der Oxybenzaldehyde zu Alkohol und Chlorwasserstoff. Wenn man einen lebhaften Chlorwasserstoffstrom in eine Lsg. eines Oxybenzaldehyds in einem wasserfreien Alkohol unter Luftzutritt einleitet, treten prachtvolle Färbungen auf, die für jeden Aldehyd und auch für jeden Alkohol andere sind. Bei den Lsgg. von Protocatechualdehyd in verschiedenen Alkoholen zeigte sich z. B., daß die primären Alkohole im durchfallenden Licht rote, die sekundären Alkohole grüne u. die tertiären Alkohole gar keine Färbungen geben. Andererseits treten Färbungen nur auf, wenn gleichzeitig Hydroxyl und Carbonyl am Kern stehen, u. zwar müssen diese mindestens einmal in *o*- oder *p*-Stellung zueinander stehen. Über die Natur dieser Färbungen läßt sich bisher nichts Bestimmtes sagen.

B. Acetatisierungsversuche mittels Orthoameisensäuremethylether. *p*-Oxybenzaldehyddimethylacetal, $C_9H_{12}O_3 = C_6H_4(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$. Aus *p*-Oxybenzaldehyd und Orthoameisensäuremethylester in absol. Methylalkohol mit etwas Salzsäuregas. Krystalle aus Ä. + Lg. F. ca. 64°, sll. in A., Ä. und Bzl. Sehr zersetzlich. — *m*-Oxybenzaldehyddimethylacetal, $C_9H_{12}O_3$. Entsteht analog. Zähle Fl. Nicht unzers. destillierbar, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. Zers.

sich an feuchter Luft. — *o*-Oxybenzaldehyddimethylacetal. Entsteht analog. Öl. $Kp_{0.4}$ ca. 65°, fast ohne Zers. — *Protocatechualdehyd*, *Resorcylaldehyd*, *Gentisin-aldehyd* und *o*-*Protocatechualdehyd* liefern mit Orthoameisensäureester kein Acetal. Die Acetale der Phenolaldehyde spalten beim Erhitzen Methyalkohol ab, wobei vielleicht Chinomethanderivate entstehen.

C. Umwandlung der Phenolaldehyde in Mercaptale. Alle untersuchten Oxy- u. Dioxybenzaldehyde lieferten Mercaptale, nur beim Resorcylaldehyd konnte dies nicht sicher festgestellt werden. — *m*-Oxybenzaldehyddimethylmercaptop, $C_9H_{11}OS_2 = C_6H_4(OH) \cdot CH(SCH_3)_2$. Aus *m*-Oxybenzaldehyd und Methylmercaptop in Ä. mit HCl unter Abkühlung. Dickes Öl. — *p*-Oxybenzaldehyddimethylmercaptop, $C_9H_{11}OS_2$. Entsteht analog. Schiefwinklige Krystallplatten aus Ä. + PAe. F. 73,5°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, swl. in W. und PAe. — *Protocatechualdehyddimethylmercaptop*, $C_9H_{11}O_2S_2 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(SCH_3)_2$. Entsteht analog. Farblose Blättchen aus W. F. 108–109°, ll. in Ä. und A. — *o*-*Protocatechualdehyddi-p*-nitrobenzylmercaptop, $C_{21}H_{19}O_6N_2S_2 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Aus *o*-Protocatechualdehyd u. *p*-Nitrobenzylzinkmercaptopid in absol. A. mit HCl. Gelbliche Prismen aus Eg. F. 177°. — *Gentisin-aldehyddi-p*-nitrobenzylmercaptop, $C_{21}H_{19}O_6N_2S_2 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(SCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Entsteht analog. Grünliche Prismen aus Eg. F. 170°. — *Gentisin-aldehyddimethylmercaptop*, $C_9H_{11}O_2S_2$. Nichtdestillierbares Öl. Beim Erhitzen spalten die Mercaptale Mercaptan und etwas Sulfid ab, vielleicht unter B. von Chinomethanen.

D. Die Phenolaldehyde in DOEBNERS Naphthocinchoninsäurereaktion. *m*-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{20}H_{13}O_3N$. Aus *m*-Oxybenzaldehyd, Brenztraubensäure u. β -Naphthylamin in A. beim Erwärmen. Gelbliches Krystallpulver. F. 284,5°. — *p*-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{20}H_{13}O_3N$. Analog aus *p*-Oxybenzaldehyd. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. F. 325,5°. — *m*-Oxy-*p*-methoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{21}H_{15}O_4N$. Analog aus Isovanillin. Citronengelbes Krystallpulver. F. 295°. — *o*-Oxy-*m*-methoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{21}H_{15}O_4N$. Analog aus *o*-Vanillin. Weißes Krystallpulver. F. 251°. — *m,p*-Dioxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{20}H_{13}O_4N$. Analog aus Protocatechualdehyd. Orange gelbes, krystallinisches Pulver. F. 317,5°. Gibt nur in sodaalkal. Lsg. die Brenzcatechink. mit $FeCl_3$. — *o*-Protocatechualdehyd, *Resorcylaldehyd* und *Gentisin-aldehyd* reagieren nicht mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin.

E. Magnesiumorganische Reaktionen mit Phenolaldehyden. (Mitbearbeitet von Karl Lookemann.) *Salicylaldehyd* liefert mit Magnesiumjodäthyl zwei verschiedene Verbb., die durch fraktionierte Dest. im Vakuum getrennt werden, u. zwar eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_2$ (?), ein dickes, gelbliches Öl vom $Kp_{0.3}$ ca. 235°, u. *o*-Propenylphenol (*o*-Anol), $C_9H_{10}O = C_6H_4(OH) \cdot CH=CH \cdot CH_3$, Kp_{12} 112–113°, Kp_{753} 229–231°. Nadeln aus Lg. F. 34,3°, wl. in W., sl. in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Entfärbt Brom. Gibt mit konz. H_2SO_4 ein gelbrotes Harz. — *o*-Vanillin liefert mit Magnesiumäthyljodid 2-Oxy-3-methoxypropenylbenzol (*o*-Isoeugenol), $C_{10}H_{12}O_2$ (III.). Kp_{12} 137–140°. Nadeln aus Lg. F. 81°, ll. in Ä., A., Bzl. Riecht nach Nelken u. Anis. Blutrot l. in konz. H_2SO_4 . Nicht sehr flüchtig mit Wasserdampf. — Brom-*o*-isoeugenoldibromid, $C_{10}H_{11}O_2Br_2$. Aus *o*-Isoeugenol u. Brom in Ä. Weiße Blättchen aus PAe., ll. in A., Ä., Bzl. F. 111°. — *o*-Protocatechualdehyddimethyläther liefert mit Magnesiummethyljodid 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol, $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Farblose Fl. Kp_{15} 151 bis 152°. D.²⁰ 1,1213. — Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_4N = C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Phenylisocyanat. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 127°. — *o*-Protocatechualdehyd liefert mit Äthylmagnesiumjodid anscheinend ein polymeres *o*-Propenylbrenzcatechin, $(C_9H_{10}O_2)_n$ (?). Dunkelroter Firnis oder bräunliches Pulver. Erweicht gegen 95°. Fuchsinrot l. in konz. H_2SO_4 .

F. Die Phenolaldehyde und fuchsinschweflige Säure. Von den untersuchten Phenolaldehyden gab 4-Oxybenzaldehyd kaum erkennbare, 2,3-, 2,4- u. 3,4-Dioxybenzaldehyd keine Färbung. (LIEBIGS Ann. 383. 230—238. 18/8. [24/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hermann Pauly, *Untersuchungen über die Natur der Phenolaldehyde. II. Über die Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen in den Phenolaldehyden.* (Gemeinsam mit Konrad Schübel und Karl Lockemann.) Diese Arbeit weist nach, daß durch den Eintritt einer Aldehydgruppe in den Kern eines Phenols, dessen Säurenatur erhöht wird, d. h. die Ionisation des Phenolwasserstoffatoms gesteigert wird. Es ergab sich, daß alle bisher bekannten Dioxybenzaldehyde sich im alkoh. wss. Lsg. gegen Phenolphthalein einbasisch titrieren. Die Acidifizierung kann sich nach den bisherigen Erfahrungen auf jeden Ort des Benzolkernes erstrecken, nur ist sie in der m-Stellung wesentlich schwächer, als in o- und p-Stellung. Die Acidifizierung erstreckt sich nur auf ein Hydroxyl. Diese Resultate bestätigten die gemachten Leitfähigkeitsbest. Die m-Natriumverb. des Protocatechualdehyd-p-methyläthers ist in Methylalkohol so stark dissoziiert, daß sie mit Chlorkohlensäuremethylester keine Spur eines Umsetzungsprod. liefert, während die p-Natriumverb. des Protocatechualdehyd-m-methyläthers in Methylalkohol das entsprechende Verkettungsprod. in guter Ausbeute liefert. Bei der direkten Methylierung des Protocatechualdehyds war das Verhältnis von Iovanillin zu Vanillin in einem dissoziierenden Lösungsmittel (Alkohol) ca. 9:1, in einem indifferenten Lösungsmittel 1:1.

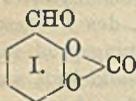
Die Acidifizierung des Phenolhydroxyls durch die Aldehydgruppe zeigt sich auch darin, das Protocatechualdehydcarbonat etwa 75 mal schneller CO_2 abspaltet als Brenzcatechincarbonat. Es zeigt sich ferner, daß bei der Aufspaltung des o- u. p-Protocatechualdehydcyclocarbonats mit Methylalkohol die Ringöffnung nicht in der m-Stellung, sondern ausschließlich in o- und p-Stellung stattfindet. Die Mercaptane spalten den Ring der Cyclocarbonate nicht auf, sondern besitzen ausschließlich Affinität zur Aldehydgruppe. Amine mit verfügbarem Wasserstoff scheinen das Cyclocarbonat ebenso aufzuspalten wie Alkohole. Außerdem reagiert das Amin noch mit der Aldehydgruppe. Hydrazine greifen zuerst an der Aldehyd- und dann erst an der Estergruppe an. Gegen tertiäre Basen und gegen Essigsäureanhydrid sind die Cyclocarbonate sehr widerstandsfähig.

Während alle Mono- und Dioxybenzole farblose Alkali- und Erdalkalisalze bilden, zeigen die Salze der Aldehydphenole häufig ausgesprochene Färbung. (Auch Hydrochinon und Brenzcatechin bilden entgegen dem Befund von EULER u. BOLIN farblose Salze.) Gegen die Annahme von HANTZSCH, daß die farbigen Salze der Phenolaldehyde chinoid konstituiert sind, spricht die Tatsache, daß die Färbung durch Reduktionsmittel nicht zum Verschwinden gebracht wird. Die B. farbiger Salze ist bei den Phenolaldehyden an bestimmte relative Stellungen der Phenolgruppen zum Aldehydrest und zueinander geknüpft. Die stärkste Vertiefung findet bei den Oxybenzaldehyden statt, wenn die Aldehydgruppe in o-Stellung zu einem Phenolhydroxyl steht. Stärkste Farbabnahme ist bei p-Stellung zu konstatieren.

Experimenteller Teil. Brenzcatechin, $K. = 3,5 \times 10^{-10}$, p-Oxybenzaldehyd, $K. = 2,2 \times 10^{-8}$, m-Oxybenzaldehyd, $K. = 1,0 \times 10^{-8}$, Protocatechualdehyd, $K. = 2,8 \times 10^{-8}$. Für Brenzcatechincarbonat und Protocatechualdehydcarbonat wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten bestimmt. Dieselbe war für letzteres etwa 75 mal so groß als für ersteres. Die Dissoziationskonstanten für die verschiedenen Oxybenzaldehyde und Dioxybenzaldehyde wurden auch durch Titration bestimmt.

o-Protocatechualdehyd (2,3-Dioxybenzaldehyd), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CHO})(\text{OH})_2$. Aus o-Vanillin in Eg. mit der theoretischen Menge 48% ig. Bromwasserstoffsäure. Krystallbenzolhaltige Krystalle aus Bzl. $\text{Kp.}_{754} 235^\circ$, $\text{Kp.}_{10} 119-120^\circ$, zwl. in W.,

ll. in Eg. — *Anil*, $C_6H_5O_2N = C_6H_5(CH:NC_6H_5)(OH)_2^{2,3}$. Scharlachrote Nadelchen mit bläulichem Reflex aus A., F. 135°. Gelborange l. in Alkalien, kanariengelb in HCl. — β -*Naphthylaminverb.*, $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5(CH:NC_{10}H_7)(OH)_2^{2,3}$. Blaurote Nadeln aus A., F. 164°. — *Benzidinverb.*, $C_{26}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5(OH)_2]^{2,3}(CH:N \cdot C_6H_4-)^1$. Carminfarbiges Pulver ohne F. Fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5(CH:N \cdot NHC_6H_5)(OH)_2^{2,3}$. Kaum gelbliche Nadelchen aus 50%ig. A., F. 167° (nicht 176° wie früher angegeben). — *Semicarbazon*, $C_6H_5O_3N_3 = C_6H_5(CH:N \cdot NHCONH_2)(OH)_2^{2,3}$. Schwerlösliche, weiße Blättchen, F. 226° unter Zers. — *Bisulfitverb.* Weiße Blättchen. — Ba-Salz des *o*-Protocatechualdehyds, $C_7H_5O_5Ba + 2H_2O$. Orangefarbige Fällung aus A. — *o*-Protocatechualdehyd-3-methyläther-2-kohlensäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_5 = C_6H_5(CHO)^1(OCOCH_3)^2(OCH_3)^3$. Aus dem K-Salz des *o*-Vanillins mit Chlorkohlensäuremethylester in Bzl. Kp.₁₂ 170–176°. Farblose, sechsseitige Tafeln aus Lg. + Bzl., F. 60°. — *o*-Protocatechualdehyddimethyläther, $C_8H_{10}O_3 = C_6H_5(CHO)^1(OCH_3)_2^{2,3}$. Aus dem Na-Salz des *o*-Vanillins in Bzl. mit Dimethylsulfat. Farblose Krystalle aus Lg., F. 54°, Kp.₇₄₅ 256°, Kp.₁₃ 137°. — *o*-Protocatechualdehydcyclocarbonat $C_8H_4O_4$ (I).



Aus dem Bariumsalz des *o*-Protocatechualdehyds mit Phosgen in Toluol. Farblose Nadeln, F. 105°, Kp.₁₆ 164°, zwl. in k. Bzl., Ä. und W. Gibt mit $FeCl_3$ eine braungelbe Färbung. — *o*-Protocatechualdehyd-*m*-kohlensäuremethylester, $C_8H_8O_5 = C_6H_5(CHO)^1(OH)^2(OCO_2CH_3)^3$. Aus vorstehendem Ester beim Kochen mit Methylalkohol. Blätter aus Methylalkohol, F. 115°. $FeCl_3$ gibt tiefviolettrote Färbung. Intensiv gelb l. in Soda. Entsteht auch aus dem Mononatriumsalz des *o*-Protocatechualdehyds mit Chlorkohlensäuremethylester in Bzl. Das freie Hydroxyl läßt sich anscheinend infolge sterischer Hinderung, nicht methylieren. — Cu-Salz, $(C_6H_7O_5)_2Cu$. Olivgelbe Blättchen aus W. + Methylalkohol. — *Anil*, $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5(CH:NC_6H_5)(OH)^2(OCO_2CH_3)^3$. Eigelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 72°, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A.

p-Protocatechualdehyd, $C_6H_5(CHO)^1(OH)_2^{2,4}$. Neutrales Bariumsalz, $C_7H_5O_5Ba$. Eigelbe Schuppen. Verliert bei 160° unter Orangefärbung 1 Mol. W. und bei 170° noch ein Mol. W. — Saures Bariumsalz, $(C_7H_5O_5)_2Ba + 3H_2O$. Schwach grüngelbliche Nadeln. Der Aldehyd liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Bzl. etwa gleichviel *p*- und *m*-Vanillin, mit Methyljodid und KOH in A. überwiegend *m*-Vanillin. — *p*-Vanillinkohlensäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_5 = C_6H_5(CHO)^1(OCH_3)^2(OCO_2CH_3)^3$. Aus Vanillin, Chlorkohlensäuremethylester u. KOH in Holzgeist beim Kochen. Farblose Krystalle aus 50%ig. Methylalkohol, F. 91,5°, ll. in Bzl., wl. in W. — *m*-Vanillinkohlensäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_5 = C_6H_5(CHO)^1(OCH_3)^2(OCO_2CH_3)^3$. Aus Natriumisovanillin und Chlorkohlensäuremethylester in Bzl. Spieße aus W., F. 121°, zwl. in k. A., Ä., Bzl. — *Phenylhydrazon des p*-Protocatechualdehydcyclocarbonats, $C_{14}H_{10}O_3N_2 = CO_3 : C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Lichtgelbe Kryställchen aus Eg., F. 177°. Spaltet beim Erwärmen mit $W \cdot CO_2$ ab. — *Carbophenylhydrazid-hydrazon des p*-Protocatechualdehyds, $C_{26}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5(CH:N \cdot NHC_6H_5)(OH)(OCONH \cdot NHC_6H_5)$. Aus *p*-Protocatechualdehydcyclocarbonat u. Phenylhydrazin in Eg. Weiße Blättchen aus viel Eg., F. 186°. — *Semicarbazon des p*-Protocatechualdehydcyclocarbonats, $CO_3 : C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weiße Blättchen, wl. in den meisten Lösungsmitteln, F. 220° unter Zers. — *Methylmercaptop des p*-Protocatechualdehydcyclocarbonats, $C_{10}H_{10}O_3S_2 = CO_3 : C_6H_5 \cdot CH(SCH_3)_2$. Monokline, tafelförmige Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 56,5°, Kp.₁₅ 223°, ll. in Bzl. und Ä., zwl. in A. — *Diacetat des p*-Protocatechualdehydcyclocarbonats, $CO_3 : C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot CH_3)_2$. Aus dem Cyclocarbonat und Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 . Krystalle aus Lg., F. 85°. — *p*-Protocatechualdehyd-*m*-kohlensäuremethylester, $C_8H_8O_5$. Aus *p*-Protocatechualdehydcyclocarbonat beim Kochen mit Methylalkohol, F. 96°. $FeCl_3$ gibt Violett färbung,

ll. in A. und Ä., l. in 125 Tln. W. von 15°. Liefert bei der Dest. im Vakuum das Cyclocarbonat zurück und bei der Methylierung *Isovanillin*kohlensäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_6$. Nadeln aus 50% ig. Methylalkohol, F. 121°. — *p*-Protocatechualdehyd-*m*-carbopiperidid, $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_3(CHO)(OH)(OCONC_5H_{10})^2$. Aus *p*-Protocatechualdehydcyclocarbonat und Piperidin. Nadeln aus A., F. 123°, zll. in A. u. Ä., zwl. in W. — *Phenylhydrazon* des Carbopiperids, $C_{19}H_{21}O_3N_2 = C_6H_3(CH:N \cdot NHC_6H_5)^1(OH)(CONC_5H_{10})^2$. Blättchen aus Eg., F. 159°.

Salicylaldehydpiperyl, $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_4(OH)^2CH:(NC_5H_{10})_2$. Aus Salicylaldehyd und Piperidin. Farblose Tafeln aus Aceton, F. 87—88°. Färbt sich an der Luft leicht rötlich. Zersetzlich. — *Gentisinaldehydsemicarbazon*, $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_3(CH:NNHCONH_2)(OH)_2^3$. — Farblose Krystalle, F. 249°. Bei der Methylierung von *Salicylaldehyd* mit Methyljodid und reinem Silberoxyd konnte nur der gewöhnliche Methyläther erhalten werden, doch deutet eine orangefelbe Färbung auch B. eines *aci*-Äthers an. (LIEBIGS Ann. 383. 288—337. 18/8. [24/6.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

John Hughes Muller, Die Einwirkung von Salicylsäure auf Metallsäuren.

Läßt man einen Überschuß von Salicylsäure langsam auf eine Lsg. von Natriumniobat einwirken, so erhält man einen gelatinösen, gelben Nd. Durch Kochen des Nd. mit W. erhält man einen gut filtrierbaren Nd. Die Best. des Nb ist quantitativ. Auf die gleiche Weise läßt sich eine Lsg. von Alkalitalantalat ausfällen. Warme Lsgg. von $NH_4 \cdot OH$ und KOH zersetzen die gebildeten Ndd. Dieselben sind unl. in Ä., Methylalkohol, Äthylacetat, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, CS_2 und P.Ae. Die Ggw. von Alkalifluorid verhindert die Ausfällung. Orthotitansäure gibt in Salicylsäurelsg. bei Ggw. von Fluoriden eine fast farblose Lsg., in Abwesenheit eine stark gelb gefärbte ZrO_2 u. ThO_2 lösen sich nur schwierig in Salicylsäurelsg. Nach dem Erhitzen sind die Oxyde praktisch unl. Gewogene Mengen von Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 und ThO_2 werden gemischt und mit (5 g) K_2CO_3 geschmolzen. Die Schmelze wird in 350—400 cem W. von 60° gelöst und mit 14—15 g Salicylsäure versetzt. Die Lsg. wird dann 3—4 Stdn. gekocht und schnell vom Nd. abfiltriert. Die konz. Filtrate werden mit $NH_4 \cdot OH$ versetzt und das Titan als Oxyd bestimmt. Die Weiterverarbeitung geschieht wie gewöhnlich. Vf. hat eine colorimetrische Best. für Titan ausgearbeitet. TiO_2 wird mit K_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze in W. gelöst und mit einem Überschuß von Salicylsäure versetzt. Folgende Farb-
abstufungen sind bemerkbar:

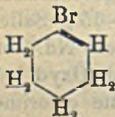
g TiO_2 pro 100 cem	0,1	0,01	0,005	0,0025	0,0010
Farbe der Lsg. . .	orangerot	orange	tiefgelb	hellgelb	gelb
g TiO_2 pro 100 cem	0,0005	0,00025	0,0001	0,00005	
Farbe der Lsg. . .	lichtgelb	schwefelgelb	bläugelb	schwachgelb.	

HF oder Fluoride verändern die Farbe, Spuren von Eisen erzeugen Purpurfarbe, ZrO_2 ändert die Farbe in Braun. Ta_2O_5 verstärkt die Farbe etwas. Alkalimolybdat gibt ähnliche Gelbfärbungen. ThO_2 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 u. Y_2O_3 ändern die Farbe nicht. Geringe Mengen von Neodym-, Praseodym-, Erbium- u. Terbiumoxyden geben mit Salicylsäure keine Färbung, erst größere Mengen geben Gelbfärbung. Eine Reihe colorimetrischer Bestst. von TiO_2 bei Ggw. von Nb_2O_5 oder Ta_2O_5 sind ausgeführt worden, die aber keine allzu gute Brauchbarkeit der Methode ergeben haben.

Wolframsaures Na und molybdänsaures Na geben mit Salicylsäure in etwa 20-facher Verdünnung keinen Nd., erst in sehr konzentrierten Lsgg. bildet sich ein Nd. Mit $NH_4 \cdot OH$ erhält man ebenfalls keinen Nd., u. es ist somit eine Trennung

von Titan möglich. Ebenso lassen sich mit Salicylsäure Nb_2O_5 und Ta_2O_5 von Molybdän und Wolfram trennen. Molybdänoxid in großer Menge hindert die Ausfällung von Nb_2O_5 mit Salicylsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1506—10. Sept. [22/7.] Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

N. Zelinsky und A. Gorski, *Neues über $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol*. Gegen die Konstitution des von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2479; C. 1908. II. 500) beschriebenen $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzols sind von BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3718; C. 1908. II. 1917) auf Grund des optischen Verhaltens Bedenken geäußert worden, welche die Vf. für nicht berechtigt erklären. HARRIES und v. SPLAWANEYMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 693; C. 1909. I. 1159) haben die Einheitlichkeit des von den Vf. erhaltenen KW-stoffs bezweifelt. Wie die Vf. gefunden haben, sind bei der Rk. zwischen 1,2-Dibromcyclohexan u. Chinolin die verhältnismäßigen Mengen Dibromid u. Chinolin, sowie die Reaktionsbedingungen von Einfluß auf die Natur des Endprod. Am vorteilhaftesten werden 3—4 Tle. Chinolin mit 1 Tl. Dibromid umgesetzt. Bei Verwendung größerer Mengen Chinolin entsteht außer Cyclohexadien ein ungesättigtes Monobromid (bis zu 15—20% der Theorie). — Die Frage, inwieweit Beimischungen die optische Exaltation einer Verb. verdunkeln können, haben die Vf. an Gemischen von 1,3-Dimethylcyclohexadien(1,3) u. 1,3-Dimethylcyclohexen geprüft. Die Exaltation der erstgenannten Verb. läßt sich durch Zusatz der zweiten, sogar in einer Menge von beinahe 50%, nicht soweit herabmindern, daß sie verschwindet. Hiernach müßte das Cyclohexadien(1,3), wenn es eine Exaltation besäße, diese auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Cyclohexen hervortreten lassen. Es ist somit als bewiesen anzusehen, daß das Cyclohexadien(1,3) keine Exaltation zeigt. — Die Reinheit der von den Vf. beschriebenen Cyclohexadiene ergibt sich auch aus der Unters. ihrer Absorptionsspektren für ultraviolettes Licht. *Cyclohexadien(1,3)* u. *Cyclohexadien(1,4)*



geben beide die gleiche, von der des Cyclohexens scharf verschiedene Absorption (vgl. Tafel im Original). — *1-Bromcyclohexen(1)* (s. nebenst. Formel). B. s. o. Kp. 164—166°; Kp.₃₃ 69°. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Adipinsäure. — *Tribromid*, $C_6H_9Br_3$. Aus Bromcyclohexen(1) und Br in Chlf. Kp.₁₈ 138—140°. — *Hydrobromid* von

CROSSLEY (Journ. Chem. Soc. London 85. 1422; C. 1904. II. 1736). Aus Cyclohexadien(1,3) mittels einer 40%ig. Lsg. von HBr in Eg. Kp.₃₀ 80—80,5°. — *Tribromid*, $C_6H_9Br_3$. Kp.₁₃ 150°. — Das Hydrobromid gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine zweibasische *Oxysäure*, $C_6H_{10}O_5$. Krystalle aus Chlf. und Lg., F. 93 bis 94°; Kp.₂₀ 240° unter geringer Zers.; spaltet beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 kein W. ab. — $Ag_2 \cdot C_6H_9O_5$. — Die Ergebnisse der Oxydation lassen sich nicht mit der Hydrobromidformel von CROSSLEY in Einklang bringen. Diesem dürfte eine andere Konstitution zukommen, als von dem genannten Autor angenommen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2312—16. 23/9. [6/7.] Moskau. Lab. f. organ. u. anal. Chem. d. Univ.)

SCHMIDT.

N. Zelinsky, *Über die katalytische Umwandlung von 1-Methylcyclopentanon (β) in Methylcyclopentan*. Wie SKITA und RITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 671; C. 1911. I. 1208) gezeigt haben, gibt die Reduktion von Phenol, Cyclohexanon etc. nach SABATIER in Ggw. von Ni unter anderen Hydrogenisations- und Dehydrogenisationsprodd. auch die entsprechenden gesättigten KW-stoffe, allerdings nur in geringerer Menge. Nach den Erfahrungen des Vf. unterliegt der Hexamethylenring im allgemeinen bei der Reduktionskatalyse leicht der Dehydratation. Es scheint der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von einer bestimmten cyclischen Konsti-

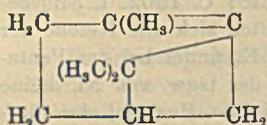
tution der reagierenden Verb. abhängig zu sein. — 1-Methylcyclopentanon (3) gibt, bei 150—160° über Ni geleitet, neben unverändertem Keton den entsprechenden A., Methylpentamethylen und W. Wird die Temp. auf 250° gesteigert, so bildet sich hauptsächlich das von dem Vf. (LIEBIGS Ann. 319. 318; C. 1902. I. 349) beschriebene *Methylpentamethylen*. — Wie es scheint, verhalten sich alle Ketone der Cyclopentanreihe bei der katalytischen Reduktion gleich. Es findet bei den Pentamethylenkohlenwasserstoffen, trotz der hohen Temp. und der Ggw. von Ni, keine Dehydrogenisation statt; es scheint dies ein charakteristisches Merkmal der fünfgliederigen Ringsysteme zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2781—82. 23/9. [7/8.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky, *Über die katalytische Reduktion im Vakuum*. Hochsiedende Verb. lassen sich nach dem SABATIERSchen Verf. in Ggw. von Ni im Vakuum reduzieren, u. zwar bei einer Temp. des Katalysators (bis 250°), bei der Nickel auf die Verb. weder zerstörend, noch dehydrogenisierend einwirkt. — Leitet man Wasserstoff durch 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (Kp.₁₂ 88—90°), das auf 150° erhitzt wird, und setzt das Gemisch bei 200° unter 75—80 mm Druck der Einw. von Ni aus, so erhält man *1,3-Dimethylcyclohexanon(5)*, C₈H₁₆O; Kp.₁₇ 87—88°. — Die in analoger Weise ausgeführte Reduktion des Isophorons gibt bei 70—75 mm Druck u. 180° (Temp. des Nickels) als Hauptprod. *Dihydroisophoron*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2779—80. 23/9. [7/8.] Moskau. Lab. für organ. u. analyt. Chemie der Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und N. Glinka, *Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse*. Bei der katalytischen Reduktion des Tetrahydroterephthalsäureesters in Ggw. von Palladiumschwarz geht neben dem Reduktionsprozeß eine Oxydationsrk. her, indem neben Hexahydroterephthalsäureester der Terephthalsäureester entsteht. Die Ausbeute an letzterem ist ca. 2—3-mal geringer als an ersterem. — Da der Tetrahydroterephthalsäureester in Ä. durch Palladiumschwarz nicht angegriffen wird, so kann seine Oxydation zu Terephthalsäureester nicht auf die Anwesenheit von Oxyden im Palladiumschwarz zurückgeführt werden. — Der Reaktionsmechanismus kann in der Weise erklärt werden, daß der Palladiumwasserstoff den Tetrahydroester zum Hexahydroester reduziert, den verlorenen Wasserstoff aber nicht auf Kosten des zugeführten Wasserstoffes, sondern auf Kosten des chemisch gebundenen Wasserstoffes des Tetrahydroesters ersetzt.

A¹-Tetrahydroterephthalsäuredimethylester (BAEYER, LIEBIGS Ann. 245. 159; C. 88. 831). Kp.₉ 147°. — Ein sehr aktives *Palladiumschwarz* erhält man, wenn man Palladiumammoniumchlorürlsg. mit Ameisensäure mischt und der Lsg. unter Erwärmen 20%ig. KOH zusetzt. Das so erhaltene schwarze Pulver zerlegt schon bei Zimmertemp. Ameisensäure unter B. von CO₂ und H. — Leitet man in eine absol.-äth. Lsg. von Tetrahydroterephthalsäuredimethylester in Ggw. von Palladiumschwarz Wasserstoff ein, so scheidet sich nach mäßigem Einengen der Lsg. der *Terephthalsäuredimethylester* (F. 141—142°) aus. Das Filtrat dieses Esters gibt nach geeigneter Behandlung den *cis-Hexahydroterephthalsäuredimethylester*. Kp.₁₀ 132,5°; D.₄²⁰ 1,1112; n._D²⁰ = 1,4584; erstarrt im Kältegemisch zu einer krystallinischen M., die sich bei Zimmertemp. verflüssigt. — *Cis-Hexahydroterephthalsäure*. Krystalle aus W., F. 168—169°. — Durch aktives, nach LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 289; C. 90. I. 577) bereitetes Platinschwarz läßt sich der Tetrahydroterephthalsäureester nicht reduzieren. Mit Platinschwarz, welches durch Reduktion von Platinammoniumchlorid (Ameisensäure und Alkali) dargestellt wird, verläuft die Rk. wie beim Palladiumschwarz, jedoch bedeutend langsamer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2305—11. 23/9. [6/7.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

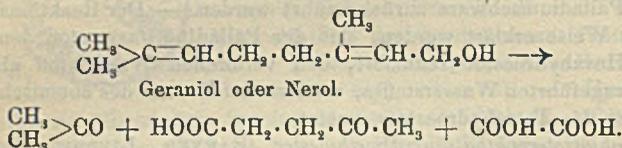
N. Zelinsky, *Über die katalytische Isomerisation des α -Pinen*. Linksdrehendes α -Pinen (aus französischem Terpentinöl) gibt bei der Einw. von Palladiumschwarz, das aus Palladiumchlorür mittels Ameisensäure und KOH gewonnen und nach der



Überschichtung mit Ä. mit H gesättigt wird, in Ggw. von H einen mit Pinen isomeren KW-stoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, das *Isopinen* (s. Formel); Kp. 158,5–159,5°; $D_4^{20} = 0,8573$, $n_D^{20} = 1,4641$. — Reduziert man dasselbe α -Pinen mittels Palladiumschwarz, das aus Palladiumammoniumchlorür mittels Ameisensäure u. KOH dargestellt wird, in Ggw. von H unter ganz schwachem Druck, so erhält man das von SABATIER und SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1333; C. 1901. II. 202) beschriebene *Hydropinen*; Kp.₇₄₈ 167,5–168°; $D_4^{20} = 0,8567$; $n_D^{20} = 1,4605$; $[\alpha]_D = -19,84^\circ$. — Bei der Hydrogenisation des linksdrehenden Pinen nach der Methode von SABATIER entstehen zwei isomere KW-stoffe, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (Hydropinene), die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. — *Hochsiedender KW-stoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Kp. 168 bis 168,5° (korr.), $D_4^{20} = 0,8542$; $n_D^{20} = 1,4601$; $[\alpha]_D = -13,3^\circ$. — *Niedrigsiedender KW-stoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Kp.₇₆₀ 163,5–165°; $D_4^{20} = 0,8512$; $n_D^{20} = 1,4580$; $[\alpha]_D = -9,58^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2782–84. 23/9. [7/8.] Moskau. Lab. f. anorg. Chem. d. Univ.)

SCHMIDT.

A. Blumann und O. Zeitschel, *Über den Abbau des Nerols und seine Konstitution*. Vf. fanden die früher (vgl. ZEITSCHSEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1780; C. 1906. II. 51) vertretene Ansicht, daß *Geraniol* und *Nerol* sich nur durch verschiedene räumliche Lagerung im Sinne geometrischer Isomerie bezüglich der der Hydroxylgruppe benachbarten Doppelbindung unterscheiden, bestätigt. Das stabilere Geraniol entspricht dem Citral a (Geranial), das labilere Nerol dem Citral b (Neral). Der Beweis dafür wurde durch Oxydation nach TIEMANN, SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2130; C. 95. II. 781) geliefert, wobei die gleichen Abbauprod. in gleichen Mengenverhältnissen erhalten wurden:



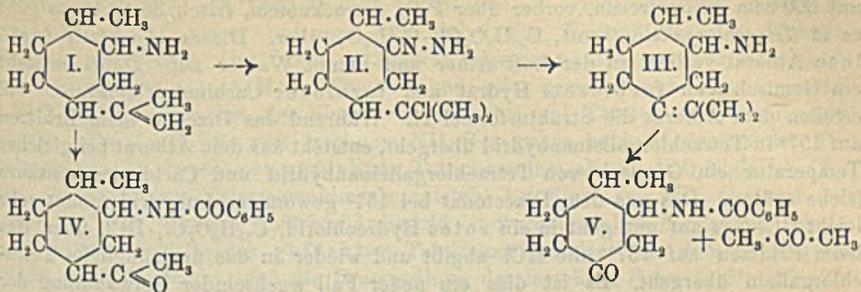
Das aus dem ätherischen Öl von *Helicbrysum augustifolium* dargestellte *Nerol* (vgl. DRP. 209 383; C. 1909. I. 1785), Kp. 225–226°; $D_{15} = 0,8815$; optisch-inaktiv, Tetrabromid, F. 118–119°; Diphenylurethan, F. 52–53°, verhielt sich bei der Oxydation mit KMnO_4 genau wie *Geraniol*, Kp. 230°, $D_{15} = 0,8824$, optisch-inaktiv. Tetrabromid, F. 70–71°; Diphenylurethan, F. 82°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2590–93. 23/9. [12/8.] Hamburg-Billwärder. Lab. d. Firma ANTON DEPPE SÖHNE.)

ALEFELD.

George Francis Morrell, *Über Dihydroterpenylamin*. *Dihydrocarvylamin* (I.) liefert beim Behandeln mit HCl *Chlortetrahydrocarvylamin* (II.). Diese gesättigte chlorhaltige Base spaltet leicht wieder HCl ab, wobei ein ungesättigtes optisch-inaktives Amin entsteht, das ein Gemisch von α - u. β -*Dihydroterpenylamin* (III.) darstellt. Durch die Oxydation der Benzoylverb. mit Ozon wurde der Beweis dafür erbracht. Die Benzoylverb. des Dihydrocarvylamins liefert dabei *1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetylcyclohexan* (IV.), während die Benzoylverb. des Dihydroterpenylamins *Aceton* und *Benzoylaminomethylecyclohexanon* (V.) gibt.

Experimenteller Teil. *Chlortetrahydrocarvylamin* wird erhalten, wenn man

Dihydrocarvylamin in Ä. gelöst mit HCl-Gas behandelt. Dabei entsteht zunächst das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_{10}NCl \cdot HCl$, weiße Nadeln, F. 205°, das, im Vakuum getrocknet, l. HCl abspaltet und II. ist in den meisten Lösungsmitteln (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 275. 123; C. 93. I. 1020). Aus einer wss. Lsg. des Salzes wird durch



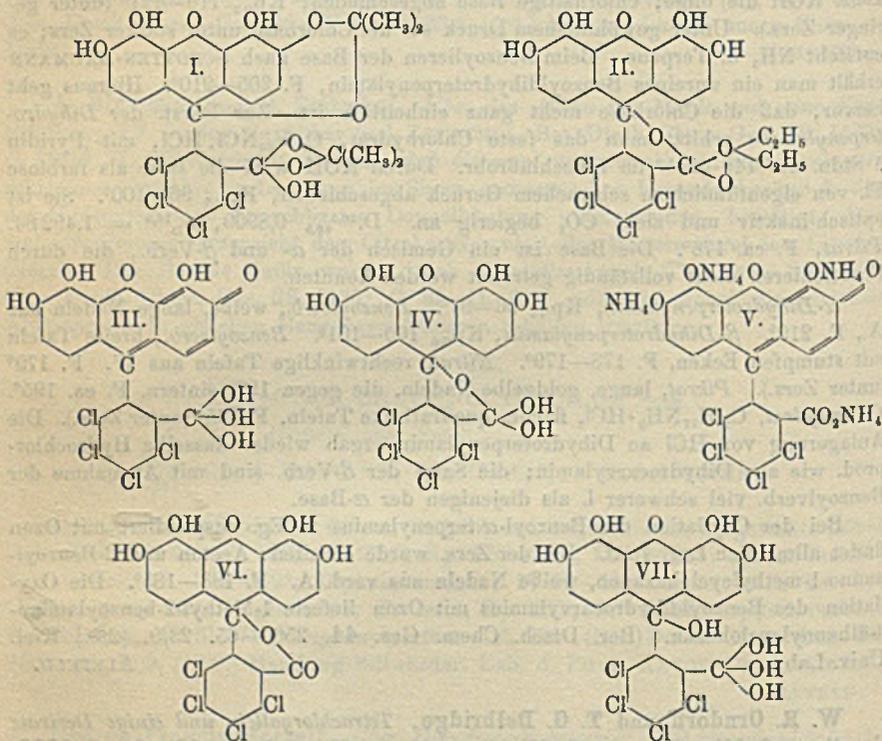
konz. KOH die ölige, chlorhaltige Base abgeschieden, Kp.₁₃ 119—121° (unter geringer Zers.). Unter gewöhnlichem Druck sd. die Chlorbase unter starker Zers; es entsteht NH₃ u. Terpene. Beim Benzoylieren der Base nach SCHOTEN-BAUMANN erhält man ein unreines Benzoyldihydroterpenylamin, F. 205—210°. Hieraus geht hervor, daß die Chlorbase nicht ganz einheitlich ist. Zur Darst. der *Dihydroterpenylamine* erhitzt man das feste Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}NCl \cdot HCl$, mit Pyridin 4 Stdn. auf 140—145° im Einschlußrohr. Durch KOH wird die Base als farblose Fl. von eigentümlichem schwachem Geruch abgeschieden, Kp.₁₀ 96—100°. Sie ist optisch-inaktiv und zieht CO₂ begierig an. $D_{16.5}^{16.5}$ 0,8909, $n_D^{16.5} = 1,49284$. *Pikrat*, F. ca. 176°. Die Base ist ein Gemisch der α - und β -Verb., die durch Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden konnten.

α -*Dihydroterpenylamin*, Kp.₁₅ 96—97°. *Benzoylverb.*, weiße, lange Nadeln aus A., F. 219°. β -*Dihydroterpenylamin*, Kp.₁₆ 100—101°. *Benzoylverb.*, breite Tafeln mit stumpfen Ecken, F. 178—179°. *Nitrat*, rechtwinklige Tafeln aus W. F. 179° (unter Zers.). *Pikrat*, lange, goldgelbe Nadeln, die gegen 192° sintern, F. ca. 195°. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$, flache, quadratische Tafeln, F. 235° (unter Zers.). Die Anlagerung von HCl an Dihydroterpenylamin ergab wieder dasselbe Hydrochlorprod. wie aus Dihydrocarvylamin; die Salze der β -Verb. sind mit Ausnahme der Benzoylverb. viel schwerer l. als diejenigen der α -Base.

Bei der Oxydation des Benzoyl- α -terpenylamins in Eg. suspendiert mit Ozon findet allmählich Lsg. statt. Bei der Zers. wurde erhalten: Aceton und 2-Benzoylamino-1-methylcyclohexanon, weiße Nadeln aus verd. A. F. 183—185°. Die Oxydation des Benzoyldihydrocarvylamins mit Ozon lieferte 1-Methyl-2-benzoylamino-4-äthanoylcyclohexan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2560—65. 23/9. [2/8.] Kiel. Univ.-Lab.) ALEFELD.

W. R. Orndorff und T. G. Delbridge, *Tetrachlorgallein und einige Derivate desselben*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung: Amer. Chem. Journ. 42. 183; C. 1909. II. 2161.) *Tetrachlorgallein* ist, wie früher (l. c.) mitgeteilt wurde, in Aceton vollkommen l. Bei Verss., Aceton zur Reinigung des Prod. zu benutzen, zeigte sich, daß sich Tetrachlorgallein mit Aceton unter B. von *Tetrachlorgalleindiacetat*, $C_{20}H_{20}O_4Cl_4 \cdot 2C_3H_6O$, vereinigt. Man erhält die Verb., wenn man rohes, zuerst mit verd. HCl u. dann mit W. ausgewaschenes, bei Lufttemperatur getrocknetes Tetrachlorgallein dreimal aus frisch dest., trockenem Aceton umkrystallisiert. Das farblose, gut krystallisierte Prod. spaltet beim Stehen im Vakuumexsiccator über P₂O₅ Aceton ab und färbt sich dabei. Die Farbe ist am tiefsten rot, wenn ein

Mol. Aceton abgespalten ist. An der Luft gibt das Diacetonat gleichfalls Aceton ab u. nimmt unter Rotfärbung Wasser auf. Dabei entsteht das gefärbte Hydrat. Aus diesem Verhalten schließen Vf., daß das Diacetonat der Formel I. entsprechend konstituiert ist. Schüttelt man 20 g des reinen Diacetonats 2 Minuten lang kräftig mit 300 ccm wasserfreiem, vorher über P_2O_5 getrocknetem, frisch dest. Ä., so geht es in *Tetrachlorgalleinätherat*, $C_{20}H_8O_7Cl_4 \cdot C_4H_{10}O$, über. Dieses gleichfalls farblose Ätherat verliert an der Luft Äther und nimmt Wasser auf. Dabei entsteht ein Gemisch von farblosem Hydrat und farblosere Carbinolcarbonsäure. Vf. erteilt dem Ätherat die Strukturformel II. Während das Diacetonat beim Erhitzen auf 157° in *Tetrachlorgalleinanhydrid* übergeht, entsteht aus dem Ätherat bei gleicher Temperatur ein Gemisch von *Tetrachlorgalleinanhydrid* und Carbinolcarbonsäure (siehe später). Das aus dem Diacetonat bei 157° gewonnene Anhydrid nimmt sehr leicht HCl-Gas auf und geht in ein rotes Hydrochlorid, $C_{20}H_8O_7Cl_4 \cdot HCl$, über, das beim Erhitzen auf 157° alle HCl abgibt und wieder in das ursprüngliche *Tetrachlorgallein* übergeht. Es ist dies ein neuer Fall wechselnder Umwandlung der lactoiden Form in die chinoide in festen Körpern (vgl. die frühere Mitteilung, l. c.).



In der früheren Mitteilung (l. c.) ist ein gefärbtes *Tetrachlorgalleinhydrat* beschrieben worden. Diesem gefärbten Hydrat, das bei der Zers. des reinen Natriumsalzes mit HCl entsteht, wurde die chinoide Formel III. zuerteilt. Dasselbe rote Hydrat kann aus dem blauen Tetranatriumsalz des *Tetrachlorgalleins* erhalten werden. Es ist unl. in Chlf., Bzl. oder Ä., löst sich aber leicht in trockenem Aceton unter B. einer praktisch farblosen Lsg. Diese Lsg. wird durch Bzl. oder Ä. nicht gefällt, dagegen scheidet sich beim Stehen der mit Chlf. versetzten Lsg. ein farbloses *Tetrachlorgalleinhydrat*, $C_{20}H_8O_7Cl_4 \cdot H_2O$ (IV.), aus. Dieses farblose

Hydrat scheidet sich auch aus einer mit 20 ccm W. versetzten Lsg. von 16 g reinem, lufttrocknem, rotem Hydrat in 250 ccm frisch dest. Aceton beim Stehen aus. Es bildet lange, silberweiße Nadeln, die, wie die kleinen Platten des roten Hydrats, wahrscheinlich triklin (GILL) sind. Beim Erhitzen auf 157° geben beide Hydrate dasselbe Anhydrid. Das rote Hydrat nimmt bei 25° 1 Mol. HCl-Gas ohne Abspaltung von Wasser auf und gibt dabei das *Hydrochlorid des Hydrats*, $C_{20}H_8O_7Cl_4 \cdot H_2O \cdot HCl$. Das farblose Hydrat dagegen verliert unter den gleichen Bedingungen 1 Mol. Wasser und gibt dasselbe rote Hydrochlorid, $C_{20}H_8O_7Cl_4 \cdot HCl$, das bei der Einw. von HCl-Gas auf Tetrachlorgalleinanhydrid entsteht. Bei der Einw. von trockenem NH_3 -Gas gehen beide Hydrate unter Abspaltung von W. in ein rot gefärbtes Tetrammoniumsalz, $C_{20}H_4O_7Cl_4(NH_4)_4$ (V.), über. Dasselbe rote Tetrammoniumsalz entsteht bei Einw. von NH_3 -Gas auf das Anhydrid. Das schwach gefärbte Anhydrid ist wahrscheinlich die lactoide Modifikation (VI). Die B. des gefärbten Tetrammoniumsalzes aus dem farblosen Hydrat zeigt wiederum, daß die Umwandlung der lactoiden Form in die chinoide in festen Körpern vor sich gehen kann. Versetzt man eine Lsg. des gefärbten Hydrats in absol. Alkohol mit etwas weniger als der berechneten Menge wss. n. NH_3 , so scheidet sich beim Stehen der Lsg. ein *Monoammoniumsalz*, $C_{20}H_7O_7Cl_4(NH_4) \cdot 3,5H_2O$, aus. Mkr., gut ausgebildete schlanke Prismen, die im durchfallenden Lichte rot, im reflektierten Lichte fast schwarz sind; wl. in A., l. in W. unter teilweiser Spaltung in rotes Hydrat. Dieses Salz besitzt, wie das Mononatrium- und Monokaliumsalz (vgl. l. c.) chinoide Struktur.

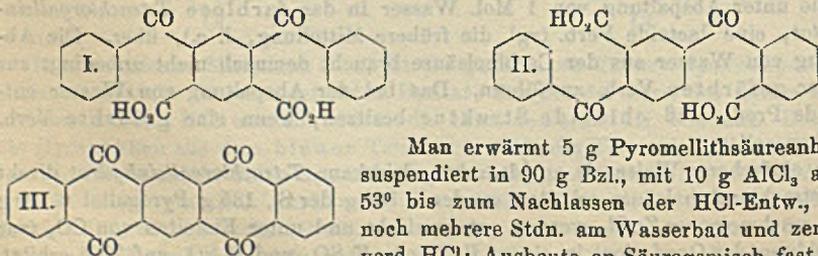
Löst man reines Diacetonat in h. Aceton, kühlt die Lsg. ab und versetzt die kalte Lsg. mit kaltem Wasser, so scheidet sich eine farblose Verb. $C_{20}H_{10}O_8Cl_4 \cdot H_2O$, aus. Diese Verb. gibt beim Trocknen bei 157° , sowie beim Erhitzen im CO_2 -Strome auf 203° nur 1 Mol. H_2O ab u. geht dabei in eine Verb. $C_{20}H_{10}O_7Cl_4$, über. Das Molekül H_2O , das diese Verb. mehr enthält, als Tetrachlorgalleinanhydrid ($C_{20}H_8O_7Cl_4$), muß demnach Konstitutionswasser sein. Dementsprechend ist die Verb. als *Tetrachlorgalleincarbinolcarbonsäure* (VII.) anzusehen. Dieselbe Verb. entsteht, wenn man irgend eine Form des Tetrachlorgalleins (das farblose Hydrat, das rote Hydrat oder das Anhydrid) in Aceton oder Methylalkohol löst und die Lsg. in einen großen Überschuß von angesäuertem Wasser gießt. Mit HCl vereinigt sie sich sehr leicht auch in der Kälte unter B. des roten Hydrochlorids, und bei der Einw. von trockenem NH_3 -Gas geht sie unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das gefärbte Tetrammoniumsalz über. Dies bestätigt treffend die BAEYERsche Angabe, daß alle Carbinole farblos sind, und daß Färbung nur auftritt als Folge der Abspaltung von Wasser. Versetzt man eine alkoh. Lsg. der farblosen Carbinolsäure mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumacetat, so entsteht dasselbe rote *Monokaliumsalz*, $C_{20}H_7O_7Cl_4K \cdot 3,5H_2O$, das früher (l. c.) aus dem Anhydrid und dem roten Hydrat erhalten wurde. Auch in diesem Falle spaltet die farblose Carbinolsäure 1 Mol. H_2O ab, um in das gefärbte Salz überzugehen. Erhitzt man die farblose Carbinolsäure mit Essigsäureanhydrid, so geht sie unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das farblose *Tetrachlorgalleintetracetat*, eine lactoide Verb. (vgl. die frühere Mitteilung, l. c.), über. Die Abspaltung von Wasser aus der Carbinolsäure braucht demnach nicht unbedingt zur B. einer gefärbten Verb. zu führen. Das bei der Abspaltung von Wasser entstehende Prod. muß chinoide Struktur besitzen, wenn eine gefärbte Verb. entstehen soll.

In einfacherer Weise als aus dem Anhydrid kann *Tetrachlorgalleinhydrat* direkt aus Tetrachlorphthalsäure erhalten werden. 155 g der S., 135 g Pyrogallol u. 70 g frisch geschmolzenes $ZnCl_2$ werden gut gemischt und unter Einleiten von CO_2 (zur Vermeidung der Oxydation) in einem Bade aus K_2SO_4 und H_2SO_4 auf 200° erhitzt.

Die Rk., während der eine starke Dampfentw. stattfindet, verläuft ebenso glatt u. gibt ebenso große Ausbeuten, wie bei Verwendung von Anhydrid. (Amer. Chem. Journ. 46. 1—55. Juli. [Mai.] Cornell Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Ottokar Halla, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion*. Die ursprüngliche Absicht des Vf. war die Darst. einer neuen Ketosäure durch Kondensation von Xanthon und Phthalsäureanhydrid mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk.; doch führten alle in dieser Richtung unter Benützung verschiedenartiger Lösungsmittel, wie Bzl., CS₂, Lg., Toluol u. Xylol, unternommenen Verss. zu einem negativen Resultat. Bei Anwendung von *Benzol* enthielt das Umsetzungsprodukt neben Benzoylbenzoesäure auch *Toluylbenzoesäure*, die ihre B. einem geringen Toluolgehalt des verwendeten *Toluols* verdankte. F. der Toluylbenzoesäure 140°. — Lsgg. von 10, 5, 3, 1 u. 0,5% *Toluol* in Bzl. liefern mit AlCl₃ in einer dem Toluol äquivalenten Menge Phthalsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen fast ausschließlich Toluylbenzoesäure; dies spricht für die von HELLER und SCHÜLKE bei ihrer Synthese der Naphthoylbenzoesäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3627; C. 1908. II. 1927) gemachte Annahme, daß im 1. Stadium der Rk. *Benzol* in den Komplex eintritt und dann im weiteren Verlaufe derselben verdrängt wird. Bei mehrstünd. Erwärmen von Benzoylbenzoesäure mit AlCl₃ und einem Gemisch von Toluol u. Bzl. auf dem Wasserbad entsteht indes keine Toluylbenzoesäure; ebensowenig ist dies der Fall, wenn man Benzol mit Phthalsäureanhydrid u. AlCl₃ in Rk. bringt und das Prod. nach Entfernung des überschüssigen Benzols, das noch geringe Mengen Phthalsäureanhydrid gelöst enthält, mit einer Mischung von Toluol und Benzol unter neuerlichem Zusatz von AlCl₃ auf dem Wasserbad erhitzt. Die Annahme, daß Toluylbenzoesäure aus Benzoylbenzoesäure, bezw. der Al enthaltenden komplexen Verbindung durch Verdrängung entstehen könnte, muß also fallen gelassen werden. — Die B. der Toluylbenzoesäure erfolgt demnach primär auch bei Ggw. eines großen Überschusses von Bzl. und findet in der leichteren Substituierbarkeit des alkylierten Benzolkerns ihre Erklärung. (Monatshefte f. Chemie 32. 637—40. 31/8. [22/6.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

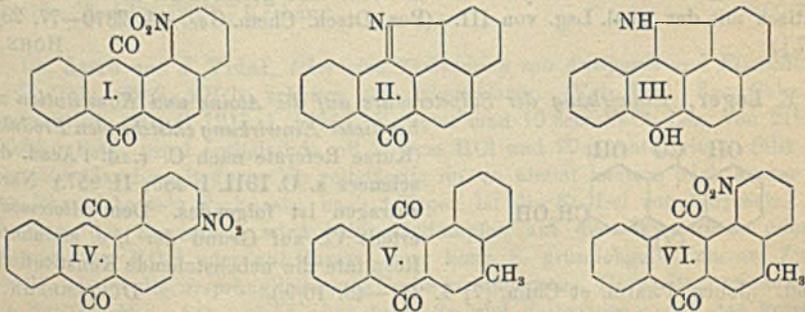
Ernst Philipp, *Über eine Synthese von linearen Diphthaloylbenzol*. (I. Mitteilung.) Die Einw. von Pyromellithsäureanhydrid auf Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS verläuft analog der des Phthalsäureanhydrids unter B. von zwei isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonensäure (I. u. II.), die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. und Nitrobenzol trennen lassen. Die höher schm. und weniger l. S. liefert bei der Dest. über Kalk unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom *p-Dibenzoylbenzol*, ist also *1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonensäure* = II. Bei weiterer Kondensation gehen beide SS. in *lineares Diphthaloylbenzol* (III.) über. Dieses färbt aus der alkal. Hydrosulfitküpe Baumwolle an, während Anthrachinon, dem es sich in bezug auf Beständigkeit analog verhält, zwar küpt, aber aus der Küpe nicht auf die pflanzliche Faser zieht.



Man erwärmt 5 g Pyromellithsäureanhydrid, suspendiert in 90 g Bzl., mit 10 g AlCl₃ auf ca. 53° bis zum Nachlassen der HCl-Entw., kocht noch mehrere Stdn. am Wasserbad und zers. mit verd. HCl; Ausbeute an Säuregemisch fast quan-

titativ. — *1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbon-säure*, $C_{22}H_{14}O_6$ = I., weiße Nadeln (aus Eg.) oder Blättchen (aus Nitroblz.), F. unscharf 263—264° unter Dunkelfärbung; praktisch unl. in Bzl., Lg. und CS_2 , zll. in sd. Eg., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton u. Essigester, wl. in k., l. in ca. 20 Tln. sd. Nitroblz. — *1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbon-säure*, $C_{22}H_{14}O_6$ = II., Blättchen aus sd. Nitroblz., worin sie weniger l. ist als I., oder Nadeln (aus Eg.), erweicht über 295°, F. unscharf 307—309°; praktisch unl. in Bzl., Lg., CS_2 , ll. in A., Ä., Chlf., Aceton und Essigester. — *Lineares Diphthaloylbenzol*, $C_{22}H_{10}O_6$ = III., entsteht aus I. oder II. durch ca. 5-stünd. Erwärmen mit überschüssiger, konz. H_2SO_4 auf 92—94°; gelbliche Nadeln aus Nitroblz. oder Eg., praktisch unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Verändert sich nicht bis 370°, sublimiert bei noch höherer Temp. in gelben Nadeln. Die aus der dunkelroten, sehr oxydablen, alkal. Hydrosulfätküpe erhaltliche Baumwollfärbung ist zunächst grün, wird aber sofort dunkelblau, an der Luft sehr langsam rosarot. (Monatshefte f. Chemie 32. 631—35. 31/8. [16/6.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

R. Scholl, *Über das Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthrachinonderivaten*. (Vgl. BALLY, SCHOLL, S. 210.) *1,2-Benzanthrachinon* liefert zwei isomere Mononitroderivate. Durch Reduktion des höher schm. Isomeren, *Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinon* = I., erhält man nicht das entsprechende Aminobenzanthrachinon, sondern infolge Wasseraustritt zwischen primär entstandener Amino- und benachbarter Carbonylgruppe zunächst das *2,9-(N)-Indoloanthron* = II., das durch weitere Reduktion in das grüne *O,N-Dihydro-2,9-(N)-indoloanthron* = III. übergeht; dieses ist als Aminophenol l. in Alkali und wird in dieser Lsg. durch den O der Luft oxydiert unter Rückbildung von II. — *2,9-(N)-Indoloanthron* zeigt im Gegensatz zu Anthrachinon und allen bisher bekannten Anthrachinonderivaten, die sich im wesentlichen wie gewöhnliche Diketone verhalten (vgl. WILLSTÄTTER, PARNAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1408; C. 1907. I. 1496), ausgesprochen chinoide Eigenschaften; z. B. reagiert es mit Phenylhydrazin wie Benzochinon. Die Übertragung der WILLSTÄTTERschen Auffassung führt hier zu der Annahme, daß wenigstens eine der beiden in Betracht kommenden benzoiden Bindungen wieder äthenoid geworden ist; die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß durch die Angliederung des pyrrolartigen Kernes mit einer von der im Pyrrol stark abweichenden Verteilung der Valenzen im N-Atom, bezw. eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung von höchst ungesättigtem Charakter entsteht. — Das zweite isomere *Nitro-1,2-benzanthrachinon* hat die Konstitution IV., da es durch Reduktion in ein rotes Amino-1,2-benzanthrachinon übergeht, das in der Kalischmelze oder mit $SbCl_5$ in sd. Nitrobenzol keinen Küpenfarbstoff gibt.



Das aus α -Methylnaphthalin erhaltliche *Methyl-1,2-benzanthrachinon* hat wegen seines Verhaltens beim Verschmelzen mit alkoh. KOH (B. eines Dibenzanthraflavons)

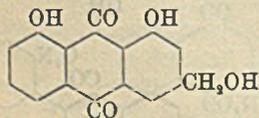
die Formel V. Bei der Nitrierung liefert es *3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon* = VI., das durch Reduktion analog I. in ein *3-Methyl-2,9-(N)-indoloanthron* = VII. von wiederum typisch chinoiden Eigenschaften übergeht. Ein isomeres Bz-4-Nitroderivat konnte hier nicht beobachtet werden; das in α -Stellung des Naphthalinkernes befindliche Methyl verhindert, bezw. erschwert also, offenbar aus sterischen Gründen, den Eintritt der Nitrogruppe in die benachbarte p-Stellung.

Experimentelles. (Mit G. von Wolodkowitsch.)
 Man nitriert *1,2-Benzanthrachinon* mit einem Gemisch von 15 ccm HNO_3 (D. 1,52; durch einen Luftstrom bei 80° entfärbt), 12 ccm Eg. und 3 ccm Essigsäureanhydrid bei 0° bis Zimmertemp.; die Trennung der entstandenen Nitroderivate erfolgt durch Chlf. — *Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ = I., gelbe Tafeln oder Prismen (aus sd. Bzl.),

F. 277—278°; in der Kälte fast unl. in den meisten Mitteln, swl. in Chlf., zll. in sd. Eg. u. Bzl., ll. in Nitrobenzol, orangerot in konz. H_2SO_4 . — *Bz-4-Nitro-1,2-benzanthrachinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ = IV., gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 250—251°; unl. in sd. A. und Ä., ll. in Chlf., Eg. und Bzl., orangerot in konz. H_2SO_4 . — *Bz-4-Amino-1,2-benzanthrachinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus IV. durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit wss. Na_2S oder kurzes Kochen mit 5 Tln. Phenylhydrazin; rote Krystalle (aus sd. Toluol oder Nitrobenzol), F. 215°, unl. in A. und Ä., zll. in sd. Eg., Chlf., Bzl., rotbraun in konz. H_2SO_4 . Die alkal. Hydrosulfitküpe ist gelbrot und zeigt keine Verwandtschaft zur Pflanzenfaser. — *O,N-Dihydro-2,9-(N)-indoloanthron*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}$ = III., wird durch 5 Minuten langes Kochen von 1 Teil Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinon mit 5 Tln. Phenylhydrazin (weniger rein mit sd., wss. Na_2S) erhalten und durch Lösen in h. verd. NaOH mit etwas Hydrosulfit und Fällen mit verd. Essigsäure gereinigt. Grünes, nicht krystallisierbares Pulver, zll. in sd. Eg. u. Chlf., sonst wl.; die Lsgg. sind braun bis rotbraun mit grüner Fluorescenz, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotbraun. Oxydiert sich an der Luft langsam zu *2,9-(N)-Indoloanthron*. Die luftempfindliche, braune bis braunrote Lsg. in NaOH gibt schwache Färbungen auf Baumwolle, beim Verhängen violettbraun. — *2,9-(N)-Indoloanthron*, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{ON}$ = II., fällt in violettbraunen Flocken aus, wenn man Luft durch eine Lsg. von III. in verd. NaOH leitet. Nicht krystallisierbar, sintert bei ca. 160° , schm. nicht bis 360° ; unl. in A. und Ä., zll. in Eg., Chlf. u. Bzl. mit rotbrauner Farbe, ebenso in konz. H_2SO_4 . Es wird durch Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temp. unter stürmischer Stickstoffentw. zu *O,N-Dihydro-2,9-(N)-indoloanthron* reduziert, wirkt ferner bei gewöhnlicher Temp. in Ä. oder Bzl. rasch oxydierend auf SO_2 u. H_2 , in alkoh. Lsg. langsam schwach rötend auf Hämatoxylin, bläut aber Guajacharzlg. nicht. Beim Erwärmen mit NaOH und Hydrosulfit entsteht eine gelbrote bis braunrote Küpe, identisch mit der alkal. Lsg. von III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2370—77. 23/9. [26/7.])

HÖHN.

E. Léger, *Einwirkung der Salpetersäure auf die Aloine und Konstitution der bei dieser Einwirkung entstehenden Produkte.*



formel. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 241—48. 16/9.)

DÜSTERBEHN.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XI. Über die Dualität der Chlorophyllane und das Allochlorophyllan*, von L. Marchlewski und J. Mar-

szalek. (X. vgl. S. 692.) Ein Vergleich der nach verschiedenen Methoden dargestellten Zinkchlorophylle (Kombination von Brennesselechlorophyllan mit $Zn(OH)_2$ + CO_2 oder mit Zinkacetat) zeigt, daß, obwohl die Werte für C, H, N, O u. Zn in beiden Präparaten sich sehr nahe stehen, ein Unterschied in den Methoxyl- und Phytolwerten zu bemerken ist; derselbe wird höchstwahrscheinlich auf die hydrolysierende Wirkung des Zinkhydrats zurückzuführen sein. Optisch verhalten sich beide Prodd. ganz analog.

Aus Verss. an Blättern von *Acer platanoides* u. *Acer pseudoplatanus* kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Die Chlorophyllane verschiedener Pflanzen können untereinander sehr variieren. Der Grund hierfür ist der Umstand, daß der grüne Farbstoff der Blätter ein Gemisch zweier grüner Farbstoffe ist, welche beide empfindlich gegenüber SS. sind. Jeder derselben gibt unter dem Einfluß einer S. Chlorophyllan. Das Gemisch beider Chlorophyllane nennen die Vff. Rohchlorophyllan. Die beiden Komponenten des Rohchlorophyllans, das Chlorophyllan und das Allochlorophyllan, treten nicht in konstanten, sondern in wechselnden Mengen auf. Sie können selbst bei einer und derselben Pflanzenart (*Acer platanoides*) in wechselnden Mengen auftreten. — Es wird dann die Frage untersucht, ob Allochlorophyll nur in sehr geringen Mengen das eigentliche Chlorophyll begleitet oder in beträchtlicheren. — Die Rohchlorophyllane haben die gleiche Zus., unabhängig davon, ob die Blätter mit h. A. kurze Zeit oder mit k. A. längere Zeit extrahiert werden. Rohchlorophyllan von *Acer platanoides* aus der Ukraina enthält 3,23 bis 3,45% OCH_3 , Rohchlorophyllan von *Acer pseudoplatanus* aus Galizien 2,79—2,90% OCH_3 . Im Original sind auch die Spektren angegeben.

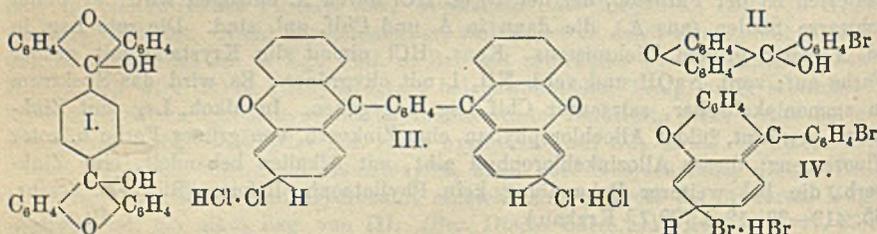
Allochlorophyllan. Allochlorophyllan (aus *Acer*-Blättern dargestellt) ändert seine Zus., wenn es längere Zeit einer Temp. von 105° ausgesetzt wird. Die Best. des Phytols ergibt, daß es entweder etwas weniger Phytol enthält als Chlorophyllan, oder daß ein wenig davon durch die $Zn(OH)_2$ -Wrkg. gespalten wird. Es löst sich leicht in Chlf. mit nelkenroter Farbe, ebenso, aber schwieriger in Ä., wl. in A. Durch Alkalien wird es wie Chlorophyllan verseift zu roten Prodd., den *Allochlorophyllansäuren*, niemals aber zu grünen oder olivgrünen Prodd. Am interessantesten ist der Farbstoff, der der 7%ig. HCl durch Ä. entzogen wird; er bildet schwarze Säulen (aus Ä.), die dann in Ä. und Chlf. unl. sind. Die rote Lsg. in sd. A. zeigt grünen Dichroismus. Konz. HCl nimmt die Krystalle mit grüner Farbe auf; verd. NaOH und verd. NH_3 l. mit olivgrüner. Es wird das Spektrum in ammoniakalischer, salzsaurer Chlf.-Lsg. angegeben. In alkoh. Lsg. mit Zinkacetat erwärmt, bildet Allochlorophyllan eine Zinkverb. von grüner Farbe u. roter Fluorescenz; dieses Alloxinkchlorophyll gibt, mit Alkalien behandelt, eine Zinkverb., die bei weiterer Behandlung kein Phylloaonin liefert. (Biochem. Ztschr. 35. 413—33. 12/8. [20/7.] Krakau.)

BLOCH.

Ch. Astre und J. Vidal, *Über eine Verbindung von Antipyrin und Eisenchlorid*, ($C_{11}H_{13}ON_2$), $FeCl_3 \cdot 9HCl$, erhalten mit Eisenchlorür. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 309; C. 1911. I. 1694.) Versetzt man 10 cem $FeCl_3$ -Lsg. von 21° BÉ. (476,25 g $FeCl_3$ pro l. enthaltend) mit 20 cem HCl und 20 g Antipyrin u. füllt eine Glasstöpselflasche mit dieser Fl. vollständig an, so nimmt letztere nach kurzer Zeit eine johannisbeerrote Farbe an; nach 4 Tagen ist die Fl. frei von Ferrosalz. Die rote Lsg. des Ferrisalzes wird beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Vakuum über KOH oder auf Zusatz einer konz. S. grünlichgelb, um auf Zusatz von W. wieder die ursprüngliche rote Farbe anzunehmen. Durch Reduktionsmittel, wie $NaNO_2$, H_2S , SO_2 , nicht aber durch Zn und Essigsäure, wird das Ferrisalz wieder zum Ferrosalz reduziert. Wird die grünlichgelbe Lsg. des Ferrisalzes auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Ä. ge-

waschen und über KOH im Vakuum eingeengt, so bilden sich kleine, grünlichgelbe Krystalle von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_6 \cdot FeCl_3 \cdot 9HCl$, F. 121—122°, ll. in W. mit johannisbeerroter Farbe. Beim Neutralisieren der roten Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird erstere grünlichgelb, durch überschüssiges NaOH wird Ferrihydrat gefällt, welches sich auf Zusatz von konz. HCl wieder mit johannisbeerroter Farbe löst. Die Antipyrinverb. ist l. in A., wl. in CS_2 , Aceton und Chlf., l. in konz. HCl und HNO_3 , l. in konz. H_2SO_4 unter Entw. von HCl, fast unl. in Ä. und Bzl. Die wss. Lsg. gibt die Rkk. des Antipyrins und der Ferrisalze. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 836—39. 20/8.—5/9.)
DÜSTERBEHN.

L. H. Cone und C. J. West, *Über die Kondensation von p-Dibrombenzol mit Xanthon. Ein Beitrag zur Kenntnis der Chinocarboniumsalze.* Bei der Einw. von Xanthon auf die Dibrombenzoldmagnesiumverb. erhielten GOMBERG u. CONE (LIEBIGS Ann. 370. 142; C. 1910. I. 442) zwei Xanthenole. Erstens das *p*-Phenylendixanthenol (I.) u. zweitens das *p*-Bromphenylxanthenol (II.). Vf. haben die beiden Xanthenole näher untersucht und eine Reihe von Derivaten dargestellt. Zwischen Triphenylcarbinol und Phenylxanthenol bestehen, wie GOMBERG und CONE (LIEBIGS Ann. 376. 183; C. 1910. II. 1654) und GOMBERG und WEST (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1211; C. 1911. II. 1149) nachwiesen, enge Beziehungen, beide Körper differieren nur um den Brückensauerstoff im Phenylxanthenol. Letzteres zeigt die Rkk. der Triphenylmethanreihe in stärkerer Weise. *p*-Phenylendixanthenol ist das einfachste Glied einer neuen Reihe von Xanthenolen, es zeigt die Rkk. des Phenylxanthenols. Man erhält z. B. ein gefärbtes Dichlorhydrat und ein farbloses Chlorid. Ein schlagender Beweis für die Bedeutung des Brückenwasserstoffs dieser Verb. wird erbracht durch Vergleich des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols von THIELE u. BALHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1463; C. 1904. I. 1341) und des *p*-Phenylendixanthenol, die in der gleichen Weise wie Triphenylcarbinol und Phenylxanthenol differieren. Das *p*-Phenylendixanthenol gibt mit HCl ein gefärbtes Dihydrochlorid, aus welchem ein farbloses Chlorid herstellbar ist, dieses Verhalten ist analog dem des THIELESchen Glykols.



Experimenteller Teil. *p*-Phenylendixanthenol, $C_{30}H_{22}O_4$ (I.). Auf 3 g Mg läßt man zunächst 20 g *p*-Dibrombenzol einwirken, und gibt dann allmählich 10 g Xanthon hinzu. Durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Rk. vervollständigt. Das rohe Xanthenolgemisch wird in Bzl. mit wenig Acetylchlorid versetzt und HCl eingeleitet. Nach einigen Minuten wird der rote Nd. abfiltriert und HCl eingeleitet bis kein Nd. mehr entsteht. Der Nd. ist das Hydrochlorid des *p*-Phenylendixanthenols, in Lsg. ist das Hydrochlorid des *p*-Bromphenylxanthenols (II.). Das *p*-Phenylendixanthenol wird aus dem Hydrochlorid in farblosen, aus Bzl. und PAe. umkrystallisierbaren Krystallen vom F. 176—177° erhalten; l. in Bzl., Ä., Aceton, Essigester, Essigsäure, ll. in A., sl. in PAe. *Hydrochlorid des p-Phenylendichinoxanthenolchlorids* (III.). Diese Verb. wird erhalten, wenn man HCl durch eine benzolische Lsg. des Xanthenols, die wenig Acetylchlorid enthält, leitet.

Das Salz wird in Form eines hellroten Krystallpulvers erhalten. Schon beim Durchleiten von trockner Luft durch die benzolische Lsg., besonders in der Wärme, verliert das Salz die 2 Mol. HCl. Das *p*-Phenylendioxanthanol resultiert in Form farbloser Krystalle, die bei 210° zu dunkeln beginnen u. bei 259—260° schmelzen. Das Chlorid ist in feuchter Luft sehr unbeständig.

Durch Schütteln des Chlorids mit molekularem Silber ist ein krystallisiertes Peroxyd nicht isoliert. Der Nachweis, daß ein Peroxyd entstanden ist, wurde wie folgt geführt: Das Peroxyd wird in 90%ig. H₂SO₄ gelöst und über Nacht stehen gelassen. Durch Versetzen mit Eiswasser und Extraktion mit Ä. wird das entstandene Carbinol gewonnen u. dieses charakterisiert. — *Doppelsalze des p*-Phenylendichinoxanthanolchlorids. 1. C₃₂H₂₀O₃Cl₂·(FeCl₃)₂. Aus Essigester in Form orangefarbener Krystalle erhalten, die sich bis 250° nicht zersetzen. 2. C₃₂H₂₀O₂Cl₂·(ZnCl₂)₂. Rotes Salz. 3. C₃₂H₂₀O₂Cl₂·(SnCl₄). Orangefarbene Krystalle. 4. C₃₂H₂₀O₂Cl₂·(HgCl₂)₂. Dunkelrote Krystalle. 5. *Perbromid*, C₃₂H₂₀O₂Cl₂·Br₄. Gelbe Krystalle. 6. *Perjodid*, C₃₂H₂₀O₂Cl₂·J₄. Dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver. 7. *Perchlorat*, C₃₂H₂₀O₂Cl₂·(ClO₄)₂. Rotgelbe Krystalle, die bis 290° nicht schmelzen. 8. C₃₂H₂₀O₂Cl₂·(HSO₄)₂. Alle Doppelsalze sind charakterisiert durch ihre große Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und ihre hohen FF.

p-Phenylendichinoxanthenebromidhydrobromid, C₃₂H₂₀O₂Br₂·(HBr)₂. Analog dem entsprechenden Hydrochlorid des Chlorids dargestellt. Durch Erwärmen bis auf 120° entsteht das *p*-Phenylendichinoxanthenebromid, C₃₂H₂₀O₂Br₂. Rote Masse; unl. in Bzl., Toluol, Xylol, sl. in Nitrobenzol, Chlf. u. Eg. Ein Zinkbromiddoppelsalz ist nur in geringer Menge erhalten worden.

p-Bromphenylxanthanol (II.), C₁₉H₁₃O·OH·Br. Entsteht als Nebenprod. bei der Einw. von Xanthon auf das Einwirkungsprod. von Dibrombenzol und Mg. *Doppelsalze*: 1. C₁₉H₁₃BrOCl·FeCl₃. Aus dem Xanthanol in Eg. entsteht durch Behandeln mit HCl u. nachheriges Zugeben von FeCl₃ das Doppelsalz. Orange-gelbe Nadeln. F. 218°; ll. in Aceton, swl. in Essigester und Eg. 2. C₁₉H₁₃BrOCl·ZnCl₂. Große, dunkelorange-farbene Platten, F. bei 235° (unscharf). 3. C₁₉H₁₃BrOCl·SnCl₄. Dunkelrote Krystalle, die bei 155° zu erweichen beginnen und unscharf um 185° schm. 4. C₁₉H₁₃BrOCl·HgCl₂. Hellorange-gelbe Krystalle, die bei 160° dunkelgelb werden, bei 250° erweichen u. bei 257° schm. 5. *Perbromid*, C₁₉H₁₃BrOCl·Br₂. F. 201—202°. 6. *Perjodid*, C₁₉H₁₃BrOCl·J₂. Dunkelpurpurne Nadeln, F. 188°. 7. C₁₉H₁₃BrO·HSO₄·H₂SO₄. Große Platten, braun im durchfallenden Licht, und grünem metallischem Glanz im reflektierten Licht. F. 77—78°.

p-Bromphenylchinoxanthenebromidhydrobromid (IV.), C₁₉H₁₃BrOBr·HBr. Fügt man zu der benzolischen Lsg. des Xanthanol Acetylbromid und HBr, so entsteht das Hydrobromid. Dunkelorange-rote, sehr hygroskopische Krystalle. Durch Erwärmen auf 60—70° wird HBr leicht abgespalten.

p-Bromphenylxanthenebromid, C₁₉H₁₃BrOBr. Farblose, sehr hygroskopische Krystalle. *Doppelsalze*: 1. C₁₉H₁₃BrOBr·ZnBr₂. Hellrote Krystalle. F. 250°. 2. C₁₉H₁₃BrOBr·HgBr₂. Gelbe Krystalle. F. 247—248°. 3. *Perbromid*, C₁₉H₁₃BrOBr·Br₂. Krystalle vom F. 188°. 4. *Perjodid*, C₁₉H₁₃BrOBr·J₂. Purpurfarbene Krystalle vom F. 211—212°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1538—48. Septbr. [20/7.] Ann Arbor. Michigan. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

Bruno Bardach, Über eine innere Anhydridreaktion des Einweißes. Verdünnte Pepton- und Gelatinesgg. geben mit alkoh. Jodoformlsg. je nach der Konzentration der CHJ₃-Lsg. u. der Reihenfolge des Zusatzes sofort oder nach wenigen Minuten ein nur aus Nadeln (CHJ₃) oder aus einem Gemisch von Nadeln, hexagonalen CHJ₃-Krystallen und etwas amorpher Substanz bestehenden Nd. Da diese Rk. (vgl. S. 1016) für innere Anhydride charakteristisch ist, so ist anzunehmen, daß sich

im Eiweiß, ähnlich wie im Euxanthon, bezw. in der Euxanthinsäure ein Komplex $-CO-O-$ befindet, welcher die Krystalgestalt des Jodoforms zu beeinflussen vermag. (Chem.-Ztg. 35. 934. 26/8. Wien.) ALTFELD.

Physiologische Chemie.

Favrel und Garnier, *Gegenwart von überschüssiger Glucose im Verhältnis zum Invertzucker in gewissen, zu Konfitüren benutzten Früchten.* (Vgl. DESMOULIÈRE, Ann. Chim. analyt. appl. 7. 323; C. 1902. II. 1001.) Vf. fanden in gewöhnlichen gelben Aprikosen neben Saccharose und Invertzucker 1,96%, in roten Muskataprikosen 2,39%, in getrockneten Aprikosen 12,10, bezw. 15,14%, in selbst hergestelltem Mirabellensaft 3,10% überschüssige Glucose, in selbst bereitetem Johannisbeersaft 0,25% überschüssige Lävulose. — Das Fruchtfleisch der Aprikosen und Mirabellen enthält also eine gewisse Menge freier Glucose. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 253—55. 16/9.) DÜSTERBEHN.

T. Klobb, *Beitrag zur Kenntnis des Anthesterins.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. I. 897.) Nachzutragen ist folgendes. $[\alpha]_D$ des wasserhaltigen Anthesterins = $+69^{\circ} 3'$, des wasserfreien Anthesterins = $+75^{\circ} 4'$ (in 2,5%ig. Chloroformlg.). — Acetat des α -Anthesterins, $C_{81}H_{51}O(C_2H_3O)$, hexagonale Blättchen aus Aceton, Ä. oder PAe., F. 240—245°, swl. in A., $[\alpha]_D = +91^{\circ} 2'$ (in 2,5%ig. Chloroformlg.), = $+89^{\circ} 2'$ (in 2,5%ig. CCl_4 -Lsg.). — Farbenrk. des α -Anthesterins nach LIKIERNIK: Versetzt man eine Lsg. von 0,01 g α -Anthesterin in 5 cem Chlf. mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2—4 Tropfen H_2SO_4 , so entsteht eine rosa Färbung, die in Hellviolett übergeht. Nach 24 Stdn. sind die Säuretropfen violett gefärbt, während sie beim Lupeol eine rosa Färbung zeigen. — Die 3. Acetatfraktion vom F. 185—195° besitzt das $[\alpha]_D = +71^{\circ} 7'$ (in 2,5%ig. Chloroformlg. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 134—44. Sept.) DÜSTERBEHN.

Paul Sorauer, *Untersuchungen über Gummifluß und Frostwirkungen bei Kirschbäumen.* II. *Die Disposition zu Gummosis und Frostbeschädigungen.* (I. vgl. Landw. Jahrb. 39. 259; C. 1910. I. 842.) An einer Anzahl von Einzelbeobachtungen zeigt Vf., daß sich auch im gesunden Baume Stellen finden, die zur Gummosis prädisponiert sind. Es sind dies Gewebelockerungen, die sich besonders bei schnellem Wachstum bilden, und die frostempfindlicher und mehr zu gummoser Erkrankung geneigt sind. — Daß der Gummifluß nur eine extreme Steigerung eines überall in den Anfängen vorhandenen Zustandes ist, geht auch daraus hervor, daß es gelingt, durch Einführung eines fein ausgezogenen Glasrohres, das von einer Flasche mit 0,5%iger Oxalsäurelösung gespeist wird, einen gesunden Zweig eines Süßkirschenwildlings zum Ausfluß reichlicher Gummimassen zu bringen. (Landw. Jahrb. 41. 131—62. 26/8.) KEMPE.

Francis E. Lloyd, *Über den Zusammenhang zwischen Gerbstoff und einem anderen Kolloid in reifenden Früchten, insbesondere von Phönix, Achras und Diospyros.* Auf Grund mikrochemischer Unterss. gelangt Vf. zu dem Schluß, daß in gewissen Tanninzellen, besonders in dem Pericarp, der genannten Früchte neben dem Tannin noch ein zweites Kolloid enthalten ist, dessen Funktion es ist, während der Reife der Früchte Tannin aufzunehmen, dasselbe festzuhalten, und es dadurch beinahe oder gänzlich unextrahierbar zu machen. In der unreifen Frucht ist das zweite Kolloid in einem schleimigen Zustande enthalten, aus welchem es während der Reife in einen steifen, gelatineartigen übergeht. Während der Reife wird das

Tannin mit dem zweiten Kolloid mehr und mehr verbunden, so daß der gebildete Komplex im Endzustand den Charakter einer festen Lag. besitzt, welche die physikalischen Eigenschaften eines steifen, farblosen Gels hat und die gewöhnlichen Tanninfarbrkk. gibt. Das zweite Kolloid ist ein Kohlenhydrat und in Zucker hydrolysierbar. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 65—73. August. Auburn, Alabama.)

HENLE.

Charaux, *Über die Gegenwart des Fraxins in der Diervilla lutea*. Vf. isolierte aus der Wurzel von *Diervilla lutea* (D. Canadensis Willd.) Fraxin in einer Ausbeute von 3%, berechnet auf getrocknete, im Winter gesammelte Wurzel. Außerdem fand Vf. in dieser Droge ein saponinartiges Glucosid. — Wahrscheinlich enthalten auch die Zweige von *Diervilla japonica* und *Symphoricarpos racemosa* (DANJOU, Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 390) ein dem Fraxin analoges oder mit diesem identisches Glucosid. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 248—50. 16/9. Jouet.)

DÜSTERBEHN.

Hans Euler und Sixten Kullberg, *Über den Temperaturkoeffizienten der Zersetzung von Invertase*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 9. 1—8. — C. 1911. I. 1302.)

KEMPE.

M. Bamberger und A. Landsiedl, *Zur Chemie der Polyporus frondosus Fl. Dan.* Aus dem alkoh. Auszug des frischen Pilzes erhält man durch Fällung mit NH_3 eine N-haltige Base; weißes, krümliges, nicht krystallisierbares Pulver, bräunt u. zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unl. in W., A., Ä., Chlf., Aceton, Eg.; PAe., Bzl., ll. in verd. Mineralsäuren unter B. gut krystallisierender Salze. — HCl-Salz, wasserhelle Säulen und quadratische Tafeln. Ähnliche Formen zeigt das HBr-Salz. Pikrat, Spieße; Platinsalz, körnig; Nitrat, strahlig krystallinisch, sil. Charakteristisch ist das Sulfat, glasglänzende Nadelchen (aus h. verd. H_2SO_4). Chlorid und Sulfat beginnen sich erst über 300° merklich zu bräunen. (Monatshefte f. Chemie 32. 641—42. 31/8. [6/7.*] Wien. Lab. f. allgem. Experimentalchemie d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

B. Isbecque, *Analyse von Gramineen, die gewöhnlich Bestandteile unserer Wiesen bilden*. Vf. hat folgende Gräser, die in voller Blüte geerntet waren, analysiert: *Agrostis vulgaris* (1.), *Alopecurus pratensis* (2.), *Avena elatior* (3.), *Bromus erectus* (4.), *Dactylus glomeratus* (5.), *Festuca elatior* (6.), *Holcus lanatus* (7.), *Lolium italicum* (8.) Die gewonnenen Prozentzahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Asche	8,10	6,60	5,50	7,90	8,60	7,50	8,90	6,30
Wasser	12,97	13,23	14,02	10,94	10,30	13,21	11,40	14,33
N-freie Extraktstoffe	20,76	13,65	16,28	14,01	17,27	19,06	18,44	24,31
Rohfett	2,78	2,24	2,19	3,21	4,43	2,06	4,11	3,56
Rohprotein	11,33	11,93	10,56	13,75	10,70	14,70	10,53	11,53
Reinprotein nach BARNSTEIN	5,68	8,30	5,68	3,93	8,74	9,61	7,86	3,93
Reinprotein nach SCHJERNING	5,24	7,42	6,55	3,49	8,30	9,17	8,30	4,37
Verdaulicher N	4,37	5,68	4,80	2,18	6,21	5,24	4,37	2,62
Rohcellulose	25,32	31,62	30,33	25,32	29,55	31,56	27,19	23,44
Reincellulose	16,80	28,80	25,38	21,62	24,94	24,15	18,85	16,34
Cutin	1,10	1,21	1,13	0,95	1,02	0,98	0,95	0,93
Pentosane nach TOLLENS	18,74	20,73	21,12	24,87	19,15	21,92	19,43	16,54
„ „ JÄGER u. UNGER	18,53	20,21	21,17	24,70	19,08	21,28	19,14	16,49

Ein Vergleich der nach ZEISEL in der Rohcellulose gefundenen Methoxylzahlen mit dem Ligningehalt, der sich durch Subtraktion der Reincellulose von der Rohcellulose ergibt, zeigte keinen konstanten Parallelismus. — Für die *Pentosanbestimmung* ergab sich, daß die von JÄGER und UNGER (Chem.-Ztg. 18. 966) vorgeschlagene Verwendung von Barbitursäure keine Vorteile gegenüber der Verwendung von Phloroglucin nach TOLLENS hat. (Annales de Gembloux 1911. 21 SS. 1/7. Sep. v. Vf.) KEMPE.

S. Zeisel, *Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz*. Kritik der von v. SCHMIDT aus seinen Resultaten (Monatshefte f. Chemie 31. 347; C. 1910. II. 667) gezogenen Folgerungen. Gegen die Hypothese, daß die an sich glyceridfreie eigentliche Korksubstanz aus ursprünglich vorhanden gewesenen Glycerinestern der für den Kork charakteristischen SS. entstanden sind, spricht vor allem, daß im Chloroformextrakt des Korkes Suberinsäure, die unter den Spaltprodd. der Menge nach weit überwiegt, nicht nachzuweisen ist. Ferner ist nicht bewiesen, daß die unter den Verseifungsprodd. der Stoffe des Chloroformauszuges aufgefundene Phellonsäure als Glycerid in das Lösungsmittel eingegangen ist; sie kann ebenso gut als freie S. oder als das ebenfalls in Chlf. l. Anhydrid im Korkgewebe existiert haben. — Der biochemischen Erforschung des Korkes und der Aufklärung seiner natürlichen Entstehungsweise muß zunächst die chemische Bearbeitung der Komponenten des Suberins vorangehen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 317—23. 10/8. Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

Niro Masuda, *Untersuchung über die Zellfunktion mit Hilfe der vitalen Färbung*. In der Erwartung, daß es möglich sei, aus der gegenüber normalen Kontrolltieren veränderten *Färbung pathologischer Organe* auf eine Veränderung der Zellfunktion des Herzens, der Lunge, Leber, Niere, Lymphdrüsen, Blutzellen Rückschlüsse zu ziehen, injizierte Vf. Kaninchen verschiedene Farbstoffe: Methylenblau, Lithioncarmin rubrum, Trypanblau, Pyrrolblau, Neutralrot, Safranin-Olt, Phenosafranin. Ferner wurde versucht, auf diesem Wege den Einfluß medikamentöser u. experimenteller Schädigung der Tiere — Administration von Digitalis, Tinctura Cantharidum, Adrenalin, Gallenstauung, KClO₄, Diphtherietoxin, Nierenarterienunterbindung u. subcapsuläre Cocaineinspritzung, Glycerininjektion — histologisch zu erforschen und die anatomischen und funktionellen Veränderungen festzustellen. Über die in den einzelnen Fällen auftretenden Phänomene vgl. das Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 250—67. 3/8. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Dieterich, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Bienenharzes (Propolis)*. Bienenharz wird sowohl in der Brutzeit, wie auch außerhalb derselben von den Bienen produziert, u. zwar aus harzigen Materialien, die die Bienen von auswärts hereintragen. Aus der großen Verschiedenheit dieser Materialien erklärt sich auch die so sehr wechselnde Zus. des Bienenharzes. Im Laufe seiner umfassenden Unterss., deren Gang im Original einzusehen ist, konnte Vf. folgende Verb. isolieren: Wachs (bis zu 60%), unlösliche Bestandteile (bis zu 22%), bei 100° flüchtige Anteile (bis zu 6%), Propolisbalsam (bis zu 11%), geringe Mengen Vanillin und andere aldehydartige Verb., geringe Mengen Gummi, Propolisrohharz, F. 90—106° (bis zu 65%). Das Propolisrohharz besteht aus: ca. 20% Gerbstoffen, ca. 1,5% Proporesen, ca. 1% α -Proporesin, ca. 4% β -Proporesin, Spuren freier Harzsäure, ca. 70% Reinharz und ca. 3,5% Phlobaphene. *Propolisbalsam*: Eine durchsichtige, braune, flüssige, an Lerchenterpentin erinnernde M. von sehr angenehmem Geruch. L. in Ä., A. und Petroläther. Die

STORCH-MAROWSKISCHE Rk. tritt sehr intensiv auf. Die saure Fl. zeigt bei auffallendem Lichte intensiv blaugrüne Fluorescenz. Im Balsam konnte *Vanillin* und *Piperonal* nachgewiesen werden. — *Proporesin*. Hellgraue bis grünlichbraune, indifferente Harzmasse, unl. in k. A., l. in h. A., daraus beim Abkühlen quantitativ wieder ausfallend. Wl. in H_2SO_4 mit bräunlichgelber Farbe u. hellgrüner Fluorescenz. Beim Schmelzen bekommt es eine trübe Oberfläche, beim Verbrennen tritt Geruch nach Acrolein auf. Es sintert bei 76° , F. 83° . Unl. in 60–80%ig. Chloralhydratlsg. LIEBERMANNSCHE Rk. wenig charakteristisch, Cholesterinrk. negativ. — *α -Proporesin*. Braunes bis dunkelbraunes Pulver, beim Trocknen zu einer dunklen M. zusammenfließend, unl. in Ä. Es sintert bei 182° , F. 187° . In 60- und 80%ig. Chloralhydratlsg. k. und h. l. mit dunkelbrauner Farbe, ebenso in Essigsäureanhydrid. Lsg. in H_2SO_4 dunkelrotbraun ohne Fluorescenz. — *β -Proporesin*. Braunes bis dunkelbraunes Harz, unl. in Chlf. L. in Chloralhydratlsg., in H_2SO_4 dunkelrotbraun l. mit stark dunkelgrüner Fluorescenz. Es ist verseifbar, liefert dabei ein Resinotannol und eine S., die in Nadeln sublimiert. Bei 88 – 90° Sintern, F. 124 – 125° . *β -Proporesin* ist demnach als Resinotannolester einer Propolisharzsäure anzusprechen. — *Propolisreinharz*. Grünlichbraunes Harz, bei Zimmertemp. erweichend und leicht zusammenfließend. F. 70 – 73° . Es zeigt beim Schmelzen eine glänzende Oberfläche. L. in Ä., A., Chlf., Amylalkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Aceton u. Terpentinöl, fast unl. in Bzl., CCl_4 , Petroleum, Bzn., Petroläther, in CS_2 zu ca. 24% l. In 60- und 80%ig. Chloralhydratlsg. k. wl., h. ll. Lsg. in H_2SO_4 dunkelrotbraun mit intensiv grüner Fluorescenz. Die grüne Fluorescenz tritt auch auf beim Übergießen des Harzes mit KOH. Lsg. in Essigsäureanhydrid gelbrot, auf Zusatz von H_2SO_4 dunkler mit grüner Fluorescenz, nach 24 Stdn. grünlichbraune Färbung. $FeCl_3$ gibt mit der alkoh. Lsg. des Harzes grünbraune Färbung, mit der wss. Auskochung braune Färbung. Beim Verseifen bildet sich Proporesinotannol und Propolisharzsäure. *Proporesinotannol*, Tropfen, die beim Kochen zusammenlaufen. Nach dem Verseifen mit NH_3 und Wiederausfällen mit HCl dunkelbraune Flocken. Starke Gerbstoffrk. Löslichkeit wie das Reinharz, in Chlf. trübe l. Mit H_2SO_4 starke Fluorescenz. — *Propolisharzsäure*. Rotgelbes Harz, welches beim Schmelzen einen lackartigen Überzug darstellt. SZ. 115,6 (wegen der eintretenden starken Fluorescenz nur ungenau zu bestimmen). Die S. sublimiert in weißen Nadeln, die bei 120 – 155° sintern, F. 160 – 165° . In A. und Ä. mit stark saurer Rk. l. Lsg. in H_2SO_4 prachvoll blutrot ohne Fluorescenz. — Auf Grund der erhaltenen Resultate, aus welchen sich ergibt, daß Propolisharz ein Gemisch mehrerer Harzkörper darstellt, erscheint die von GRESHOFF u. SACK aufgestellte Formel $C_{26}H_{26}O_8$ sehr zweifelhaft. (Pharm. Zentralhalle 52. 1019–27. 28/9.; Apoth.-Ztg. 26. 818–19. 30/9.; Pharm. Post 44. 794–95. 26/9.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 49. 398–99. 30/9. Helfenberg. Lab. d. Chem. Fabrik Helfenberg, A.-G. Vortrag, gehalten in der Abt. Pharmazie u. Pharmakognosie auf der 83. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Karlsruhe 1911.) GRIMME.

Rudolf Nothdurft, *Experimentelle Ergebnisse über Blutentnahme bei gleichzeitigem Ersatz gleicher Quantitäten physiologischer Kochsalzlösung*. (Vers. aus dem Jahre 1907.) Kaninchen sterben infolge akuten Verlustes von Blut bei erhaltener Gefäßfüllung durch gleichzeitigen Ersatz des verlorenen Blutes mit physiologischer NaCl-Lsg., wenn der Verlust nicht ganz $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge des unverd. Blutes beträgt. Tiere, die ohne diesen Ersatz des verlorenen Blutes unter gleichen Verhältnissen verblutet werden, können ebenfalls bis $\frac{2}{3}$ ihres Blutes bis zum Eintritt des Todes verlieren. Die angestrebte Erhaltung der ursprünglichen Gefäßfüllung durch *physiologische Kochsalzlösung* hat demnach auf die *Folgen akuter Blutverluste* keinen Einfluß. Trotz der Füllung der Gefäße sinkt bei sukzessiven,

in kurzen Intervallen erfolgten Blutverlusten der mittlere Blutverlust treppenförmig ab, entsprechend dem Grade des Verlustes an Blut, während die Herzschlagzahl ohne anfängliche wesentliche Änderung in den höheren Graden der Anämie eine fortschreitend geringe Verminderung erfährt. Nicht die Gefäßfüllung, sondern der Gehalt des Gefäßsystems an normalem Blut bestimmt danach die Höhe des mittleren Blutdruckes unmittelbar nach Blutverlusten. Ob diese Regulierung des Gefäßtonus durch die physikalischen Eigenschaften, durch Ernährungsverhältnisse oder spezifische Reizstoffe zustande kommt, bleibt unentschieden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 340—51. 3/8. Prag. Inst. f. allg. u. exper. Pathol. der deutschen Univ.)

GUGGENHEIM.

Charles Todd und R. G. White, *Über das Schicksal der roten Blutkörperchen bei Injektion in den Kreislauf eines Tieres derselben Spezies, und eine neue Methode zur Bestimmung des Gesamtvolumens des Blutes.* Stier A erhielt, nachdem ihm eine bestimmte Gewichtsmenge (ca. 2,5 l) Blutes aus der Vena jugularis entnommen worden war, intravenös annähernd die gleiche Gewichtsmenge frisch entnommenen Blutes von Stier B; nach $\frac{1}{4}$ Stde. und sodann wiederholt im Verlauf der nächsten Tage wurden ihm Blutproben entnommen, und es wurde ermittelt, wie viel rote Blutkörperchen von Stier B noch in seinem Blute enthalten waren. Diese Bestat. wurden unter Verwertung der vor kurzem (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 416; C. 1910. II. 1066) aufgefundenen Methode zur Unterscheidung der Erythrocyten eines Ochsen von denen eines anderen Ochsen in der Weise ausgeführt, daß man Rinderserum wiederholt mit den Erythrocyten von Stier A behandelte, so daß es bei Ggw. von Meerschweinchenserum die roten Blutkörperchen von Stier A nicht mehr auflöste, sich aber gegenüber denen von Stier B noch als stark hämolytisch erwies; alsdann wurde in der zu untersuchenden Blutprobe des Stieres A zunächst die Gesamterythrocytenzahl festgestellt, darauf wurden die in der Probe enthaltenen Blutkörperchen von Stier B durch Behandlung mit dem in der angegebenen Weise präparierten Serum aufgelöst, und schließlich wurde eine nochmalige Zählung der in der Probe enthaltenen roten Blutkörperchen vorgenommen. Auf diese Weise ergab sich, daß die injizierten Erythrocyten des Stieres B von dem Stier A als Fremdkörper behandelt wurden; sie verschwanden aus dem Kreislauf des letzteren im Verlauf von 4 Tagen, und das Blut begann kurz nach ihrem Verschwinden hämolytische Eigenschaften anzunehmen, indem allmählich ein Hämolytin für die Erythrocyten des Stieres B auftrat. — Da man bei dem angegebenen Verf. die Menge des einem Tier injizierten fremden Blutes kennt u. das Verhältnis der eigenen zu den fremden Erythrocyten unmittelbar nach der Injektion bestimmen kann, so läßt sich der Gesamtblutgehalt des Tieres aus diesen Daten mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 255—59. 14/9. Cairo.)

HENLE.

J. O. Wakelin Barratt, *Fraktionierte Entziehung von Komplement und Amboceptor durch Antigen.* Auf normales menschliches Blutserum wie auch auf künstlich hergestellte Mischungen von Komplement und Amboceptor (gleichfalls aus menschlichem Serum) ließ man rote Blutkörperchen vom Kaninchen als Antigen einwirken, und ermittelte, in welchen Mengenverhältnissen Komplement u. Amboceptor den Mischungen entzogen wurden durch Antigenmengen, die zur völligen Entfernung dieser beiden Substanzen nicht ausreichten. Es zeigte sich, daß die fraktionierte Entziehung von Komplement und Amboceptor durch Antigen anders verläuft als man zu erwarten hätte, wenn zwischen den genannten 3 Substanzen eine einfache stöchiometrische Beziehung obwaltete. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 277—79. 14/9. Liverpool.)

HENLE.

Wl. Gulewitsch, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. XII. Mitteilung. Über die Konstitution des Carnosins.* Vf. hat das bei der Spaltung des Carnosins mit Barytsg. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 535; C. 1907. I. 829) neben Histidin sich bildende Prod. untersucht und es mit β -Alanin identifiziert. Es stellt somit das Carnosin den ersten bekannt gewordenen Fall eines im Organismus vorkommenden Derivats einer β -Aminosäure vor. — Das zu der Unters. verwendete Carnosin wurde aus dem Nitrat über die Phosphorwolframsäureverb. dargestellt. Aus der konz. wss. Lsg. mit A. gefällt, bildet es sternförmige Drusen von kurzen zarten Nadeln. Die in wss. Lsg. ausgeführte kryoskopische Best. des Mol.-Gew. ergab $M = 219$. $[\alpha]^{20,1}_{D_{46}} = +25,3^\circ$ (in wss. Lsg., $c = 12,925\%$). Die Spaltung mit Baryt geschah bei $130-140^\circ$. Das hierbei entstehende Histidin war racemisiert. Das nach Entfernung des Histidins von der Spaltung übrigbleibende Prod. wurde nach NEUBERG u. MANASSE in die Naphthylisocyanatverb. übergeführt, die sich als identisch mit der des aus β -Jodpropionsäure gewonnenen β -Alanins erwies. Diese Verb. unterscheidet sich vom dl-Alanin außer durch den F. u. die Krystallform noch durch die Löslichkeit in sd. starkem und 60% ig. A. — *Naphthylisocyanatverb. des dl-Alanins*; mkr. dünne, kurze Nadeln aus 94% ig. A.; 6-seitige, verlängerte Täfelchen aus 40% ig. A. 100 g A. ($d^{15}_4 = 0,8107$) lösen in 24 Stdn. bei $24,9-25,1^\circ$ 1,081 g der Verb. Der in ca. 1% ig. Lsg. des Ammoniumsalzes mit AgNO_3 gebildete Nd. löst sich leicht beim Kochen der mit dem gleichen Volumen W. verd. Fl. auf und scheidet sich nach dem Erkalten als amorpher, gallertartiger Nd. aus. — *Naphthylisocyanatverb. des β -Alanins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$; glänzende Täfelchen aus 94% ig. A. F. unscharf bei $231-233^\circ$ (korr.) unter Zers. 100 g A. ($d^{15}_4 = 0,8107$) lösen in 24 Stdn. bei $24,9-25,1^\circ$ 0,248 g der Verb. Der im ca. 1% ig. Lsg. des Ammoniumsalzes mit AgNO_3 gebildete Nd. löst sich beim Kochen der mit drei Volumina W. verd. Fl. nicht vollständig auf; aus den h. filtrierten Lsgg. scheiden sich gallertartige Ndd. aus, welche aus mkr. Drusen von Nadeln bestehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 434-46. 21/8. [6/7.] Moskau. Mediz. chem. Lab. der Univ.)

KEMPE.

H. Stendel, *Zur Histochemie der Spermatozoen. II. Mitteilung.* Die Ergebnisse der I. Mitteilung (vgl. S. 700) suchte Vf. dadurch zu stützen, daß er aus der Menge des Arginins, die man durch Säurehydrolyse aus Heringsspermatozoenköpfen gewinnen kann, die Menge des Protamins in den Spermatozoenköpfen zu bestimmen suchte. Statt der aus dem N-Gehalt unter der Voraussetzung, daß die Köpfe außer Nucleinsäure u. Protamin keine andere organische Substanz enthalten, berechneten $28,19\%$ Protamin wurden aus den Arginin $22,28\%$ berechnet. Dieser Verlust von $5,9\%$ Protamin ist fast ebenso groß wie der früher gefundene bei der Nucleinsäurebestimmung ($6,4\%$). Diese Vers. bringen also im wesentlichen eine Bestätigung der bisherigen Annahmen. Der Menge nach wesentliche Bestandteile sind also nicht mehr in den Köpfen der Spermatozoen zu erwarten. — Für die Darstellung der Spermatozoenköpfe ist es wesentlich, ob man das Sperma nur mit W. wäscht und dann zentrifugiert oder die Spermatozoen mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure ausfällt. In letzterem Falle ist dem Präparat noch ein Eiweißkörper beigemischt, der zwar die Ausbeute erhöht, den Phosphorgehalt des Präparates aber stark erniedrigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 471-77. 21/8. [14/7.] Berlin. Physiol. Inst. der Univ.)

KEMPE.

A. Rakoczy, *Weitere Beobachtungen über Chymosin und Pepsin des Kalbsmagensaftes.* Seine Ansicht, daß für den Kalbsmagensaft neben dem Pepsin das Vorhandensein eines speziell milchkoagulierenden Fermentes, des Chymosins anzunehmen ist, welches mit zunehmenden Alter verschwindet (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 421; C. 1910. II. 1620), konnte Vf. durch Beobachtungen an 2 Kälbern

verschiedenen Alters mit kleinem PAWLOWSchen Magen bestätigen. Es zeigte sich, daß schon bei einem Altersunterschied von einigen Monaten eine durchaus bestimmte Veränderung der Eigenschaften des Kalbsmagensaftes zu bemerken ist. Bereits im Laufe der ersten 5 Monate des Lebens des Kalbes erfolgt eine deutliche Verminderung des Gehaltes seines Magensaftes an Chymosin, während die Pepsinmenge offenbar unverändert bleibt. — Die in verschiedenem Alter abgesonderten Pepsine scheinen identisch zu sein, da die Magensäfte von den 2 verschieden alten Kälbern ungeachtet des Unterschiedes in der Koagulationskraft hinsichtlich der Verdauungswrkg. vollkommenen Parallelismus bei verschiedener Acidität bewahrten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 453—58. 21/8. [8/7.] Kiew. Physiol. chem. Lab. der St. Wladimir-Univ.)

KEMPE.

A. Bach, *Untersuchungen über die reduzierenden Fermente. 1. Mitteilung.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 31. 443; C. 1911. I. 1222.) Die Reduktion sowohl der Farbstoffe als auch von Nitraten durch das lebende Gewebe kann nicht einem einheitlichen Agens zugeschrieben werden, sondern einem System, zusammengesetzt aus einem hitzebeständigen Ferment und einem Koferment, einem oxydierbaren Körper, der durch Aldehyde ersetzt werden kann, u. der befähigt ist, sich auf Kosten von W. zu oxydieren unter Freimachung von Wasserstoff. Im normalen Gewebe bestehen Ferment und Koferment gleichzeitig und bilden unter Mitwrkg. von W. ein vollständiges reduzierendes System. Zusatz von Aldehyd zu diesem System übt keinen Einfluß auf den Vorgang der Reduktion aus oder verlangsamt diese sogar infolge der Giftigkeit der Aldehyde. Behandelt man jedoch das Gewebe mit einer NaF- und NaHCO₃-Lsg., so kann das Ferment vom Koferment getrennt werden, und dann kann man letzteres durch einen Aldehyd ersetzen. In gewissen Organen, wie in der Milchdrüse, besteht diese Trennung bereits; so wirkt aseptisch aufgenommene Milch erst nach Zusatz von Formaldehyd oder Acetaldehyd auf Methylblau (Rk. von SCHARDINGER). — Die Peroxydase spielt bei der Phenolase dieselbe Rolle wie das SCHARDINGERSche Enzym bei der Reduktase. — Unter Annahme des vierwertigen Sauerstoffs können folgende einfachste Verbb. zwischen H und O angenommen werden: das Wasserstoffsuboxyd, H₂O, das W., H₂O<, u. das Wasserstoffsuperoxyd, H₂O<<. Diesen entsprechen drei Kategorien von Fermenten: die auf H₂O (oder seine Derivate) wirken und die Reduktionen leiten, die auf W. wirken, die hydrolysierenden Fermente und die auf H₂O₂ (oder seine Derivate) wirken, die oxydierenden Fermente. (Arch. Sc. et nat. Genève [4] 32. 27—41. 15/7.)

RONA.

Fritz Rabe, *Beiträge zur Toxikologie des Knollenblatterschwammes.* Ein 5^o/_{ig}. wss. Auszug ausgetrockneter Exemplare von Amanita phalloides löst in vitro Blutkörperchen der verschiedensten Tiere schon in sehr großer Verdünnung, teilweise unter gleichzeitiger Methämoglobinbildung, und tötet Warmblüter auch bei innerlicher Darreichung schon in kleinen Dosen. Der nach dem Ausziehen verbleibende Preßkuchen ist ungiftig. An den vergifteten Tieren waren keine charakteristischen pathologisch-anatomischen Veränderungen festzustellen, Leberverfettung war ein ziemlich häufiger Befund. Die Giftwrkg. beruht auf der Anwesenheit eines toalbuminähnlichen Hämolysins (16% der Pilzsubstanz) und eines Alkaloids (45,5%) mit muscarinähnlicher Wrkg. Das Hämolysin läßt sich aus dem Extrakt durch A. und durch Bleizucker fast vollständig, durch Uranacetat teilweise ausfällen. Das Alkaloid bleibt in Lsg. Das Hämolysin gibt zum Teil die Eiweißreaktionen (MILLONS und Schwefelbleireaktion positiv, Biurettreaktion negativ). Durch Trocknen wird es abgeschwächt und verliert durch Erwärmen auf 65° seine hämolytische und seine Giftwrkg. Warmblüter werden schon durch kleine Dosen getötet und können durch steigende Dosen immunisiert werden.

Das *Alkaloid* ist in W. und in A. l., in Chlf. und Ä. unl. Es ist hitzebeständig, tötet Warmblüter und bringt das Froeschherz zum Stillstand — *Amanita Mappa* enthält dieselben Stoffe wie *Amanita phalloides*, aber in viel geringerer Menge. Das Mappahämolyisin bewirkt im Gegensatz zu dem der *Phalloides* neben der Hämolyse Agglutination der Blutkörperchen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 352—64. 3/8. Rostock. Pharmakol.-physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Huntemüller, *Toxine und Antitoxine des Cholera vibrio*. Die Mehrzahl der Cholera stämme bildet auf der Hammelblutplatte Hämolyisin. Eine Differentialdiagnose zwischen Cholera- u. ähnlichen Vibrionen mittels der Blutplatte ist daher nicht möglich. Von Cholera stämmen, die aus sicheren Krankheitsfällen gezüchtet wurden, ließ sich ein ebenso starkes Hämotoxin gewinnen, wie von den El Tor stämmen. Hämolyisin u. akut wirkendes Toxin sind identisch. Beide sind sehr labil u. werden schon durch längeren Aufenthalt im 37° C.-Brutschrank zerstört. Bei Eisschranktemperatur lassen sie sich aufbewahren. Gegen dieses Gift, das *Hämotoxin*, läßt sich bei Kaninchen, Ziegen n. Pferden ein Antitoxin erzeugen. Das hämolytische Gift des Cholera vibrio ist ein echtes Toxin, es folgt dem Gesetz der multiplen Proportionen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 221—49. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

R. Inaba, *Über das Kenotoxin Weichardts in der Ausatemungsluft*. Nach Injektion der in geschilderter Weise mit Atemluft hergestellten Fl. (Kondenswasser, Atemluft in physiologischer NaCl-Lsg. eingeblasen) waren in zahlreichen Fällen die von WEICHARDT beschriebenen Vergiftungssymptome zu beobachten, aber nicht konstant. Will man sie erzielen, so dürfen vor allem nicht zu kleine Mengen injiziert werden; sie wirken selbst dann nicht, wenn sie durch Konzentration erheblicher Mengen von Ausgangsmaterial hergestellt sind. Diese Tatsache muß Zweifel daran erwecken, ob die beobachteten Erscheinungen überhaupt spezifisch bedingt, oder etwa durch die Fl. an u. für sich hervorgerufen sind. Das reine Kondenswasser sowohl, wie die während des Vers. stark verd. NaCl-Lsg. sind so arm an Salzen, daß sie sich in ihrem anisotonischen Verh. dem dest. W. nähern. In der Tat rief einerseits dieses denselben Symptomenkomplex hervor, wenn es in gleicher Weise injiziert wurde, andererseits wurde dem Atemwasser durch Zusatz von NaCl in einer Menge, daß es isotonisch wurde, die Giftigkeit genommen. Daraus ergibt sich, daß die Versuchsanordnung WEICHARDTS keinen zwingenden Beweis dafür liefert, daß sich in der Atemluft regelmäßig oder häufig ein Gift von der Konstitution seines Kenotoxins befindet. Auch durch Vorbehandlung von Versuchstieren mit dem Kenotoxinpräparat konnte kein Anhalt hierfür gefunden werden. Ob vielleicht bei passiver Immunisierung der Versuchstiere die Ausschläge deutlicher gewesen wären, konnte Vf. mangels größerer Antikenotoxinmengen nicht prüfen (vgl. auch Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 351; C. 1909. I. 91). WEICHARDT selbst schränkt neuerdings die Bedeutung des Kenotoxins in der Ausatemluft ein.

Vf. hat als Beitrag zur Frage der *Entstehung des Kenotoxins aus Eiweiß* einige Verss. mit einem aus Eiereiweiß dargestellten Präparat ausgeführt. Ein Injektion von 0,15—0,2 ccm rief bei Mäusen einen starken Temperaturabfall u. den übrigen Symptomenkomplex hervor. Mäuse, die die Injektion überstanden, waren dadurch gegen tödliche Dosen geschützt. Doch scheint es sich hier um nichts anderes zu handeln, als um eine Peptonimmunität. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 1—26. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Wilhelm Stepp, *Experimentelle Untersuchungen über die Bedeutung der Lipide für die Ernährung*. Mäuse gehen bei Ernährung mit einem sonst ausreichenden

Futter, das durch A. und Ä. völlig von den Lipoiden befreit ist, ausnahmslos in wenigen Wochen zugrunde. Durch Zusatz von Alkoholätherextrakten aus gewissen an alkoholätherl. Körpern reichen Stoffen zu der extrahierten Nahrung lassen sich die Mäuse dauernd am Leben erhalten, nicht aber bei nachträglichem Zusatz von Salzen. Auch Zusatz einer Fettmischung (von Butter) ist ohne Wrkg. In der Butter, d. h. in dem Milchlipp, können also keine oder nur äußerst geringe Mengen der lebenswichtigen alkoholätherl. Stoffe enthalten sein. Die lebenswichtigen alkoholätherl. Stoffe der Milch sind vielmehr in dem Milchplasma enthalten. Bei Ernährung mit extrahiertem Futter mit Zusatz von Alkoholätherextrakt aus getrockneter Magermilch (200 ccm Milch auf 100 g trocknes extrahiertes Futter) sind Mäuse noch nach 6 Wochen völlig munter. Mit gekochter Milch allein kann man Mäuse ebenso wie mit ungekochter dauernd ernähren; als Zusatz zum extrahierten Futter ist ungekochte Milch der gekochten überlegen. Die lebenswichtigen alkoholätherl. Stoffe einer Nahrung sind nicht Fett. Bei Ernährung mit extrahierter Nahrung unter Zusatz von Tripalmitin, Tristearin u. Triolein sterben alle Tiere, ebenso bei Zusatz von Lecithin (MERCK) und Cholesterin. (Ztschr. f. Biologie 57. 135—70. 12/9. [30/6.] Gießen. Mediz. Klinik.)

RONA.

B. v. Issekutz, *Über die Wirkung des Morphins, Kodeins, Dionins und Heroins auf die Atmung.* Ein Unterschied qualitativer Art besteht in der Einw. von *Morphin, Kodein, Dionin* und *Heroin* auf das Atmen nicht. Jeder dieser Stoffe vermindert die Anzahl der Inspirationen, das Volumen, die Energie und Leistungsfähigkeit der Atmung des normal atmenden Tieres. Atmet aber das Tier oberflächlich, dann vergrößert jeder der Stoffe das Volumen, die Energie, die Leistungsfähigkeit der Atmung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 255—72. 28/9. Kolozsvár. Pharmakol. Inst. d. Kgl. ung. Univ.)

RONA.

G. Fromholdt, *Beiträge zur Urobilinfrage.* II. Mitteilung. (1. Mitt. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 716; C. 1910. I. 2130.) Nach Einführung von Galle in den acholischen Darm wird im Harn *Urobilin* und *Urobilinogen* ausgeschieden. Die *Urobilinurie* ist mit der Anwesenheit von Gallenpigmenten (*Urobilin*) in Zusammenhang zu bringen; sie kann durch Eingabe von Cholesterin oder Gallensäuren nicht hervorgerufen werden. Dieser indirekt erschlossene Konnex zwischen Anwesenheit von *Urobilin* im Darm und *Urobilinurie* müßte durch einen direkten Versuch (Einführung von *Urobilin* in den acholischen Darm) gestützt werden. Da dies der Unzugänglichkeit des *Urobilins* wegen nicht möglich war, begnügte sich Vf. mit der Prüfung des Verhaltens zweier Körper, die er aus *Bilirubin* durch Reduktion dargestellt hatte und die einerseits den Charakter von *Urobilinpigment*, andererseits die Eigenschaften des *Urobilinogens* besaßen. Die Einführung des pigmentartigen Reduktionsprod. (0,6 g) in den acholischen Darm erzeugte keine Pigmenturie, Einführung des Chromogens (0,2 g) bringt bei Gesunden und Kranken ausgeprägte Chromogenurie hervor. Es besteht daher die Möglichkeit, daß *Urobilinurie* dann auftritt, wenn infolge gesteigerter Reduktionskraft des Darmes das Chromogen im Darm in größeren Mengen vorhanden ist.

Reduktion des Bilirubins. Die Lsg. von 1 g *Bilirubin* in wenig *NaOH* und 400 ccm W. wird unter einer 3 cm dicken Schicht von fl. *Paraffin* 12 Stdn. mit 200 g 3%ig. *Natriumamalgam* unter Rühren reduziert. Die bernsteingelbe Lsg. wird vom *Paraffin* getrennt und das Reduktionsprod. durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausgesalzen. Die fleischfarbigen Flocken werden abgenutscht, mit gesättigter Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gewaschen, getrocknet, gepulvert, mit A. angerieben und mit *Chlf.* extrahiert. Aus der im Vakuum eingeengten Lsg. fällt man mit *PAe.* das urobilinartige Pigment in ledergelben Flocken, während das Chromogen in Lsg. bleibt. Letzteres gibt

positive EHRLICHSche Rk. und verwandelt sich am Licht in wss. oder alkoh. Lsg. in das Pigment. Dieses verhält sich wie Urobilin, fluoresciert in alkal. Lsg. bei Ggw. von $ZnCl_2$ und gibt das saure und metallische Spektrum des Urobilins. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 268—76. 3/8. Moskau. Therap. Fakultätsklinik der Univ.) GUGGENHEIM.

Paul Trendelenburg, *Zur Physiologie der Nebennieren. 1. Mitteilung. Einfluß des Blutdruckes auf die Adrenalinsekretion.* Durch Messung der Adrenalin-konzentration in dem aus der Nebennierenvene der Katze ausströmenden Blute an den überlebenden, mit Ringerlsg. durchspülten Froshinterextremitäten und durch intravenöse Injektion bei Meerschweinchen mit gleichzeitiger Best. der Ausflußmenge des Blutes stellte Vf. fest, daß in den Kreislauf der Katze durchschnittlich etwa $\frac{3}{1000}$ mg Adrenalin in der Minute secerniert werden. — Wird der Blutdruck der Katze durch starken Aderlaß herabgesetzt, so nimmt die Minutenausflußmenge des Nebennierenblutes sehr erheblich ab. Die Adrenalin-konzentration desselben steigt aber so stark an, daß die in der Zeiteinheit aus den Nebennieren austretenden absoluten Adrenalinmengen gar nicht abnehmen, oder doch nur vorübergehend und sehr viel weniger, als der Verringerung der Blutausflußmenge entspricht. Der Organismus hat das Bestreben, auch bei niederem Blutdruck seine normale Adrenalin-zufuhr zu erhalten. Eine Vermehrung der Adrenalinmenge konnte jedoch nicht nachgewiesen werden; eine Regeneration des erniedrigten Blutdrucks durch Adrenalinmehrsekretion scheint nicht zu bestehen. (Ztschr. f. Biologie 57. 90—103. 2/9. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

B. Rosemann, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung. 3. Mitteilung. Die Magensaftsekretion bei Verminderung des Chlorvorrates des Körpers.* Wie die Unterss. zeigen, wird die Magensaftabsonderung beeinflusst 1. von dem allgemeinen Ernährungszustande des Tieres, 2. von dem Chlorvorrat des Körpers. Im Hunger wird auch die Qualität des gelieferten Saftes beeinträchtigt, indem der Gehalt an HCl, sowie an Gesamt-Cl herabgesetzt ist, und zwar die HCl stärker als das Gesamt-Cl. — Ein völliges Versiegen der Magensaftsekretion tritt schon zu einer Zeit ein, wo der Körper noch über beträchtliche Chlormengen verfügt. Von dem gesamten Chlorvorrat des Körpers ist demnach nur ein Teil, ca. 20%, für die Magensaftsekretion disponibel. Jede Herabminderung des Chlorvorrates des Körpers bewirkt eine deutliche Verminderung des Appetites. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 208—34. 28/9. Münster. Physiol. Inst. d. Westfälischen WILHELMS-UNIV.) RONA.

Charles G. L. Wolf und Emil Österberg, *Eiweißstoffwechsel beim Hunde. Teil II. Stickstoff- und Schwefelstoffwechsel während des Hungers und bei Unterernährung mit Eiweiß, Kohlenhydraten und Fetten.* Sechs weibliche Hunde wurden nach einer jedesmaligen 8-tägigen Hungerperiode mit einer calorisch unzureichenden, entweder nur aus Kohlenhydraten, oder nur aus Fett, oder nur aus Eiweißstoffen bestehenden Kost gefüttert. Die Nahrung wurde auf ihren calorischen Wert und auf ihren Gehalt an N, S und P untersucht; von dem Harn wurden Volumen, Dichte und Rk. ermittelt, festgestellt, ob er eine positive Eiweiß- und Indicanrk. gab, und es wurde sein Gehalt an Gesamt-N, Amino-N, NH_3 , Harnstoff, Kreatinin, Kreatin, Gesamt-S, Sulfat-S, Ätherschwefelsäure-S, Neutral-S und an P und Cl bestimmt. Ferner wurde das Körpergewicht der Tiere täglich ermittelt, u. in einzelnen Fällen wurde auch der Gehalt der Faeces an N, S u. P bestimmt. Stets war der N-Verlust der Tiere erheblich größer als ihr Verlust an S; man muß also annehmen, daß der Organismus den S-Anteil des Eiweißmoleküls wirksamer schützt als die N-Komplexe. Die im Harn ausgeschiedenen Mengen

Amino-N u. Harnstoff waren im Hungerzustande niedriger als bei Eiweißfütterung. Der Kreatinin-N wurde durch Eiweißfütterung in keiner Weise beeinflusst. Kreatin trat bei allen Hungerharnen am dritten Tage auf, doch verschwand es nach Verabreichung von Eiweißstoffen oder Kohlenhydraten schnell wieder. Die Fütterung mit Fett hatte keinen Einfluß auf die Kreatinausscheidung. Die Fütterung mit Kohlenhydraten bewirkte eine von der in der Hungerperiode verschiedene N-Verteilung im Harn, und zwar derart, daß die Werte für Amino-N und Harnstoff abnahmen, während der NH_3 -Gehalt wuchs. Was die Wrkg. der einfachen Fettfütterung auf Ausscheidung und Verteilung des N betrifft, so erwies sich der Stoffwechsel bei Fettfütterung als annähernd gleich dem bei einfachem Hungern. (Biochem. Ztschr. 35. 329—62. 19/9. New York. CORNELL University.) HENLE.

Ernst Pescheck, *Studien über Einwirkung einiger nichteiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Stickstoffstoffwechsel des Fleischfressers mit besonderer Berücksichtigung des Ammoniumacetats*. Aus der Arbeit ergibt sich, daß Ammoniumacetat, einem geeigneten Grundfutter zugelegt, vom Fleischfresser (Hund) in geringem Umfange als N-haltiges Material, wenn auch nur auf kurze Zeit, verwertet werden kann. Intravenös injiziertes Ammoniumacetat äußert eine kräftige Reizwirkung, die mit der Schnelligkeit der Injektion zunehmend bedeutende N-Verluste vom Körper herbeiführt. — Ammoniumtartrat zeigt einen den N-Stoffwechsel des Fleischfressers schädigenden Einfluß. Eine Verlangsamung der Lsg. des Salzes durch Einhüllen in Celluloseacetat vermag die spezifisch schädliche Wrkg. des Salzes nicht abzuschwächen. — Asparagin bewirkt eine beachtenswerte N-Retention. Das durch Einhüllen in Celloidin schwerer l. Asparagin ließ einen günstigen Einfluß auf den N-Stoffwechsel des Fleischfressers nicht mit Sicherheit erkennen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 143—207. 28/9. Berlin. Zootechn. Inst. der landw. Hochschule.) RONA.

Hermann Emde, *Zur Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung: Substanzen mit lockerer Kohlenstoff-Stickstoffbindung*. (Apoth.-Ztg. 26. 785—86. 16/9. 796—98. 20/9. 804—6. 23/9. — C. 1910. II. 1477. 1478.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Blumenthal, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von Walter Schrauth und Walter Schoeller: Biochemische Untersuchungen über aromatische Quecksilberverbindungen*. Polemische Bemerkungen zu dem erwähnten Aufsatz (vgl. S. 296). (Biochem. Ztschr. 35. 503—5. 19/9. [23/7.] Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst.) RONA.

Albertus Sluyterman, *Zur allgemeinen Pharmakologie digitalisartig wirkender Substanzen*. Nach den Verss. läßt sich eine Skala der Wirksamkeit verschiedener Verdünnungsgrade für *Antiarin*, *Digitalisinfus* u. *Chlorbarium* gut aufstellen, nicht aber für *Saponinglykoside* (*Digitonin*), *Methylviolett*, unsicher für *Helleborin*. An absoluter Wirksamkeit stehen die echten Digitalisglykoside zusammen mit dem Methylviolett an erster Stelle, an letzter das Chlorbarium. — Als Maß der Reversibilität der Wrkg. kann der Konzentrationsunterschied gelten zwischen derjenigen Lsg., die eben noch unrettbar tödlich wirkt, u. jener (verdünnteren), deren Folgen durch Waschen behoben werden können. So gemessen, hat die geringste Reversibilität das Methylviolett, die größte das Chlorbarium, *Antiarin* (auch *Strophantin*, *Oleandrin*) und die Glykoside des Infuses der Blätter stehen dazwischen, aber weit näher dem Methylviolett wie dem Chlorbarium; die Reversibilität der Saponine ist jedenfalls eine geringere wie die des *Antiarins*. — Die Reizbarkeit des Ventrikelmuskels, gemessen an der Dauer der refraktären Phase, ist vermindert bei (*Antiarin*), *Strophantin*, *Helleborein*, *Oleandrin* u. *Chlorbarium*, sie wird nicht verändert durch

Saponin-Digitonin und durch Methylviolett. — Substanzen von Digitaliswrkg. sind diejenigen, die systolischen Stillstand und Rhythmushalberung verursachen, unter den vom Vf. untersuchten also die Glykoside mit Ausnahme der Saponinglykoside, sowie auch das Chlorbarium, also gerade diejenigen, die sich auch therapeutisch bewähren. (Ztschr. f. Biologie 57. 112—34. 2/9. [14/7.] Freiberg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

G. Ponzio, *Über das Verhalten einiger aliphatischer Jodsäuren im Organismus.*

Im Anschluß an die Unterss. über das Sajodin, dem Ca-Salz der Jodbehensäure, $(C_{22}H_{42}JO_2)_2Ca$, hat Vf. ähnliche Salze der von ihm früher (Gazz. chim. ital. 34. II. 77; 35. II. 132. 569; C. 1904. II. 693; 1905. II. 755; 1906. I. 819) beschriebenen Jodsäuren therapeutisch geprüft. Nach diesbezüglichen Unterss. von G. SATTA werden die Ca-Salze der *2-Jodpalmitinsäure*, $CH_3(CH_2)_{13}CHJCOOH$, u. der *2-Jodstearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{15}CHJCOOH$, gut vertragen und unter Jodabspaltung im Harn ausgeschieden, die entsprechenden Amide werden dagegen unzers. mit den Faeces entleert.

2-Jodpalmitinsäure, $CH_3(CH_2)_{13}CHJCOOH$. B. Palmitinsäure wird durch Br und roten P in 2-Brompalmitinsäure, $CH_3(CH_2)_{13}CHBrCOOH$, übergeführt u. dann mit KJ in alkoh. Lsg. behandelt. Lichtbeständige Blättchen (aus Lg.), F. 57°. Ca-Salz, $(C_{16}H_{33}O_2J)_2Ca$, amorphes, weißes Pulver, unl. in W. und A.; zers. sich im Organismus erst am 2. Tage nach der Eingabe; am 7.—8. Tage ist kein Jod mehr im Harn nachweisbar. *2-Jodpalmitinamid*, $CH_3(CH_2)_{13}CHJ\cdot CONH_2$. B. a) Bei gelindem Erhitzen der 2-Jodpalmitinsäure mit der theoretischen Menge von Phosphor-pentachlorid und vorsichtiges Eingießen des so erhaltenen Säurechlorids in konz. NH_3 ; b) aus *2-Brompalmitinamid*, $CH_3(CH_2)_{13}CHBrCONH_2$, aus 2-Brompalmitinsäure, $CH_3(CH_2)_{13}CHBrCOOH$, durch PCl_5 und konz. NH_3 gewonnen, weiße Nadeln (aus A.), F. 85°, wl. in k. A. und Bzl., löslicher in w., l. in Ä., fast unl. in Lg., durch mehrstdg. Kochen mit KJ in 5%ig. alkoh. (96°ig.) Lsg. Breite Blättchen (aus A.), F. 108°, swl. in k., l. in w. A., löslicher in Bzl. und Chlf., wl. in Ä., fast unl. in Lg. Wird im Organismus nur in Spuren absorbiert; fast alles Jod (90%) fand sich in den Faeces. — *2-Jodstearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{15}CHJCOOH$. B. Wie die Jodpalmitinsäure. Weiße, lichtbeständige Blättchen (aus A. oder PAe.), F. 66°. Ca-Salz, $(C_{18}H_{34}O_2J)_2Ca$, weißes Pulver, unl. in W. und A.; verhält sich im Organismus wie das entsprechende Palmitat (s. o.). — *2-Jodstearinamid*, $CH_3(CH_2)_{15}CHJCONH_2$. B. a) aus 2-Jodstearinsäure, PCl_5 und konz. NH_3 ; b) aus *2-Bromstearinamid*, $CH_3(CH_2)_{15}CHBrCONH_2$, weiße Blättchen (aus A.), F. 91°, l. in w. A. und Bzl., löslicher in Chlf., fast unl. in Lg. und Ä., mittels KJ in alkoh. Lsg. Breite Blättchen (aus A.), F. 112°, wl. in w. A., l. in w. Bzl., fast unl. in Ä. und Lg.; verhält sich im Organismus wie das 2-Jodpalmitinamid. (Gazz. chim. ital. 41. I. 781—87. 30/8. [Januar.] Sassari. Chem.-pharmazeut.-toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

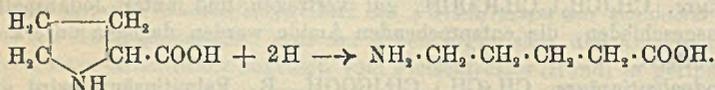
Gärungschemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew, *Darstellung des aktiven Hefesaftes durch Maceration.* Beschreibung des schon S. 889 geschilderten Verf. Als Vorteile, welche die Macerationmethode zur Gewinnung des zymasehaltigen Saftes bietet, bezeichnet Vf. folgende: 1. Der Saft ist glykogenfrei u. zeigt keine Selbstgärung. — 2. Man stellt ihn rasch und ohne besondere Apparatur her. — 3. Die Ausbeuten lassen sich vorausberechnen. — 4. Bei fortwährender Anwendung derselben trockenen Hefe ist auch die Gärkraft des Saftes vorausbekannt. — 5. Da die getrocknete Hefe mehrere Monate hindurch ihre Wirksamkeit unverändert behält, so ist es nach der

Methode des Vfs. möglich geworden, auch die vergleichenden Verss. mit Hefen von verschiedener Herkunft und in verschiedenen Zeitperioden auszuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 447—52. 21/8. [6/7.]) KEMPE.

A. Durdur, *Untersuchung der Preßhefe des Handels und der Mutterhefe der Brennereien*. Zusammenfassende Besprechung der Anforderungen, die an derartige Hefen zu stellen sind, und der zu ihrer chemischen und biologischen Unters. gebräuchlichen Verff. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 31—47. Juli-August. Amiens.) RÜHLE.

D. Ackermann, *Die Sprengung des Pyrrolidinringes durch Bakterien*. Wie die Verss. zeigen, wird durch Bakterienwrkg. (Fäulnis) der *Pyrrolidinring* gesprengt, unter B. von δ -Aminovaleriansäure, nach der Gleichung:



Aus den experimentellen Daten sei folgendes hervorgehoben. Durch Hydrolyse von Gelatine mit Baryt dargestelltes d,l-Prolin (E. FISCHER und R. BOEHNER, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 118; C. 1910. I. 1533) enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es schon im Vakuum über H_2SO_4 verliert. — Das d,l-Platinchloraurat, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2\text{HAuCl}_4$, bildet pleochroitische, tafelfartige oder prismatische Krystalle, ohne Krystallwasser. Langsam erwärmt bei 158° klare, blasentreibende Schmelze. (Ztschr. f. Biologie 57. 104—11. 2/10. [26/6.] Würzburg. Physiol. Inst.) RONA.

W. B. Bottomley, *Die Struktur und physiologische Bedeutung der Wurzelknoten von Myrica gale*. In den Rindenzellen dieser Wurzelknoten finden sich zahlreiche Bakterien, die sich in Struktur und Wachstumsverhältnissen als identisch mit *Pseudomonas radiceola* erwiesen, und welche die Pflanze befähigen, atmosphärischen N zu assimilieren. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 215—16. 14/9. [29/6.*] London. King's College.) HENLE.

Paul Weinkopff, *Die Trypsinverdauung der grampositiven und gramnegativen Bakterien*. Vf. stellte seine Verss. auf LÖFFLERSchen Platten nach der MÜLLER-JOCHMANN'schen Methode an. (Münch. med. Wchscht. 53. 1393; C. 1906. II. 807). Vorerst ist das anzuwendende MERCK'sche Trypsinpräparat auf seinen Titer, seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien mittels dieser Serumplattenmethode zu prüfen. Mit Chlf. abgetötete Bakterien werden vom Trypsin nicht aufgel.; die stattfindende teilweise Bakteriolyse beruht auf dem Freiwerden von Selbstverdauungsenzymen. Auch auf 60° erhitze Bakterien werden nicht verdaut, ebenso wenig wie lebende. Von Schizomyzeten, die auf mindestens 75° erhitzt werden, werden die gramnegativen fast restlos vom Trypsin verdaut, die grampositiven dagegen gar nicht. Der Vorgang der Auflsg. beginnt im Innern des Bakteriums, wobei die Leiber aufquellen u. kugelige Formen annehmen. Die Ursache für das verschiedene Verhalten dieser beiden Gruppen von Bakterien sind wohl nicht auf die Gegenwart eines Antifermentes, sondern auf die Differenz in der Dichtigkeit des Bakterienprotoplasmas zurückzuführen, dasjenige der bei der Phagocytose von auf 60 u. 85° erhitzten Bakterien durch Meerschweinchenalauronatleukozyten deutet auf eine Ähnlichkeit zwischen dem Leukozytenenzym und dem Trypsin hin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 1—17. 16/9. [10/5.] Berlin. Hyg. Inst. Kgl. Tierärztl. Hochschule.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Schwarz und Aumann, *Über Trinkwasserbehandlung mit ultravioletten Strahlen*. Die Verss. wurden mit einer von der Quarzlampengesellschaft Hanau hergestellten Quecksilberdampfquarzlampe ausgeführt. Nach einer Bestrahlung von etwa 20 Sekunden machte sich ein deutlicher Ozongeruch bemerkbar. Schon durch kurz andauernde Behandlung mit ultraviolettem Lichte wird die Keimzahl selbst sehr keimbaltiger Wässer erheblich herabgesetzt; auch die Dauerformen werden in gleicher Weise beeinflusst. Das Sterilisierungsergebnis ist, klares Rohwasser vorausgesetzt, abhängig von dem Keimgehalt des Rohwassers, der ausgiebigen Durchwirbelung des W. während der Bestrahlung sowie von der Bestrahlungsdauer. Mit dem oben genannten App. Type U (100—120 Volt, 4 Amp.) läßt sich unter den von Vf. eingehaltenen Bedingungen bei Benutzung eines nicht sehr keimbaltigen klaren W. (500—2000 Keime pro cem) ein für praktische Zwecke in den meisten Fällen hinreichendes Trinkwasser in einer Menge von 60 l pro Std. erzielen. Sehr keimreiches bzw. nicht klares W. müßte einer geeigneten Vorbehandlung unterzogen werden. (Vgl. auch GRIMM u. WELDERT, Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg., Abwasserbesit. 1911. Heft 14. 85; C. 1911. I. 1454; ferner S. 731.) (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 1—16. Allg. Hamb. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Lehmann, *Händedesinfektion mit Tribromnaphthol*. Es wurden Verss. mit A., Acetonalkohol u. Bromnaphtholalkohol angestellt. Da die Laboratoriumsverss. die Überlegenheit des Bromnaphthols bewiesen, so wurde das Präparat klinisch unters. Die Best. der tödlichen Dosen des Bromnaphthols ist von BECHHOLD ausgeführt worden. (Ztschr. f. Hyg. u. Desinfekt.-Krankh. 64. 113; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide. 5. 22; Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2033; C. 1909. II. 733. 1683. 1937.) Die klinisch erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß man im Tribromnaphthol ein kräftiges Desinfiziens besitzt. Entfernt man das Mittel nicht chemisch, so erzielt man bei der Händedesinfektion bessere Resultate, als mit A. Paralyisiert man die Wirksamkeit jedoch chemisch, so sind die Ergebnisse ungefähr dieselben, als wenn man sich nur mit 70%igen A. gewaschen hätte. Die geringsten Spuren von Tribromnaphthol in Nährböden wirken entwicklungshemmend. (Beiträge z. klin. Chirurgie 74. 220—29. Berlin. Chirurg. Klin. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Hans Wolf, *Über die Giftigkeit von Benzol, Benzin und Terpentinöl*. Verss. mit Gemischen der Dämpfe mit Luft ergaben, daß *Benzin* und noch mehr *Benzol* relativ starke Gifte sind — sie verursachen Hyperämie der Kopf- u. Lungenadern, Anämie der anderen Organe —, während *Terpentinöl* nur schwach giftig wirkt u. erst dann gefährlich wird, wenn seine Dämpfe die Luft verdrängen u. Erstickung bewirken. Bei längerer Berührung mit der Haut können *Bzl.* und *Xylol* eine bis zur Auflsg. der Haut gehende Einw. zeigen, *Bzn.* zeigt diese Eigenschaft in schwächerem Grade, *Terpentinöl* wirkt nur leicht ein. (Farbenzeitung 16. 2855 bis 2857. 16/9. Berlin.) HÖHN.

A. Behre, *Erfahrungen bei der Kontrolle von Milch, Käse und Butter in Chemnitz im Jahre 1910*. Der Fettgehalt aller Vollmilchproben, nach Abzug der beanstandeten Proben, betrug im Jahresdurchschnitt in den Jahren 1906—1910 3,18 bis 3,34%, der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz entsprechend 8,62—8,85%, Vf. bespricht den Umfang, die Art und Weise und die Ergebnisse der Milchkontrolle und die Beurteilung der Milch betreffende Fragen (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 394; C. 1910. II. 1235). Von Käse waren zu beanstanden ein

Edamer Käse mit 9% Fett in der natürlichen M., ein Fromage de Brie mit 14,75% Fett und ein „feinster“ Camembertkäse mit 1,13% Fett und 68,54% W. Von 7 Proben Schweizerkäse sank keine unter 45% Fettgehalt, 3 Proben Edamer Käse enthielten 41,04, 41,47 und 43,65% Fett. Bei Butter wurde die größte Zahl positiver Refraktionsdifferenzen wieder im Oktober, die geringste im Januar und Februar gefunden. In den Monaten August bis Oktober standen die für die Refraktionsdifferenzen und die REICHERT-MEISZLSchen Zahlen gefundenen Werte nicht miteinander im Einklang, es wurde aber auch in diesen Fällen keine REICHERT-MEISZLSche Zahl unter 25 gefunden. (Vgl. auch BEHRE und FRERICHS, S. 726.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 402—11. September. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

O. Allemann und W. Müller, *Über den Chemismus der Labwirkung mit besonderer Berücksichtigung der Emmentaler Käsefabrikation*. Anschließend an die Unterss. von PTRY (Wien. klin. Wehscr. 19. 143; C. 1906. I. 1032, und Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 339; C. 1906. II. 803) und von VAN HERWERDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 184; C. 1907. II. 472) haben Vf. geprüft, wie sich die dabei nachgewiesenen Vorgänge bei den in der Käsertechnik gebräuchlichen Labungsverhältnissen geltend machen. Dazu wurden folgende Verss. ausgeführt: 1. Es wurde das Verhältnis von Milch- und Labmenge derart gewählt, daß nach dem Mischen bei 35° in etwa 40 Minuten Gerinnung eintrat. Bei Parallelverss. wurde nun der Labungsvorgang nach $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{3}$ der Gerinnungszeit, im letzteren Falle also bei beginnender Gerinnung, durch Zusatz von Essigsäure abgebrochen, um den Verlauf der Umwandlung des Casein-N in den einzelnen Phasen verfolgen zu können. Zusatz von Essigsäure war nötig, um Casein und Paracasein von den l. Prodd. zu trennen. 2. Es wurden Gemische von Milch und verschiedenen Labpräparaten derart hergestellt, daß die einzelnen Gemische zu verschiedenen Zeiten (soweit möglich nach 10, 20 und 30 Minuten) gerinnen mußten. Nach dem Gerinnen wurde das Gemisch auf die Verteilung von gel. und nicht gel. N-Verbb. untersucht, wobei Verwendung von Essigsäure nicht nötig war. — Versuche zu 1. Die Menge des nach erfolgter Gerinnung in Lsg. gegangenen N beträgt etwa 4 bis 5% des Casein-N, etwa entsprechend der Menge Molkeneiweiß, die SCHMIDT-NIELSEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 311 u. 322; C. 1907. I. 1543 u. 1547) aus Casein-Na-Lsgg. abspalten konnte. Diese Abnahme des Paracasein-N beträgt schon nach $\frac{1}{3}$ der Labungszeit etwa 3—4%. Wenn also der Labungsvorgang mit einer Abspaltung von Molkeneiweiß verbunden ist, so setzt diese sofort kräftig ein, um dann nachzulassen und zuletzt zu einem Gleichgewichte zu gelangen. Bei 9 Verss. schwankte bei ungelabter Milch der Gesamt-N in % der Milch von 5,047—5,677, der Casein-N in % des Gesamt-N von 78,52—80,91; bei gelabter Milch der Paracasein-N in % des Gesamt-N bei $\frac{1}{3}$ Gerinnungszeit von 75,75—78,07, bei $\frac{2}{3}$ von 75,24—77,56 und bei $\frac{3}{3}$ von 74,60—77,38. Bei diesen Verss. handelt es sich um eine kombinierte Lab-Säurefällung; wegen des hohen Befundes an Paracasein im Verhältnis zum Casein war es sehr wahrscheinlich, daß die Essigsäure von großer Bedeutung ist. Es konnte in der Tat durch geeignete Verss. erwiesen werden, daß bei der Lab-Säurefällung gegenüber der reinen Labfällung ein Mehr von etwa 3% auftritt, so daß durch die Essigsäure gewisse lösliche, vom Molkeneiweiß offenbar verschiedene Spaltungsprodd. des Caseins zur Ausscheidung gelangen (vgl. SLOWZOW, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 149; C. 1907. I. 494). Die vorstehenden Befunde dürften zur Erklärung besonders zweier Fehler bei der Herst. des Emmentaler Käses dienen, des sog. Vorbrüchler und des sauren Gläsler oder Bröckler, die bei Verwendung zu reifer (saurer) Milch auftreten.

Versuche zu 2. Auch bei diesen Verss. zeigt sich deutlich die spaltende Wrkg. des Labs auf das Casein; bei einer Gerinnungszeit von 30 Minuten werden im Mittel 7% weniger Paracasein erhalten, als Casein in der Milch zugegen war. Im Gegensatz zu SLOWZOW (l. c.) konnten Vf. keine Verschiedenheit der einzelnen Labsorten in ihrem Spaltungsvermögen nachweisen. Bei Gerinnungszeiten von 10, 20 und 30 Minuten findet bei allen Milchproben und allen Labsorten eine Verschiebung im Paracaseingehalte derart statt, daß sich von der kürzesten bis zur längsten Gerinnungszeit eine Abnahme des Paracaseingehaltes ergibt. Dies scheint den Beobachtungen von VAN HERWERDEN (l. c.) zu entsprechen, nach denen sich bei kurzer Gerinnungszeit als Hauptprod. ein Paracasein A bildet, das sich bei längerer Gerinnungszeit in Paracasein B umwandelt. Ein ähnliches Ergebnis zeigten auch die nach MORGENROTH (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 26. 353 [1899]) in der Kälte durchgeführten Versuche. Während man in der Praxis bisher glaubte, daß eine größere Ausbeute durch den größeren Einschluß von Molken bedingt sei, scheinen die Versuche der Vf. zu ergeben, daß eine kurze Labgerinnungszeit und hierdurch bedingte weniger tiefgreifende Spaltung des Caseins hierfür die Ursache ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 385—94. September. Liebefeld-Bern. Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriol. Anst. [Vorstand: R. BURRI].) RÜHLE.

Grimmer, *Bemerkungen zu der Arbeit von W. D. Kooper: Untersuchungen über die Katalase.* (S. 484.) Den von KOOPER berechneten Mittelwerten für die von den einzelnen geprüften App. gegebenen Mengen O kann kein theoretischer und praktischer Wert beigegeben werden, weil die Schwankungen der Werte, aus denen die Mittelwerte berechnet sind, enorm groß sind, und die Zahl der Werte, die zur Berechnung diene, relativ gering ist. Die KOOPERSchen Zahlen beweisen, daß der FUNKESche und der HENKELSche App. hinsichtlich der erhaltenen Ergebnisse vollständig übereinstimmen (vgl. nachfolg. Ref.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 314—16. Juli. Greifswald.) RÜHLE.

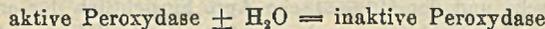
W. D. Kooper, *Erwiderung auf die Bemerkung von Dr. Grimmer zu „Untersuchungen über die Katalase“.* (Vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.) Die Mittelwerte gestatten mit annähernder Genauigkeit zu Orientierungszwecken eine Umrechnung der gefundenen Katalasezahlen eines App. in solche für andere App., und es kann ihnen aus diesem Grunde nicht jeder praktische Wert abgesprochen werden. Einen wissenschaftlichen Wert nimmt Vf. für seine Mittelwerte schon aus dem Grunde nicht in Anspruch, als mit den geprüften App. überhaupt keine wissenschaftlich genauen Werte zu erhalten sind. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 411 bis 412. September. Güstrow.) RÜHLE.

Grimmer, *Entgegnung zu der vorstehenden Erwiderung.* Vf. bleibt dabei, daß den Mittelwerten KOOPERS auch kein praktischer Wert zukommt (vgl. vorsteh. Ref.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 412—13. September.) RÜHLE.

Grimmer, *Zur Kenntnis der Milchperoxydase.* (Vf., S. 485.) Die Verss. des Vfs., die im einzelnen nicht kurz referiert werden können, ergeben, daß die oxydierende Wrkg. der rohen Milch weder durch anorganische Katalysatoren irgendwelcher Art, noch durch alkal. Rk. (HESSE u. KOOPER, Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel 21. 385; C. 1911. I. 1604; vgl. auch BORDAS und TOUPLAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1011; C. 1910. I. 374 und Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 118; C. 1910. I. 1160) bedingt werden kann; dagegen ist zu vermuten, daß die Peroxydase, wenn auch nicht eine Funktion des Milchalbumins, so doch eines

diesen sehr nahestehenden anderen, bisher unbekanntem Körpers ist. Dafür spricht, daß die Löslichkeits- und Fällungsverhältnisse der Peroxydase dieselben sind wie die des Milchalbumins, und daß jede Denaturierung des Albumins, durch Erhitzen oder Einw. verschiedener Verbb., auch eine Zerstörung des Fermentes zur Folge hat. Über die Herkunft des Fermentes läßt sich mit Sicherheit nichts sagen, aus dem Blute kann es nicht stammen. Da die Peroxydase als ein intracelluläres Ferment anzusprechen ist (vgl. Vf., *Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 5. 243 u. WALLACH-Festschrift, S. 452; C. 1909. II. 140 u. 1685), kann sie nicht wohl als eine einfache Funktion des Milchalbumins selbst, das aus dem Blute stammt, angesprochen werden. Denkbar ist nur, daß das in der Zelle produzierte und bei deren Zerstörung austretende Ferment entweder selbst ein Eiweißkörper ist, oder große Neigung hat, vom Milchalbumin adsorbiert zu werden, so daß es nicht durch spontan entstehende indifferente Ndd. von diesem getrennt werden kann. (*Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 7. 395—402. September. *Milchwirtsch. Anst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Pommern.* [Direktor: EICHOFF.]) RÜHLE.

J. J. Van Eck, *Über das Verhalten der Peroxydase in der Kuhmilch beim Erhitzen.* Rohe und sterile Milch wurden in wechselnden Mengenverhältnissen miteinander gemischt, die verschiedenen Mischungen der STORCHSchen Rk. unterworfen, und die hierbei auftretende Färbung verglichen mit der Färbung, welche beobachtet wurde, wenn Milch, die auf verschiedene hohe Temp. erhitzt worden war, mit p-Phenylendiamin und H_2O_2 nach STORCH behandelt wurde. Auf diese Weise ließ sich der Peroxydasegehalt eines auf eine bestimmte Temp. erhitzten Milchmusters zahlenmäßig bestimmen. Es zeigte sich, daß die Aktivitätsverminderung, welche die Peroxydase beim Erhitzen erleidet, die Folge einer monomolekularen Rk. ist, die man sich durch die Gleichung:



veranschaulichen kann. Eine Temperaturgrenze, oberhalb welcher die Peroxydase nicht mehr in der Milch vorhanden ist, existiert nicht. Die Vernichtung des Enzyms geht um so schneller vor sich, je stärker man erhitzt; damit aber soviel von dem Enzym vernichtet wird, daß der Rest praktisch nicht mehr nachweisbar ist, dazu ist stets einige Zeit erforderlich. Die Verss. erklären vollständig die Tatsache, daß die als „obere Temperaturgrenze“ für die Milchperoxydase von den verschiedenen Untersuchern angegebenen Werte nicht unwesentlich voneinander abweichen. (*Chemisch Weekblad* 8. 691—702. 16/9. Leiden.) HENLE.

Philippe Malvezin, *Über die Einwirkung des Stickstoffs auf Wein.* Die früheren Unters. (S. 44) werden dahin ergänzt, daß die fällende Wrkg. des N auf den Gerbstoff des Weines nur gleichzeitig mit der Einw. gewisser Bakterien (*Mycodermaarten*) stattfindet. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 29. 73—74. Juli-August. *Weinvers.-Stat. des Médoc.*) RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Beitrag zur Kenntnis des Hefen- oder Trübweins.* Hefen- oder Trübwein wird gewonnen durch Auspressen von frischer Weinhefe. Die Unters. des Vf. erstreckten sich auf Trauben- und Birnenweinen, die zugehörigen Hefenweine und die Hefe, welche 3 Anteile der Gärung des Mostes getrennt analysiert wurden. Die Analyse der Weine ergab das Bild in Tabelle I.

Die Analysenzahlen der betreffenden Hefen ergeben sich aus Tabelle II.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß der Trübwein stets ärmer an A. ist wie der abgestochene Wein, der Extraktgehalt ist bedeutend erhöht bei Traubenweinen, bei Obstwein ist er ungefähr gleich. Der Stickstoffgehalt ist bei Trüb-

Tabelle I.

	Alkohol Vol.-%	Extrakt (direkt) ‰	Extrakt (indirekt) ‰	Asche ‰	Säure ‰	Flüchtige Säure ‰	Stickstoff ‰	Aschenalkali- tät (con n. KOH für 1 l)	Aschenalkali- tätzahl	P ₂ O ₅ ‰
Weißwein A	6,9	26,0	26,4	2,01	12,9	0,3	0,40	17,5	8,7	0,35
Zugehöriger Trübwein . .	6,5	38,7	36,9	2,78	11,4	0,3	1,92	12,0	4,3	0,84
Weißwein B	8,2	26,0	25,8	2,03	11,7	0,2	0,57	15,0	7,4	0,36
Zugehöriger Trübwein . .	7,4	47,9	44,2	2,98	11,8	0,3	2,49	3,4	1,1	1,05
Birnenwein A	6,3	32,3	31,0	3,87	2,7	1,0	0,12	44,0	11,4	—
Zugehöriger Trübwein . .	5,1	35,4	34,9	4,16	3,0	2,0	0,36	35,0	8,4	—
Birnenwein B	6,0	31,3	29,4	3,35	3,6	0,5	0,08	35,0	10,4	—
Zugehöriger Trübwein . .	5,6	32,7	30,3	3,59	2,5	1,0	0,38	34,0	9,5	—
Birnenwein C	6,1	31,5	30,6	3,52	2,7	0,7	0,09	39,0	11,1	—
Zugehöriger Trübwein . .	5,9	29,4	28,2	3,53	2,5	1,7	0,16	38,0	10,8	—

Tabelle II.

Hefe aus	Alkohol %	Trocken- substanz %	Asche %	Asche in % der Trocken- substanz	Säure (resp. Äpfelsäure) %	Säure in Säuregraden	Flüchtige Stoffe %	Stickstoff %	Stickstoff in % d. Trocken- substanz
Traubenwein A	2,2	48,7	7,05	14,5	8,5	113,0	0,05	1,97	4,0
„ B	3,6	35,4	3,80	10,7	5,6	74,3	0,05	2,03	5,7
Birnenwein A	3,1	25,0	0,92	3,7	0,91	13,5	0,20	1,23	4,9
„ B	3,3	21,0	0,66	3,2	0,68	10,1	0,14	0,81	3,9
„ C	3,1	27,1	0,99	3,7	0,94	14,0	0,19	1,20	4,4

weinen sehr hoch, die Aschenalkalität ist bei Traubentrübweinen stark herabgesetzt, eine Folge des hohen P₂O₅-Gehalts. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. f. Pharm. 49. 519—23. 16/9. Wädenswil. Chem. Abt. der Versuchsanst. für Obst-, Wein- und Gartenbau.)

GRIMME.

Emil Baur und Hermann Barschall, *Beiträge zur Kenntnis des Fleischextraktes*. In Ergänzung des früheren Referates (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 24. 552; C. 1906. II. 1351) sei folgendes hier noch mitgeteilt. Zur Abscheidung der Aminosäuren ist von E. FISCHER u. BERGELL die äth. Lsg. von β -Naphthalinsulfochlorid empfohlen worden. Die Verwendung dieser Rk. wurde von Vf. auf die Filtrate vom Phosphorwolframd. bei Fleischextrakt und Peptone ausgedehnt. Dabei ergab sich, daß mindestens 18 Stdn. geschüttelt werden mußte, um eine konstante Ausbeute zu erhalten. Da die Naphthalinsulfonaminsäuren nicht völlig unl. in W. sind, so liegt hierin eine Fehlerquelle für die quant. Best. der Aminosäuren in den erwähnten Präparaten. Die nach dem Schütteln getrennte wss. Schicht, liefert auf Zusatz von HCl eine voluminöse Fällung, die beim Stehen sich als Öl abscheidet; dieses ist ein Gemenge von Naphthalinsulfoverbindungen verschiedener Aminosäuren, das nach Übersichten mit W. u. Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Der Nd. wurde gesammelt u. darin der N nach KJELDAHL best. MERCK'S Peptonum e carne lieferte auf diesem Wege 3%, WITTE'S Pepton 0,5%, LIEBIG'S Fleischextrakt 0,9, „Neues Fleischextrakt mit der Flagge“ 0,7% Amino-N. Die ölige Beschaffenheit des anfänglich erhaltenen Nd. rührt wahrscheinlich vom Methylamin her.

Beim Erhitzen von Asparaginsäure mit Traubenzucker im Autoklaven bei höherer Temp. entsteht NH_3 u. Bernsteinsäure; bei 170° nach 3-stünd. Erhitzen erhält man 70% der theoretisch möglichen Ausbeute an NH_3 . Es ist dadurch erwiesen, daß die für die Bernsteinsäure des Fleischextraktes angenommene Bildungsweise aus Asparaginsäure durch reduzierende Einw. von Glucose bei Temperaturen oberhalb 100° wirklich eintreten kann.

Die gesamten Resultate führen zu dem Schlusse, daß die Bernsteinsäure des Fleischextraktes in demselben fertig gebildet vorkommt u. daß sie nicht erst nach Einw. von S. auf das Extrakt entsteht; als Quelle dieser S. kommt die Asparaginsäure in Betracht. Die Ggw. von Bernsteinsäure im Fleischextrakte kann als sicheres Kennzeichen der Fäulnis nicht angesehen werden. Die Bestst. von Kreatin, Kreatinin u. Aminosäuren in einer Anzahl von Handelspräparaten lassen charakteristische Unterschiede zu Tage treten, die auf Ursprung u. Herstellungsweise dieser Waren Schlüsse zu ziehen gestatten. Die N-Verteilung in LIEBIGS Fleischextrakt kann mit den gewonnenen Analysenwerten (vgl. auch l. c.) auf die N-Verteilung im wss. Auszug von Fleisch in stimmender Weise zurückgeführt werden. (Experim. u. kritische Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen zur einheitl. Unters. u. Beurteil. von Nahrungs u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das D. Reich I. 1—24. Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

H. Jastrowitz und H. Beuttenmüller, *Über die diabetische Acidose und ihre Beeinflussung durch Haferkuren*. In der Absicht, aus dem Verhalten einzelner Faktoren der diabetischen Stoffwechselstörung vielleicht Hinweise auf die Prognose des Falles oder auf die Wirkungsweise der Diät besonders des Hafers zu erhalten, wurden 3 schwere Diabetiker einer länger dauernden klinischen Beobachtung unterzogen und Glucosurie, Ketonurie sowie die Verteilung einiger N-haltiger Bestandteile (NH_3 , Harnstoff, Rest-N) dabei verfolgt. Die Glucosurie war während der Hafertage stets geringer als die Kohlenhydratzufuhr. Die Beeinflussung der Zuckerausscheidung durch den Hafer war nicht abhängig von der Schwere des Falles. Wahrscheinlich spielt bei der Wrkg. des Hafers eine Retention von Kohlenhydraten im Blute eine Rolle. Die günstige Einw. des Hafers auf die Glucosurie war bei Wiederholung nicht stets die gleiche, selbst da wo Zucker bis auf Spuren aus dem Harn verschwand. Trotz prompten Rückganges der Acidose nach Verabreichung des Hafers gelang es nicht, selbst bei hohen Natrondosen, dieselbe völlig zum Verschwinden zu bringen; vielmehr ist anzunehmen, daß trotz vermehrter Ausscheidung Ketonsubstanzen in erheblicher Menge im Körper zurückbleiben. — Die N-Verteilung ließ an einigen Tagen eine durch Acidose nicht erklärte Vermehrung des NH_3 -Gehaltes sowie des desoxydablen N erkennen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 365—81. 3/8. Halb. Med. Poliklinik.) GUGGENHEIM.

Anna Zwetkow, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Eisen und Arsenik als Mittel gegen die Chlorose*. Durch wöchentlich vorgenommene Hämoglobin- und Erythrocytenbestst. wurde an 33 Patienten die Wirksamkeit von Fe und As bei der Chlorosebehandlung studiert, um festzustellen, wie sich der Einfluß dieser Stoffe einzeln und kombiniert verhält. Die Befunde werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Behandlung der Chlorose mit Arsenikpräparaten (arsenige S.), intern oder subcutan, ist allein nicht imstande eine wesentliche Verbesserung des Zustandes, Zunahme des Hämoglobins oder Vermehrung der roten Blutkörperchen, hervorzurufen. Da bei pernicioöser Anämie die Arseniktherapie häufig von bestem

Erfolg begleitet ist, besteht somit ein Gegensatz bei diesen beiden Erkrankungen, der auf einer völligen Wesenverschiedenheit der ätiologischen Momente beruhen muß. Die Behandlung der Chlorose mit Eisen (FeSO_4) bewirkt meist eine rasche Zunahme des Hämoglobingehaltes u. bei verminderter Erythrocytenzahl auch eine Vermehrung derselben. Dabei zeigt sich nur ein geringer Unterschied der Regeneration des Hämoglobins und auch der Erythrocyten in den einzelnen Behandlungswochen. Die kombinierte Behandlung (3-mal täglich 0,002—0,003 g Arsenige S. — übliche Dosen von FeSO_4) gibt im Durchschnitt eine wesentlich beschleunigte Besserung des Zustandes im Vergleich zum Heilungsverlauf der Chlorose mit bloßer Fe-Behandlung. Man findet die intensivste Zunahme an Hämoglobin schon in der 2. und 3. Woche der Behandlung und eine 2—3-mal intensivere Neubildung als bei bloßer Fe-Therapie. Die verstärkende Wrkg. der kombinierten Therapie ist dahin aufzufassen, daß der Arsenik, obschon für sich allein nicht wirksam unter gleichzeitigem Einfluß einer wirksamen Fe-Behandlung die regenerativen Funktionen der blutbildenden Organe anzuregen vermag. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 393—416. 3/8. Bern. Med. Poliklinik der Univ.) GUGGENHEIM.

Edmund Hoke und Julius Rihl, *Experimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung des Kreislaufes und der Atmung durch das Salvarsan*. Die an Kaninchen ausgeführten Verss. führten zu dem Schlusse, daß die Giftwirkung des Salvarsans im wesentlichen eine Arsenwrkg. ist. (Vgl. PISTORIUS, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 16. 188.) Die Kreislaufwrkg. der alkal. Salvarsanwrkg. ist eine Blutdrucksenkung, die in erster Linie durch eine Beeinflussung der nervösen Zentralorgane veranlaßt wird. Als zweiter Faktor kommt eine periphere Wrkg. in Betracht. Die am wenigsten bedeutungsvolle Komponente ist die direkt herzscheidende Wrkg. Als therapeutische Direktiven käme nach diesen Befunden in erster Linie die Anwendung von Campher u. Strychnin, dann Adrenalin in Betracht. — Die Dosis letalis beträgt pro kg Kaninchen 0,101 g in saurer, 0,204 in alkal. Lsg. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 332—39. 3/8. Prag. Inst. f. exper. Path. der deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

Alexandre Hébert, *Über eine vom Knie des Niger stammende salzhaltige Erde*. Es handelt sich um eine von DE GIRONCOURT am Knie des Niger aufgefundene, mit Kochsalzkryställchen durchsetzte Erde. Die vom Vf. ausgeführte Analyse ergab folgende Werte. Chlor: 4,05%, Schwefelsäure: 5,26%, Salpetersäure: 0,007%, Kieselsäure: 71,00%, Tonerde: 1,05%, Eisenoxyd: 1,45%, Kalk: 2,24%, Magnesia: 2,50%, Natron: 7,98%, Gesamt-N: 0,042%, Kohlensäure und Kali: Spuren. Phosphorsäure fehlt. Die Erde ist also mit NaCl und Na_2SO_4 durchsetzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 842—43. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

Hjalmar von Feilitzen und Ivar Lugner, *Weitere Untersuchungen über die Hygroskopizität einiger neuerer Stickstoffdüngemittel*. In trockener Luft nahm Kalkstickstoff in 25 Tagen um 5,2% zu, Kalksalpeter um 8,8, bzgl. 12,4%; auffällig ist die große Zunahme von Mischungen beider Düngemittel miteinander, die diejenige des einzelnen Düngemittels bedeutend übertrifft. In feuchter Luft war das Verhältnis ein ähnliches (vgl. auch Vf., FÜHLINGS Landw. Ztg. 1911). (Chem.-Ztg. 35. 985—86. 9/9. Jönköping. Vers.-Stat. d. Schwed. Moorkulturvereins.) RÜHLE.

A. Eichinger, *Salzbusch*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der unter dem Sammelnamen Salzbusch (englisch Saltbusch, in Südwestafrika Brackbusch) verstandenen Pflanzenarten, Angaben über ihre etwaige Kultur, ihren Wert als Futtermittel und ihre Zus. (Der Pflanze 7. 387—97. Juli. Amani.) KEMPE.

J. Paechtner, *Heilsame Wirkung des Alkohols bei Maul- und Klauenseuche*. Vf. weist auf mannigfache Angaben über eine Heilwrkg. des A. bei Maul- und Klauenseuche hin. Die desinfizierenden und entgiftenden Eigenschaften des A., sowie seine fieberdämpfende Kraft und anregende Herzwrg. scheinen sich auch bei der Maul- u. Klauenseuche nützlich zu machen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 449. 14/9.) KEMPE.

M. Küstenmacher, *Bericht über die im Auftrage des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie ausgeführten Fütterungsversuche der Bienen mit denaturiertem Zucker*. Verwendet wurden 2 Proben Zucker, von denen die eine mit Teer, die andere mit Tieröl vergällt war. Sie haben sich bei den damit angestellten Verss. als vorzüglich zur Einfütterung der Bienen geeignet erwiesen. Die gewonnenen Honige waren hellgelb, dem Lindenhonig ähnlich, der Geschmack war gut, honigartig, sehr süß, leicht adstringierend, der Geruch war honigartig. Derjenige Honig, der von dem mit Teer vergällten Zucker stammte, besaß eine grüne Opalescenz, der von dem mit Tieröl vergällten Zucker stammende Honig eine rötliche. Da Zuckerhonig keine Opalescenz zeigt, so kann sie in den hier vorliegenden Fällen nur aus dem Teer stammen; mit den Honigen angestellte Rkk. auf Anilin, Pyridin, Phenole, Pyrrol usw. fielen negativ aus. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 851—55. September. Dahlem bei Berlin. Kgl. Gärtnerlehranst.) RÜHLE.

H. T. Cranfield, *Die Wirkung der Fütterung mit Cocoskuchen und Leinkuchen auf die Zusammensetzung des Butterfettes*. Die vom Vf. angestellten Fütterungsverss. ergaben für Cocoskuchen ein Fallen der Refraktometeranzeige (von 46,5 auf 44 bei 35°) u., entsprechend den Befunden LÜHRIGS (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 11. 11; C. 1906. I. 603), ein erhebliches Ansteigen (von 2,3 auf 3,7) der POLENSKESchen Zahl über den von POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; C. 1904. I. 905) angegebenen Höchstwert; bei Leinkuchen war ein Steigen der Refraktometeranzeige (von 46,5 auf 48 bei 35°) und ein Fallen der POLENSKESchen Zahl (von 2,2 auf 1,5) zu beobachten. Das Verf. von SHREWSBURY und KNAPP (The Analyst 35. 385; C. 1910. II. 1168) besitzt keinen Vorteil gegenüber dem POLENSKESchen Verf. (The Analyst 36. 445—49. September.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ellen Gleditsch, *Über das Verhältnis zwischen Uran und Radium in aktiven Mineralien*. Die Verfasserin bestimmte das Verhältnis Radium : Uran für folgende Mineralien: Chalcolit, Carnotit, Gummit, Autunit, Pechblende, Samarskit, Broeggerit, Cleveit, Uranothorit, Fergusonit. Für dieses Verhältnis wurden Werte von $1,82-3,74 \times 10^7$ gefunden. Es existieren also Unregelmäßigkeiten; der Größenordnung nach ist das Verhältnis aber als konstant zu betrachten. Im allgemeinen haben die aus Norwegen stammenden Mineralien ein etwas höheres Verhältnis Ra : U wie die Joachimsthaler Pechblende; auch die Pechblende von Cornwall hat einen höheren Wert als die Joachimsthaler. (Le Radium 8. 256—73. Juli. [10/6.] Paris. Fac. des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

P. Laschtschenko, *Über die Umwandlung des Aragonits in Calcit*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1604; C. 1911. I. 1188.) Die Frage nach den Bedingungen der Umwandlung des Aragonits in Calcit bietet ein besonderes theoretisches Interesse aus dem Grunde, weil es sich um zwei monotrope Stoffe handelt. Deshalb wurde auch diese Umwandlung mehrfach diskutiert u. auch experimentell diskutiert, ohne jedoch eine vollkommene Aufklärung zu erzielen. Um derselben näher zu kommen, hatte Vf. die *Abkühlungswärmen* des auf bestimmte Temp. erhitzten *Aragonits und Calcits* in einem Calorimeter mit Nitrobenzol bestimmt. Es ergab sich, daß bis zu 400° die Abkühlungswärmen des Aragonits vollkommen identisch mit denjenigen von Calcit sind. Ein Unterschied beider Wärmemengen zeigt sich erst bei 445°, und steigt dann rasch bis 460–465°, wobei die Abkühlungswärme des Aragonits immer größer als diejenige des Calcits wird. Bei weiterer Temperatursteigerung vermindert sich die Abkühlungswärme des Aragonits, wird bei 470° abermals identisch mit derjenigen des Calcits, und von 600° an fangen beide Kurven der Abkühlungswärmen an schwach auseinander zu gehen. Gleichzeitige Dichtebest. der erwärmten Minerale haben gezeigt, daß bis zu 465° eine Umwandlung des Aragonits in Calcit nicht stattfindet. Die zwischen 445 bis 465° stattfindende Transformation des Aragonits, die von einer bedeutenden Wärmeabsorption und Trübung der betreffenden Krystalle begleitet wird, scheint seine Umwandlung in Calcit, die plötzlich bei 465–475° eintritt, einzuleiten. Die *Umwandlungswärme des Aragonits in Calcit* berechnet Vf. aus seinen Messungen zu +2,72 Cal. pro Mol. CaCO_3 , also identisch mit dem Zahlenwert (+2,36 Cal.) von FAVRE und SILBERMANN (Ann. Chim. et Phys. [3] 37. 434). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 793–803. 29/7. Phys.-chem. Lab. d. Polytechnikums in Nowotscherkask.)

V. ZAWIDZKI.

M. Henglein, *Barytkrystalle von Birkenau im krystallinen Odenwald*. Die auf Klüften im Granit sitzenden Krystalle zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Inneren das Prisma mit der Basis kombiniert teils einmal, teils zweimal eingeschlossen enthalten, also intermittierende Bildungen, Zonarstrukturen darstellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 530. 15/9. Karlsruhe.)

ETZOLD.

M. Oknow, *Über den inneren Aufbau des Martensits und Perlits*. Vf. untersuchte nach der von ihm (Metallurgie 8. 138; C. 1911. I. 1330) angegebenen Methode der aufeinander folgenden Schriffe unter gleichzeitiger Ausmessung der Dicke der einzelnen abgeschliffenen Schichten die Raumverteilung der Körner des Martensits und Perlits. Der Martensit besteht aus geraden, flachen Krystallen, der Perlit aus gebogenen Zementitlamellen, die in die M. des Ferrits eingelagert sind (vgl. Mikrophotogramme des Originals). (Metallurgie 8. 539–41. 8/9. Petersburg. Met. Lab. des Polytechn. Inst.)

GROSCHUFF.

George W. Plummer, *Über die Konstitution von Markasit und Pyrit*. Der Vf. wollte die Oxydationsstufe des Eisens in diesen beiden Mineralien klarlegen. Er stellte zu diesem Zweck folgende Verss. an: Einw. von CCl_4 -Dämpfen bei 250° u. dann bei 300°; das Resultat war, daß $\frac{3}{4}$ des Fe in jedem Mineral im Ferrozustand gefunden wurden; nebenbei bildete sich Schwefelchlorür, welches wie in besonderen Verss. dargetan wurde, nur 2,5% von Fe_2O_3 zum Ferrozustand reduzierte. Erhitzen mit 10% ig. CdSO_4 -Lsg. auf 250°; Markasit wurde zu etwa 35, Pyrit zu nahezu 40% zers.; hier wurden nur 20% des Fe als Ferroisen gefunden; H_2S , SO_2 und dergleichen traten auch nicht in Spuren auf. Erhitzen mit festem NH_4Cl ; sämtliches Fe wurde in Form von Ferro gefunden; die Ursache hiervon ist wahrscheinlich die reduzierende Wrkg. von gebildetem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

und H_2S . Erhitzen mit As_2O_3 im geschlossenen Rohr; es bildete sich eine, wahrscheinlich durch kolloidales As blau gefärbte M. — Die interessantesten Resultate wurden beim Schmelzen mit Wismutchlorid (Einfüllen in den $BiCl_3$ -Dampf nach vollständigem Verjagen des im Rohr vorhandenen W. im CO_2 -Strom) erhalten; der Nd. von Wismutoxychlorid wurde filtriert und das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert u. mit $KMnO_4$ titriert. In den beiden Mineralien wurde das gesamte Eisen in Ferroform vorgefunden. Der S war zu 91% in Bi_2S_3 verwandelt, der Rest in Schwefelchlorür verwandelt worden.

Aus diesen Resultaten zieht der Vf. den Schluß, daß beide Mineralien das gesamte Eisen im Ferrozustand enthalten u. daß ihnen die Formel $Fe \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ \diagup \\ S \end{matrix}$ zukommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1487—92. Sept. [22/7.] JOHN HARRISON Lab. of Chemistry Univ. Pennsylvania.) BLOCH.

V. Dürrfeld, *Über Rotnickelkies von Riechelsdorf*. Vf. entscheidet sich für rhomboedrische Ausbildung und gibt das Achsenverhältnis 1 : 0,9508. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 477—79. 5/9. Straßburg.) ETZOLD.

L. Duparc und R. Sabot, *Mineralogische Mitteilung. Chrysoberyll von Tokowaia (Ural), durchsichtig, 0,4726 : 1 : 0,5837, D. 3,6205. — Turmalin von Lipowaia, blaßrot, vollkommen durchsichtig, D. 3,0297. — Hämatit von Sysserskaya-Datcha, 1 : 1,36557, D. 5,262.* (Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 139—43. Mai-Juni.) ETZOLD.

H. Ungemach, *Atacamit*. Die Unters. ergab, daß der *Paratacamit* (HERBERT SMITH, Ztschr. f. Krystallogr. 43. 28; C. 1907. I. 1147) verzwillingter Atacamit ist. Das Achsenverhältnis wurde zu 0,87808 : 1 : 1,32710 bestimmt; Härte 3—3,5, D. 3,769—3,780. Die Zus. des Vorkommens von Antofagasta steht unten unter 1., die dessen von Le Boléo unter 2. Den Hauptteil der Arbeit bilden sehr eingehende kristallographische Beschreibungen, ein vollständiges Literaturverzeichnis und Besprechungen der älteren Unterss. sind beigegeben:

	Cl	Cu	CuO	H ₂ O	CoO	CaO	CO ₂
1.	16,48	14,75	55,81	13,09	—	—	—
2.	16,22	14,53	55,33	13,15	0,21	0,23	Sp.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 148—216. Mai-Juni.)

ETZOLD.

H. Ungemach, *Über den Datolith*. Vf. gibt bei der Aufstellung des Datolith der von LÉVY-DANA angegebenen den Vorzug vor der von RAMELSBERG verwendeten, bringt eigene kristallographische Beobachtungen u. schließlich kritische Betrachtungen der Arbeiten von GÖRGEY u. GOLDSCHMIDT (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 619; C. 1911. I. 837) und PALACHE (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 576). (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 459—76. 5/9. Honcourt bei Weiler, Unterelsaß.) ETZOLD.

J. E. Pogue, *Mineralogische Mitteilungen. Calaminkristalle von Chihuahua, Mexiko, werden in drei verschiedenen Typen kristallographisch beschrieben. — Asterismus an regelmäßigen Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada. Eine säulenförmige Biotitmasse enthält Phlogopit gesetzmäßig eingewachsen, vorwiegend in letzterem finden sich winzige, lange, sich meist unter 60° durchkreuzende, durch HF und NH_3 isolierbare Nadeln von lebhaftem Glanz und lebhaften Farben. Dieselben sind Rutil und bedingen bei dünnen Blättchen einen ausgeprägten Asterismus.* (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 455—58. 5/9. Washington.)

ETZOLD.

A. Fleischer, *Beiträge zur Frage der Ausdehnung des Magmas beim langsamen Erstarren*. Ein Stück einer bei einer Nickelverhüttung gefallenen Schlacke soll die Ausdehnung beim Erstarren „zweifello“ beweisen. Langegezogene Hohlräume in der Schlacke sind stets von einer ganz gttatten und einer von kleinen Kryställchen bedeckten Wand begrenzt, die Kryställchen erscheinen stets platt gedrückt und umgelegt, was Vf. auf einen durch Ausdehnung der noch weichen Zwischenwandungen und die Einw. des hierdurch entstandenen Gasdrucks auf die bereits gebildeten, aber noch weichen Kryställchen zurückführt. Schließlich werden die D.D. der durch 4—6-maliges Umschmelzen aus Orthoklas, Hornblende, Syenit und Trachyt entstandenen Gläser mitgeteilt.

	Orthoklas	Hornblende	Syenit	Trachyt
ungeschmolzen	2,56	3,205	2,985	2,569
geschmolzen	2,332	3,062	2,817	2,395.

(Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 62. 417—19; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 385—86. 2/9. Ref. MILCH.) ETZOLD.

B. Canaval, *Die Erzgänge der Siglitz bei Böckstein in Salzburg*. Vf. trägt alles zusammen, was sich aus der Geschichte, der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung, der chemischen Analyse und der Bergbau- und Hütten-technik über die Au- und Ag-führenden, im Gneis aufsetzenden Gänge sagen läßt, u. stellt daraus einem etwa wieder ins Leben tretenden Bergbau ein nicht ungünstiges Prognostikon. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 257—78. August. Klagenfurt.) ETZOLD.

E. Harbort, *Über das geologische Alter und die wirtschaftliche Bedeutung der Eisenerzlagerstätte von Schandelah in Braunschweig*. Die aus Toneisensteingedonenbruchstücken, Erzknohlen und -körnern, toniger u. kalkiger Substanz, Rollstücken von Quarz, Kieselschiefer, Feuerstein etc. bestehende Lagerstätte wird als diluviale Eisenerzseife erkannt, die von Schmelzwässern gebildet worden ist und wohl abgebaut werden könnte. Durchschnittsanalysen sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 308—12. September. Berlin.) ETZOLD.

Thomas L. Watson und Joel H. Watkins, *Ein neues Vorkommnis von Rutil in Vergesellschaftung mit Cyanit*. Das Vorkommnis befindet sich im äußersten Nordwesten der Charlotte County, Virginia. Es handelt sich um durch Regional-metamorphismus beeinflusste krystalline Schiefer augenscheinlich präkambrischen Alters, in denen als breite Zone Cyanitschiefer auftreten. Diese bestehen aus Quarz, Cyanit u. Sericit in stark wechselnden Verhältnissen u. lokal mit reichlichen Beimengungen von Rutil. Der Cyanit stellt grüne, blau oder farblose Säulen dar, welche alle Übergangsstadien in Muskovit aufweisen. Der Rutil bildet meist Einschlüsse sowohl im Cyanit wie im Quarz, stellenweise treten auch schwarzer Turmalin und Granat auf. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 195—201. September. Univ. of Virginia.) ETZOLD.

M. Lazarevic, *Einige Beiträge zu den Kriterien der reichen Sulfidzone*. Zur Genesis einiger Kupfererze bemerkt Vf., daß der Enargit der Hauptsache nach ein primäres Mineral ist, sich aber unter Umständen, höchstwahrscheinlich durch Regeneration, auch in der Zone der reichen Sulfide sekundär bilden könne. Die Existenzfähigkeit von Covellin u. Kupferglanz als primäre Mineralien auf hydrothermal gebildeten Lagerstätten zu verneinen, ist nach Vf. unbegründet. Die Ursache des seltenen primären V. der reichen Kupfersulfide liegt nicht in der metastabilen Existenzfähigkeit derselben als Verb., sondern in der chemischen

Zus. der hier in Betracht kommenden Lsgg. und in den Massenverhältnissen der einzelnen Komponenten zueinander. Bezüglich der *Genesis des Kaolins* in sulfidischen Erzlagerstätten und dessen Ggw. in der Zone der reichen Sulfide kommt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Durch die Einw. deszendierender saurer Lsgg. wird sich in den sekundären Zonen der sulfidischen Lagerstätten (in denen H_2SO_4 die größte Rolle spielt) kein Kaolin bilden. — 2. Die Vorstellung über die Kaolinbildung aus Sericit durch H_2SO_4 ist eine chemisch wenig begründete Annahme. — 3. Der Kaolin der Erzlagerstätten ist gleicher Entstehung wie jener des Nebengesteins. Er stellt in der Lagerstätte ein Überbleibsel des durch die Erze metasomatisch verdrängten Nebengesteins dar. Beide sind in der Phase der Propylitisierung entstanden und von den zeitlich unmittelbar nachfolgenden Erzsgg. bereits zum größten Teil fertig gebildet angetroffen worden. — 4. Der Kaolin u. der Kaolinierungsprozeß sind in den sulfidischen Lagerstätten als Prodd. der postvulkanischen Wrkgg. aufzufassen und stellen in den Lagerstätten der propylitischen „Jungen Gold-Silber-Formation“ die Endstadien der Propylitisierung dar. Als wirkendes Agens ist mit Rücksicht auf die gleichzeitige Verkiesung des Nebengesteins höchstwahrscheinlich H_2S anzunehmen. — 5. Das Vorhandensein des Kaolins in den sekundären Zonen der Erzlagerstätten u. dessen auffallende Konzentration bei Ggw. von Covellin sind auf die mechanische Tätigkeit der umlaufenden WW. zurückzuführen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 321—27. September. LEOBEN.) ETZOLD.

Heinrich Löwy, *Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine*. Vf. bestimmte die DE. und die Leitfähigkeit einer Anzahl von Gesteinen und letztere Eigenschaft allein bei vielen Erzen. Die Leitfähigkeit wird in erheblicher Weise durch den Wassergehalt beeinflußt, infolgedessen wurden die Proben getrocknet. Die Bestst. bestätigten, daß die die Erdkruste zusammensetzenden Gesteine für elektrische Wellen durchlässig und daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinen in elektrischer Beziehung so gering sind, daß an den Trennungsflächen keine störenden Reflexionen auftreten (vgl. LÖWY u. LEIMBACH, Physikal. Ztschr. 11. 697). Aus den Verss. ergibt sich die Möglichkeit, Schlüsse auf die Beschaffenheit des Erdinnern zu ziehen und in sehr trockenen Gegenden unterirdisch auf weite Strecken zu telegraphieren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 573—79. 15/9.; Ann. der Physik [4] 36. 125—33. 3/10. Göttingen.) ETZOLD.

Heinrich Löwy, *Systematische Erforschung des Erdinnern mittels elektrischer Wellen*. Vf. setzt in dem Vortrag auseinander, wie er sich auf Grund seiner Arbeiten (Physikal. Ztschr. 11. 697; C. 1910. II. 1085) die systematische Unters. des Erdinnern auf nutzbare Lagerstätten denkt. Er hält für ein Gebiet von 300000 qkm (Österreich) 30, je etwa 150 m tiefe und ca. 100000 Mark kostende Bohrlöcher für ausreichend. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 279—87. Aug. Göttingen.) ETZOLD.

L. Finckh, *Über eine vereinfachte graphische Darstellung der chemischen Gesteinszusammensetzung unter Benutzung der Osannschen Analysenwerte*. Die Methode ist eine Weiterbildung der von BECKE gegebenen und bringt das Verhältnis zwischen salischen u. femischen Gemengteilen deutlicher zum Ausdruck. Weiteres ist im Original nachzulesen. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 62. 284—91; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 386—87. 2/9. Ref. MILCH.) ETZOLD.

Kurt Beck, *Petrographisch-geologische Untersuchung des Salzgebirges an der oberen Aller im Vergleich mit dem Staßfurter und Hannoverschen Lagerstättentypus*. In der Arbeit werden die von den Gewerkschaften Burbach, Walbeck u. Einigkeit geschaffenen Aufschlüsse unter Zitierung technisch-chemischer Analysen geologisch-

petrographisch beschrieben und daraus die Übereinstimmungen und Abweichungen in der Entw. des Salzgebirges festgestellt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 289 bis 308. September. Leipzig.)
ETZOLD.

Stanislas Meunier, *Ein vor kurzem an das Museum gelangter ägyptischer Meteorit*. Der vollkommen unverletzte, 320 g wiegende Stein gehört zu einem Meteorfall, welcher sich am 29. Juni 1911 früh 9 Uhr 40 km östlich von Alexandrien ereignete. Vf. glaubt, daß derselbe einen ganz neuen Typus repräsentiert und nennt denselben nach dem Fundorte *Nakhlit*. Die Oberfläche der schwarzen Kruste weist einen höchst auffälligen emailartigen Glanz auf, woraus auf reichliche Feldspatgemengteile geschlossen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 524—26. [4/9.*])
ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. A. A. Auzies, *Neue Methode zur Bestimmung der verschiedenen Elemente einer organischen Substanz*. 1. Analyse einer C, H, O, N enthaltenden Substanz. Die Verbrennungsröhre ist wie gewöhnlich angeordnet, indessen ist das CuO durch thorerdehaltige Pflöpfen aus Asbest oder Baumwolle ersetzt. Zur Darst. der letzteren trinkt man Baumwolle mit Thorsalzlsg., taucht sie in NH₃ ein und verascht. Über diesem Oxydationsmittel verbrennen C, H u. N zu CO₂, H₂O und NO₂; man leitet die Gase nacheinander über CaCl₂, durch eine titrierte, salzsaure Cu₂Cl₂-Lsg. und durch Kalilauge. Man wägt das H₂O, die CO₂ und titriert die Cu₂Cl₂-Lsg. durch SnCl₂ nach FERDINAND JEAN im Sinne der Gleichung:



2. Analyse einer C, H, O, N, S enthaltenden Substanz. Man verfährt wie oben, fügt aber hinter die Thorerdeschicht einen Pflöpfen aus PbO₂ ein, den man von der Thorerde durch Asbest trennt. Besser ist es, die Thorerde und das PbO₂ in zwei besondere Schiffchen unterzubringen, deren Maße im Original angegeben sind. Der S verbrennt zu SO₂, welches vom PbO₂ in Form von PbSO₄ gebunden wird. Man behandelt das PbO₂ nach der Analyse mit HCl und bringt das ungel. bleibende PbSO₄ zur Wägung.

3. Analyse einer C, H, O, N, S, Cl, Br, J enthaltenden Substanz. In den Fällen, wo alle diese Elemente zugegen sind, bestimmt man C, H, N, O, S wie oben. Die Halogene werden durch Silberchromat als AgCl, AgBr und AgJ gebunden. Man behandelt das Silberchromat nach der Analyse mit NH₃, wobei das überschüssige Ag₂CrO₄ und das AgCl in Lsg. gehen, während AgBr und AgJ ungel. bleiben. Man filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an, wodurch das AgCl wieder gefällt wird, während das Ag₂CrO₄ in Lsg. bleibt. Das AgCl wird in KCN gel. und in üblicher Weise bestimmt. Das auf dem Filter verbliebene Gemisch von AgBr u. AgJ behandelt man mit KCN, wobei das AgJ gel wird, das AgBr aber ungel. bleibt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 814—19 20/8.—5/9. [22/6.] Toulouse.)
DÜSTERBEHN.

Karl Pfeiffer, *Beiträge zur Frage der mechanischen Bodenanalyse und die Bestimmung der Bodenoberfläche mittels Benetzungswärme und Hygroskopizität*. Vf. will einen Beitrag zu der Frage liefern, ob die Größe der Benetzungswärme oder der Hygroskopizität den Boden besser kennzeichnet, wie MITSCHERLICH behauptet, als die verschiedenen Korngruppen der mechanischen Bodenanalyse. Aus seinen Unterss. zieht er den Schluß, daß die Bodenoberflächenbestst. der Bodenkunde

zwar große Dienste leisten können, aber noch nicht einwandfrei genug sind, um die von MITSCHERLICH beanspruchte Stellung einzunehmen. Die mechanische Bodenanalyse darf auch in Zukunft nicht außer Acht gelassen werden. Eine agronomische Bodenbezeichnung ist ohne sie nicht möglich. (Landw. Jahrb. 41. 1—55. 26/8.) KEMPE.

G. Fr. Meyer, *Zur Probenahme von Fabrikabwässern*. Schwimmen auf dem W. Fettschichten, so wurde bisher übersehen, daß bei dem Schöpfen solcher Wässer infolge der D. verhältnismäßig mehr Fett in das Schöpfgefäß fließt, als der Oberfläche der geschöpften Wassermenge entspricht. Eine Vorrichtung zur Probenahme, die diesen Fehler vermeidet, wird beschrieben. (Chem.-Ztg. 35. 997. 12/9. Braunschweig.) RÜHLE.

Heinrich Cappenberg, *Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen*. Vf. hat ein dem von WARUNIS (S. 1059) ausgearbeiteten Verf. in allen wesentlichen Punkten gleiches Verf. bereits vor einiger Zeit ausgearbeitet und es inzwischen durch Ersatz des Ätzkali-Natriumsuperoxydgemisches durch eine 10%ig. methylalkoh. KOH für die Halogenbest. in Lipoiden verbessert (vgl. Vf., S. 900). (Chem.-Ztg. 35. 999. 12/9. [30/8.] Waedenswil.) RÜHLE.

Jean Dormane, *Über die Bestimmung des Phosphors im Wein*. Vf. bespricht zusammenfassend die verschiedenen Verbindungsarten, in denen P im Wein, wie überhaupt in landwirtschaftlichen Prodd. vorkommt, und die Verf., die zur Anwendung gelangen, je nachdem die eine oder andere Verbindungsart bestimmt werden soll. Im Wein hat Vf. bestimmt den Gesamtgehalt an P, den Gehalt an P_2O_5 und den des in organischer Verbindung befindlichen P. In allen Fällen geht der Vf. vom trocknen Weinextrakt aus. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an P nach BERTHELOT wird der Extrakt aus 200 ccm Wein nach Zusatz von Kalkmilch verkohlt; die gepulverte Substanz wird in ein Platinschiffchen übergeführt und in diesem in einem Porzellanrohr in einem Luftstrom verascht; hinter dem Schiffchen ist das Rohr zuvor mit K_2CO_3 beschickt worden; nach erfolgtem Veraschen werden Asche u. K_2CO_3 in HCl gel. und die P_2O_5 wie üblich bestimmt. Zur Bestimmung der P_2O_5 wird das Extrakt aus 100 ccm Wein in der Kälte mit sehr verd. HCl behandelt und die erhaltene Lsg. wie üblich weiter verarbeitet. Zur Bestimmung der P_2O_5 und des in organischer Verbindung vorhandenen P wird das Extrakt aus 100 ccm Wein mit starker HCl etwa 2 Stdn. gekocht. Die Unterschiede zwischen den Werten, die bei einfacher Fällung der P_2O_5 (mittels Magnesiamischung) und bei doppelter Fällung (zuvor mit molybdänsaurem Ammonium) erhalten werden, sind fast nicht wahrnehmbar. Bei 3 Burgunderweinen, bei denen die Best. des Gesamtgehaltes an P auch durch Einw. von HNO_3 geschehen war, wurden gefunden (g in 1 l):

Gesamtgehalt an P als P_2O_5		P_2O_5	$P_2O_5 + P$ in organischer Verb. als P_2O_5
HNO_3 -Verf.	Verf. nach BERTHELOT		
0,220	0,231	0,160	0,205
0,448	0,461	0,390	0,422
0,345	0,373	0,224	0,243

Die Unterschiede zwischen den Werten der beiden ersten und der letzten Reihe zeigen, daß es im Weine Verbb. des P gibt, die sich durch HCl nicht zersetzen lassen. Die nach dem HNO_3 -Verf. erhaltenen Werte sind etwas geringer als

die nach dem BERTHELOTSchen Verf. erhaltenen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 29. 63—67. Juli—August. Moskau.) RÜHLE.

F. Mayer, *Zur Wertbestimmung des Graphits*. Das Verf. von SCHWARTZ (LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., 2. Bd., S. 818) ist nicht genau, da es zu geringe Werte gibt, kann aber zur vorläufigen Orientierung dienen. Weitere Verff. stellen den Glühverlust fest (vgl. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 773; C. 1908. II. 199; DENNSTEDT und KLÜNDER, Chem.-Ztg. 34. 485; C. 1910. II. 41); BOWNE (Chem. News 100. 162) benutzt hierbei zur Beschleunigung Zusatz von Fe_2O_3 . Nach diesen Verff. werden unter sich übereinstimmende, aber zu hohe Werte gefunden. Genaue Werte gibt die Best. der Verbrennungswärme unter Zusatz eines leicht verbrennlichen Stoffes. Dazu mischt Vf. 0,6 g Graphit mit 0,4 g Benzoesäure (Verbrennungswärme 6322 W.-E.), preßt daraus eine Pastille, deren Gewicht genau bestimmt wird, u. verbrennt in der BERTHELOTSchen Bombe. Von der entwickelten Wärmemenge ist der Betrag für die Zündung, die Benzoesäure u. etwa vorhandenen S (1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 entspricht 7,06 W.-E.) in Abzug zu bringen. Der Restbetrag rührt von graphitischem C her, von dem 1 kg 7900 W.-E. entwickelt. (Chem.-Ztg. 35. 1024—25. 19/9. Mannheim.) RÜHLE.

P. Mahler und E. Goutal, *Über die Benutzung der Verbrennung unter Druck zur Bestimmung des Kohlenstoffs der Stähle*. Vf. verbrennen die Stahlproben in einer besonderen Bombe von 1 l Fassungsvermögen in einer O-Atmosphäre unter 5—8 Atm. Druck. Die gebildete CO_2 wird in Barytwasser aufgefangen u. letzteres mit Oxalsäure in Ggw. von Phenolphthalein titriert. Die Silicium-, Nickel- und extraharten Stähle wurden zur Erleichterung der Verbrennung vorher mit dem gleichen Gewicht PbO gemischt. Die Resultate sind zufriedenstellend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 549—51. [11/9.*]) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Rascher qualitativer Nachweis der Elemente, deren Sulfide durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 327; C. 1908. II. 1125.) Der Vf. skizziert eine Methode, welche erlaubt, die Best. schnell, aber ohne quantitative Trennung der Elemente durchzuführen. Man behandelt die Sulfide mit HCl 1:4 und erhält eine Lsg. Ia. und einen Nd. IIa. Lsg. Ia. behandelt man mit NH_3 und erhält einen Nd. Ib. und eine Lsg. Ic. Nd. Ib. löst man in HCl und prüft in dieser Lsg. auf Blei mit A. und H_2SO_4 oder mit KJ ; auf Antimon mit KOH , AgNO_3 und NH_3 ; auf Zinn mit Zn usw. In der Lsg. Ic. ergibt H_2S einen gelben Nd. von Cadmium, im Filtrat hiervon NH_3 , Essigsäure und H_2S einen weißen von Zink. — Nd. IIa. wird mit HNO_3 behandelt, liefert eine Lsg. IIb. und einen Nd. IIc. Lsg. IIb. färbt sich mit NH_3 blau u. gibt mit einem Nagel: Kupfer. Tannin gibt orange-gelbe Färbung von Molybdän. Zn u. HCl lassen den Geruch von Arsenwasserstoff auftreten: Arsen; läßt das Aufkochen mit überschüssigem SnCl_2 und konz. HCl einen braunen Nd. entstehen, so findet sich Wismut vor. Der Nd. IIc. wird in Königswasser gel., HNO_3 durch HCl vertrieben; in dieser Lsg. gibt KJ einen roten Nd., SnCl_2 einen weißen, dann schwarzen, wenn Quecksilber vorhanden ist, FeSO_4 gibt in HCl -Lsg. die Ggw. von Gold an; KJ gibt eine mahagonibraune Lsg. von Platin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 812—14. 20/8.—5/9. [21/5.]) BLOCH.

J. Camille Delage, *Analyse des technischen Aluminiumsulfats*. Man wägt unter Vorsicht und möglichstem Luftabschluß 25 g ab, läßt diese mittels Trichter in einen 500 ccm-Kolben fallen, wäscht den Trichter nach, schüttelt, füllt auf 500 ccm auf und filtriert durch ein bei 100—105° getrocknetes Filter. Vom klaren

Filtrat verwendet man zweimal 50 ccm zur doppelten Best. von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 100 ccm und 200 ccm zur Best. von Fe_2O_3 ; dreimal 20 ccm zur Best. der freien Schwefelsäure. — Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Man fügt einige Tropfen Br oder 20 ccm Bromwasser zur Lsg., dampft in einer Porzellanschale auf dem Sandbad (120°) vollständig zur Trockne ein, erhitzt etwas stärker bis zur Entfärbung, nimmt nach dem Erkalten mit 20 ccm kochender HCl (1 : 1) auf, verd. nach der Lsg. auf 300 ccm, fügt überschüssiges NH_3 zu, kocht 10 Min. lang, dekantiert, löst von neuem in kochender HCl (1 : 1), verd. auf 300 ccm, fällt mit NH_3 und verfährt weiter wie üblich. — Bestimmung von Fe_2O_3 . Man fügt zu je 100 ccm Filtrat in einem 1 l-Kolben 10 ccm reine H_2SO_4 u. 1 g reine Zinkgranalien, erhitzt gelinde auf dem Sandbad bis zur vollständigen Lsg. des Zn und Reduktion von Ferriverbb., gibt etwa 2 g NaHCO_3 zu, verd. auf 500 ccm und titriert mittels $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg.; die gefundene Menge mal 1,428 und auf 100 bezogen, ergibt den Gehalt an Fe_2O_3 . Bei weniger als 0,3% (bis 0,1%) Fe nimmt man eine Lsg. von 50 g in 300 ccm, bei weniger als 0,1% nimmt man 100—200 g, gel. in 500 ccm W., füllt auf 1200 ccm auf und titriert mit einer eben zum Gebrauch hergestellten $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. Bei noch geringeren Mengen (weniger als 0,01%) titriert man colorimetrisch in Röhren nach EGGERTZ mit einer Lsg. von 0,251 g Klaviervdraht in verd. H_2SO_4 , die auf 1 l aufgefüllt ist. — Bestimmung der freien H_2SO_4 . Man verd. 20 ccm auf 100 ccm, gibt 3 Tropfen Methylorange zu, titriert mit $\frac{1}{1}$ -n. Lauge u. berechnet als SO_3 . — Zur Bestimmung des Unlöslichen trocknet man den auf dem Filter befindlichen Rückstand bei 100—105°. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 325—28. 15/9.)

BLOCH.

William Brooks Hicks, *Über die Anwendung von Schwefelchlorür bei der Bestimmung und Analyse der seltenen Erden*. Das zuerst von SMITH zur Zers. von Mineralien verwendete Schwefelchlorür zers. auch *Fergusonit*, *Euaxenit* und *Samarakit* vollständig, wobei Niob, Tantal, Titan und Wolfram in Form von flüchtigen Chloriden von Kieselsäure und den seltenen Erden abgetrennt werden. Die Hauptvorteile dieser Methode sind der rasche Verlauf der Zers., die Einfachheit und Billigkeit des App. Den Hauptnachteil bildet die Verarbeitung des flüchtigen Teiles, nämlich des Gemisches von überschüssigem S_2Cl_2 mit den flüchtigen Chloriden; sie gelingt am besten, wenn man das Gemisch in verd. HNO_3 einlaufen läßt und den ausgeschiedenen Schwefel durch Zufuhr von NH_4OH und H_2S entfernt. — Die Prüfung auf Scandium im nichtflüchtigen Teil ergab bei *Fergusonit* die Abwesenheit desselben. Dagegen zeigte er einen Gehalt von 2—3% Thorium und war radioaktiv. — Auch bei *Aschynit* ergab die Behandlung mit kieselflußsaurem Na und Na_2CO_3 nicht Scandium, sondern ein Gemisch von Yttrium und Thorium. Seine Zus. ergab: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ 53,55%, $\text{ThO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ etc. 41,30%, WO_3 0,17%, SnO_2 0,04%, FeO 0,82%, CaO 0,55%, PbO 0,91%, Gangart 0,22%, Glühverlust 2,25%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1492—96. September. [22/7.] JOHN HARRISON Lab. d. Chem. Univ. Pennsylvania.) BLOCH.

G. A. Sutterheim, *Gewichtsanalytische und titrimetrische Wertbestimmung von Mercuriammoniumchlorid*. Etwa 0,1 g des feingeriebenen Salzes versetzt man in einem Becherglas mit ca. 0,5 g KCN und etwas W., fügt 5 ccm NaOH -Lsg. hinzu und kocht, bis alles NH_3 verjagt ist. Man läßt 10 ccm Formaldehyd zufließen, erwärmt einige Zeit, filtriert das ausgeschiedene, womöglich zentrifugierte Hg ab, wäscht mit W., A. und Ä. nach und wägt. — Die titrimetrische Best. wird wie folgt ausgeführt. Man versetzt ca. 0,2 g feingeriebenes NH_4HgCl mit 3 ccm NaOH -Lsg. und 5 ccm W., erwärmt bis zur Verjagung des NH_3 , läßt erkalten, fügt überschüssige $\frac{1}{2}$ -n. KCN-Lsg. hinzu, versetzt nach völliger Lsg. des HgO mit

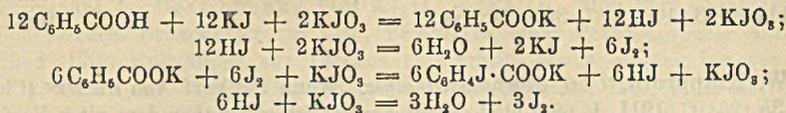
2 Tropfen Phenolphthalein und so viel HNO_3 , daß die Fl. eben noch alkal. reagiert, und titriert das nicht gebundene CN mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 zurück. (Pharmaceutisch Weckblad 48. 1085—87. 30/9. Rhoon.) HENLE.

W. Klapproth, *Über Milchsäureanalyse*. Wenn das Verf. von BESSON (Chem.-Ztg. 35. 26; C. 1911. I. 688) auch einen Fortschritt gegenüber dem alten Verf. bedeutet, so haften ihm doch noch verschiedene Mängel an. Deshalb wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 1 g der Säure wird mit 20 ccm dest. W. verd. u. mit n. NaOH (Phenolphthalein als Indicator) titriert; bei SS. von mittlerer Konzentration (43,5 u. 50 Gew.-%) werden noch 1 ccm, von hoher Konzentration noch 3 ccm n. NaOH noch zugesetzt, 5 Min. auf dem sd. Wasserbade erwärmt, mit n. H_2SO_4 zurücktitriert und 1 ccm n. H_2SO_4 im Überschuß zugefügt; es wird dann 2 Min. im sd. Wasserbade erwärmt u. mit n. NaOH fertig titriert. Die durch die erste Titration gefundenen ccm NaOH mal 9 geben den Gehalt an freier Säure in Gew.-% (Milchsäure + $\frac{1}{2}$ Milchsäureanhydrid), der Gesamtverbrauch an n. NaOH weniger die verbrauchten ccm H_2SO_4 mal 9 gibt den Gehalt an Gesamtsäure. Das alte Verf. gibt gegenüber diesem Verf. Mehrbefunde von 0,7—1,5%, bei hochprozentiger S. sogar bis 2,5%. Die Angabe des deutschen Arzneibuches, 5. Ausgabe, über Prüfung von Milchsäure wird richtiggestellt. (Chem.-Ztg. 35. 1026—27. 19/9. Nieder-Ingelheim a. Rh. Lab. d. chem. Fabrik C. H. BOEHRINGER SOHN.) RÜHLE.

Léon Ronnet, *Bestimmung der Ferrocyanide und Sulfofocyanate*. Zur gleichzeitigen Best. der Ferrocyanide und Sulfofocyanate in Gaswasser säuert man ein bekanntes Volumen des letzteren mit HCl stark an und versetzt es mit einem geringen Überschuß an h. FeCl_3 -Lsg., wobei Berlinerblau und Ferrisulfofocyanat entstehen. Man digeriert das Ganze eine halbe Stde. auf dem Wasserbade, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit sd. W. aus, bis das Filtrat neutral u. farblos abläuft. — Den Nd., das Berlinerblau, digeriert man 12—16 Stdn. mit der notwendigen Menge 10%ig. Kalilauge, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert eine aliquote Menge der Fl. ab, säuert das Filtrat mit 10%ig. H_2SO_4 an u. titriert die w. Fl. mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KMnO}_4 = 0,0422$ g Kaliumferrocyanid, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, oder 0,02866 g Berlinerblau, $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$. — Das Filtrat vom Berlinerblau (s. o.) bringt man auf ein bestimmtes Volumen, entfärbt einen aliquoten Teil desselben mit Na-Disulfidlg., erhitzt einige Augenblicke auf dem Wasserbade, gibt einen geringen Überschuß von 10%ig. Kupfersulfatlg. hinzu, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade absetzen, filtriert das Cuprosulfofocyanat ab und wäscht es mit sd. W., bis das Filtrat Cu-frei abläuft. Das Filter samt Inhalt behandelt man mit wss. NH_3 (1 : 3), säuert, sobald das Cuprosulfofocyanat gel. ist, mit 10%ig. H_2SO_4 an und titriert in der Hitze mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . 1 ccm der Titerflüssigkeit = 0,001616 g Kaliumsulfofocyanat, KCNS , oder 0,001266 g Ammoniumsulfofocyanat, NH_4CNS , oder 0,00175 g Calciumsulfofocyanat, $\text{Ca}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 336—37. 15/9. Reims.) DÜSTERBEHN.

Eduard Remy, *Über die quantitative Bestimmung der Benzoesäure*. Vf. bespricht die Methode nach MOHLER, beruhend auf die Überführung der S. in das rotbraune Ammoniumsalz der 3,5-Diamidbenzoesäure, die Best. als Bleizenzoat nach HAGER und die Extraktionsmethode nach REED (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1626; C. 1908. I. 413). Weit einfacher wie diese Verff. ist die Best. auf jodometrischem Wege. Man löst die Benzoesäure in 30 ccm 50%ig. A. und fügt je 10 ccm 5%ig. KJ- und KJO_3 -Lsg. hinzu. Benzoesäure wird in Monojodbenzoe-

säure übergeführt u. eine äquivalente Menge Jod wird frei, welche mit Thiosulfat titriert wird. Der Chemismus erklärt sich aus folgenden Gleichungen:



122 g Benzoesäure entsprechen 126,9 g Jod oder 1 Jod = 1,04 Benzoesäure. Die Methode ist an mehreren Beispielen erläutert. — Zwecks Best. der Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln, muß die S. erst nach den bekannten Verf. isoliert werden. (Apoth.-Ztg. 26. 835—36. 4/10. Bielefeld.) GRIMME.

Ch. Müller, *Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Rohrzuckermelassen.* — *Titration des reduzierten Kupfers mittels Cyankalium.* Vf. empfiehlt, die Best. des Cu_2O nicht durch Wägung sondern durch Titration mit Cyankaliumlsg., nach Auflösung in HCl und Zusatz eines Überschusses von NH_3 , vorzunehmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 71—72. Juli-August.) RÜHLE.

Franz Michel, *Über Hämochromogen und die spektroskopische Unterscheidung von Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin.* Zur Reduktion des Blutfarbstoffs zu Hämochromogen hat sich am vorteilhaftesten erwiesen eine alkoh.-alkal. Lsg. von Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), das bereits bei gewöhnlicher Temp. wirkt. Die Darst. und Anwendung des Mittels wird angegeben. Kohlenoxydhämoglobin wird bei gewöhnlicher Temp. von dem Mittel nicht reduziert, wohl aber das Oxyhämoglobin. (Chem.-Ztg. 35. 996. 12/9. Luxemburg.) RÜHLE.

R. Neumann, *Fettbestimmung in Futtermitteln mittels Trichloräthylen.* Die Fettbest. geschieht durch Ausschütteln von 5 g Substanz mit 100 ccm C_2HCl_3 bei gewöhnlicher Temp. und Verdunsten von 50 ccm der erhaltenen Lsg. Die Vorzüge dieses Mittels gegenüber Ä. werden besprochen und die Brauchbarkeit des Verf. an verschiedenen Beleganalysen gezeigt. (Chem.-Ztg. 35. 1025—26. 19/9. Leipzig-Möckern. Kgl. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

E. Bellmer, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen.* Sie beruht auf dem Vergleich der D. eines Öles mit dem eines Wasser-Alkoholgemisches. (Chem.-Ztg. 35. 997. 12/9.) RÜHLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Dextrins im Bier.* Da es schwer ist, die Dextrine bei der allgemein üblichen Art der Fällung mit A. in leicht filtrierbarer Form zu erhalten, empfiehlt Vf., 50 ccm Bier auf 4—5 ccm einzudampfen, mit A. zu fällen, zu zentrifugieren, den Nd. ein zweites Mal zu fällen, mit wenig Aceton oder Ä. zu waschen, und bei 80—90° und darauf über H_2SO_4 zu trocknen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 72—73. Juli-August. Callao. Peru.) RÜHLE.

W. Autenrieth und Gerhard Müller, *Über die colorimetrischen Bestimmungen des Zuckers, Kreatins und Kreatinins im Harn.* Die von Vf. in Gemeinschaft mit TESDORPF (Münch. med. Wehschr. 37. Nr. 34; C. 1910. II. 1333) veröffentlichten Bestst. der genannten Verbb. sind von Vf. jetzt genauer gefaßt und modifiziert worden. Für reine, farblose Zuckerlsgg. u. solche Zuckerharnen bereitet dies Verf. keine Schwierigkeiten. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Zucker in stark gefärbten Harnen colorimetrisch bestimmt werden soll. Statt des Blicacctats wird

jetzt eisenfreie Blutkohle verwendet, die man zur Entfernung des die colorimetrische Best. störenden Farbstoffes erst nach dem Kochen des verd. Harnes mit der BANGSchen Cu-Lsg. zusetzt (l. c.). Die eisenfreie Blutkohle nimmt aus dieser Cu-Lsg. keine Spur Kupfersalz auf. 50 ccm Harn werden in einem Jenaer Kochkölbchen von 150–200 ccm Inhalt mit 10 ccm des verd. Harnes (1 Vol. Harn + 4 oder 9 Vol. W.) 3 Min. gekocht. Man bringt den Inhalt des Kölbchens in das zum Abmessen der BANGSchen Lsg. benutzte Meßkölbchen zurück, kühlt rasch ab u. füllt unter Nachspülen des Kochkolbens mit Kaliumrhodanid bis zur Marke auf. Nun fügt man $\frac{1}{2}$ g feinste eisenfreie Blutkohle, die zuerst auf ihr Verb. zur BANGSchen Lsg. colorimetrisch geprüft wird, hinzu, läßt unter häufigem Umschütteln 5–10 Min. stehen und filtriert einige ccm durch trockene Doppelfilter ab. Das so erhaltene klare, reinblaue Filtrat wird im Colorimeter von AUTENRIETH-KAUFMANNschen weiter geprüft. Das Verf. empfiehlt sich zugleich für weniger gefärbte Harne. Falls ein Zuckerharn eine D. 1,020–1,030 oder eine höhere D. hat u. daher wahrscheinlich zuckerreich ist, so verd. man ihn mit W auf das 10fache oder noch stärker. Harne mit weniger als 1% Zucker werden nur auf das fünffache verd. Die colorimetrische Ablesung kann auch bei künstlichem Lichte vorgenommen werden. Die Firma F. HELIGE in Freiburg i. B. liefert für die colorimetrischen Zuckerbest. in neuerer Zeit geeichte geschlossene Glaskeile, welche mit einer Farbstofflg. gefüllt sind; für Best. von größerer Genauigkeit werden die von der genannten Firma angefertigten offenen Glaskeile zu verwenden sein, welche mit der mindestens 3 Tage fertigen BANGSchen Lsg. zu füllen sind. — Colorimetrische Best. werden immer dann mit Vorteil ausgeführt, wenn es sich um Feststellung sehr kleiner Substanzmengen handelt. Sie sollen in einem Untersuchungsmaterial höchstens in einer Menge von 10% vorhanden sein, was für alle Subst. des Harns, die colorimetrisch bestimmt werden können (Indican, Kreatin, Kreatinin, Traubenzucker), zutrifft. Eine Differenz von einem Skalenteil bei der Zuckerbest. verursacht nur einen sehr kleinen Fehler. — Das *Reduktionsvermögen* des n. Menschenharns ist keinen allzu großen Schwankungen unterworfen und entspricht durchschnittlich 0,15 bis 0,24% Glucose.

Zur *Best. des Kreatinins u. des Kreatins* nach der FOLINSchen colorimetrischen Methode wenden Vff. als Füllung des „Kreatinin Keiles“ eine $\frac{1}{6}$ n. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ an, für die Eichung dieses Keiles eine 0,1%ige wss. Lsg. von vorher bei 110° getrocknetem Kreatinin. Wechselnde, mittels Bürette abgemessene Mengen dieser Kreatininlg. werden im 1 l-Meßkolben mit je 15 ccm 1,2%ige wss. Pikrinsäurelg. u. 5 ccm 10%ige Natronlauge vermischt u. die Mischung auf 1 l verd. Diese Lsg. füllt man in die Kuvette des Colorimeters, verschiebt den Keil bis zur Farbgleichheit u. liest am Colorimeter den zugehörigen Skalenteil ab. Auf diese Weise wurden für 3–10 ccm der Kreatininlg. die zugehörigen Skalenteile ermittelt u. in eine Kurve eingetragen, aus der die den letzteren entsprechenden Kreatininmengen abzulesen sind. Die Best. im Harn führt man analog aus. 5 ccm des Harns werden im 1 l Meßkolben mit 15 ccm der Pikrinsäurelg. und 5 ccm NaOH nach 5 Min. langem Stehen bis zur Marke aufgefüllt, damit wird der Trog des Colorimeters gefüllt u. der colorimetrische Wert sofort ermittelt. Falls die Mischung nicht klar sein sollte, muß sie filtriert werden. — Zur Best. des Kreatins im Harn wird erst sein Kreatiningehalt ermittelt; dann erhitzt man den Harn mit HCl 3–3 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler behufs Überführung des Kreatins in Kreatinin, neutralisiert nach dem Erkalten die Fl., bringt das neutralisierte Gemisch auf ein bestimmtes Vol. u. verfährt wie bei der Kreatininbest. Aus der Differenz des jetzt gefundenen u. des präformierten Kreatinins ergibt sich der Gehalt des Harns an Kreatin. (Münc. med. Webschr. 58. Nr. 17. Freiburg i. B. Med. Abtlg. d. Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vf.)

W. Autenrieth und Albert Funk, *Über eine colorimetrische Bestimmung des Milchzuckers im Harn und in der Milch.* Die Best. des Milchzuckers läßt sich nach dem für Traubenzucker angegebenen Verf. (vgl. vorstehendes Referat) im Harn bei Lactosurie, sowie in der Milch colorimetrisch bestimmen. Der quantit. Best. des Milchzuckers im Harn muß der *qualitat. Nachweis* vorangehen. Falls freie Galactose ausgeschlossen ist, bietet der Nachweis der B. von Schleimsäure beim Eindampfen des Harns mit konz. HNO_3 einen sicheren Beweis für das Vorhandensein von Lactose. Mehr zu empfehlen ist hier für die Methode von WÖHLK (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 670; C. 1905. I. 406) und von MALFATTI (Centralbl. f. Krankh. d. Harn- u. Sexualorgane 16. 68). Man erwärmt 5 ccm des Harns mit 3–4 ccm starker, mindestens 10%ig. NH_3 -Lsg. und 4 Tropfen Kalilauge im h. W. Bei Ggw. von Milchzucker färbt sich die Mischung himbeer- oder rubinrot. Traubenzucker allein bewirkt bei dieser Probe eine braune bis braunrote Färbung, wenn der Zucker-gehalt mehr als 1% beträgt; bei geringerer Menge Traubenzucker (0,5–1%) tritt kaum eine Färbung ein. Traubenzucker bei Ggw. von Milchzucker beeinträchtigt die Rk. des letzteren nur unwesentlich, wenigstens so lange der Traubenzucker-gehalt nicht größer als 1% ist. Für die quant. colorimetrische Best. des Milchzuckers muß der Glaskeil des AUTENRIETH-KAUFMANNschen Colorimeters, der die Standardlsg. enthält, erst mit reinem Milchzucker geeicht werden, wozu man einen aschefreien, bei 120° getrockneten Milchzucker und die BANGSche Lsg. verwendet. Der zu untersuchende Harn darf in 10 ccm nicht mehr als höchstens 40 mg Lactose enthalten; bei höherem Gehalt muß der Harn verd. werden. 50 ccm der BANGSchen Lsg. werden mit 10 ccm des verd. Harnes gekocht, dann abgekühlt, das Gemisch mit W. oder Rhodankalium in das zum Abmessen der BANGSchen Lsg. gebrauchte 50 ccm-Meßkölbchen gespült u., wie beim Traubenzucker geschildert, mit eisenfreier Blutkohle entfärbt. Das klare Filtrat wird im Colorimeter unters. Mit Hilfe eines blauen Pflanzenfarbstoffes ist es gelungen, eine nichtbeständige haltbare Vergleichslsg. (Standardlsg.) herzustellen.

Bei Milch verfährt man wie folgt: 25 ccm Milch werden in einem $\frac{1}{2}$ l-Meßkolben mit ca. 400 ccm W. u. etwas Essigsäure aufgeköcht, nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllt u. das Gemisch durch ein trockenes Filter filtriert. 10 ccm des Filtrats werden mit 50 ccm BANGScher Lsg. gekocht u. im Colorimeter weiter unters. Das Verf. gibt mit der ALLIHNschen Methode übereinstimmende Werte.

In einer Nachschrift teilen Vf. mit, daß die *Nitropropioltabletten* (o-Nitrophenylpropionsäure) nicht nur Traubenzucker, sondern auch Milchzucker in der Wärme zu Indigo reduzieren. (Münch. med. Wchschr. 58. Nr. 32. Freiburg i. B. Med. Abtlg. d. Chem. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

E. Simonot, *Rasche gewichtsanalytische Bestimmung des Harneiweißes.* Man ermittelt zunächst den Eiweißgehalt des Harns annähernd durch Diaphanometrie nach DENIGÈS mit Hilfe von Metaphosphorsäure. Beträgt die Eiweißmenge über 0,5 g pro l, so nimmt man ein im einfachen Verhältnis zu 1000 stehendes Volumen Harn, also 50, 100, 200 ccm etc., in welchem 8–12, im Maximum 15 cg Eiweiß enthalten sind. Bleibt das Volumen unter 100 ccm, so verdünnt man dasselbe mit W. auf 100 ccm, andernfalls verwendet man den Harn unverdünnt. Man erhitzt nunmehr das Volumen Harn, wenn es 100 ccm oder weniger beträgt, 10 Min., im anderen Falle 15 Min. in einer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade, gibt, ohne umzurühren, pro 100 ccm Fl. 5 ccm einer 5%ig. Lsg. von metaphosphorsaurem Na und 1 ccm reine HCl hinzu und erhitzt weitere 5–10 Min. Hierauf saugt man zuerst die überstehende Fl. u. dann erst das am Boden befindliche Koagulum durch ein kleines, gewogenes, bei 110–120° getrocknetes Filter ab, wäscht das Eiweiß mit sd. W. aus, bis das Filtrat chlorfrei ist, darauf zweimal mit A. und Ä. nach,

preßt zwischen Fließpapier ab, trocknet bei 110—120° u. wägt. Man multipliziert das gefundene, auf 1 l Harn bezogene Gewicht mit 0,88. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 839—42. 20/8. bis 5/9. Bordeaux. Lab. f. biol. Chem. d. Fak. d. Med. u. Pharm.)
DÜSTERBEHN.

C. Carrez, *Abscheidung des Urobilins durch Talk: sein Nachweis.* Bei der Reinigung des Harns durch Ferrocyanzink nimmt die im allgemeinen graue bis gelbliche Fällung eine mehr oder weniger deutliche Rosafärbung an, wenn Urobilin zugegen ist. Diese Färbung des Nd. ist ein sehr zuverlässiges Anzeichen für die Ggw. von Urobilin. Zur Sicherstellung des Befundes reinigt man einen solchen Harn nach DENIGÈS, indem man 45 ccm Harn mit 30 ccm des Mercurisulfatreaagens versetzt u. filtriert. 50 ccm des Filtrats, welches nicht völlig klar zu sein braucht, schüttelt man mit ca. 1 g Talk, welcher das Urobilin mit niederreißt. Man filtriert den Talk sofort ab und wäscht ihn mit W. nach. Das Urobilin wird dem Talk nicht durch A., Ä. oder Chlf., wohl aber durch ammoniakalischen oder salzsauren A. entzogen. In diesen Lsgg. kann das Urobilin in üblicher Weise nachgewiesen werden. — Der urobilinhaltige Talk kann nach dem Auswaschen mit W. getrocknet und als Dauerpräparat aufbewahrt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 337—39. 15/9. Lille.)
DÜSTERBEHN.

Kurt Gebhard, *Kritische Bemerkungen zu dem Vorschlag von P. Kraus: Maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“.* Der Methode von KRAIS (S. 798) haften außer praktischen Schwierigkeiten prinzipielle Fehler an. Da z. B. nur die Strahlen chemisch wirksam sind, welche absorbiert werden, lassen sich 2 Farbstoffe, von denen der eine hauptsächlich im langwelligen, der andere im kurzwelligen Teil des Spektrums absorbiert, nicht vergleichen, besonders bei wechselnder Beleuchtung. — Bei der Belichtung des Viktoriablau-B-Lacks kommt je nach der umgebenden Atmosphäre auch seine Säure- und Alkaliempfindlichkeit zur Geltung. — Um einen Farbstoff aktivieren zu können, muß das Licht eine bestimmte Stärke haben; jedem Farbstoff kommt also ein bestimmter Schwellenwert zu. Ist dieser nicht erreicht, so bleibt der Farbstoff ganz unverändert, solange auch die Belichtung dauert. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1807 bis 1809. 22/9. [25/7.] 1856. 29/9. [25/9.])
HÖHN.

P. Kraus, *Antwort auf vorstehende kritische Bemerkungen.* Der praktische Nutzen des vom Vf. vorgeschlagenen Maßstabes ist so groß, daß kleine Mängel und Unregelmäßigkeiten nicht ins Gewicht fallen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1809. 22/9.)
HÖHN.

A. Jorissen, *Über eine Reaktion des Sparteins.* Man löst einige cg Sparteinsulfat in möglichst wenig W., macht mit Natronlauge schwach alkal., schüttelt mit 10 ccm Ä. durch, und gießt die äth. Schicht vorsichtig in ein trocknes Reagensglas ab. Die äth. Fl. versetzt man mit 1—2 cg trocknen S, schüttelt 1 Min. lang kräftig u. leitet in die Fl. H₂S ein. Es bildet sich sofort ein lebhaft rot gefärbter, voluminöser Nd., der auf Zusatz von W. wieder verschwindet. 0,01 g Sparteinsulfat genügt für diese Rk. — *Coniin* bildet unter den gleichen Bedingungen eine orange gelbe Trübung, *Atropin* einen gelben Nd. Die übrigen Alkaloide und das Pyridin geben keine derartige Rk. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 251—52. 16/9. Lüttich.)
DÜSTERBEHN.

H. Wiebelitz, *Zur Bestimmung des Morphins im Opium.* Bezugnehmend auf die Abhandlung von FRERICHS und MANNHEIM (S. 730) gibt Vf. eine Anleitung

zur schnellen maßanalytischen Best. des Morphins. Das Alkaloid wird nach Vorschrift genannter Autoren abgeschieden, den noch feuchten Nd. gibt man in den Kolben zurück, schüttelt mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur Zerfaserung des Filters, filtriert durch ein Filter von 10 cm Durchmesser, wäscht mit W. auf 100 ccm aus, oder man löst das Morphin auf dem Filter in 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl und wäscht auf 100 ccm aus. 50 ccm Filtrat werden dann wie gewöhnlich titriert. Die Übereinstimmung der Resultate nach dieser Methode mit denen nach FRERICHS u. MANNHEIM sowie nach dem D.A.B. V. liegt innerhalb 0,1%. (Apoth.-Ztg. 26. 824. 30/9. Braunschweig.) GRIMME.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. III. Der Nachweis des Äsculins durch Mikrosublimation, speziell für die Diagnose des Rhizoma Gelsemii, nebst Bemerkungen über die Anatomie dieser Droge.* Nach den Ergebnissen der Chemie verliert Äsculin bei 120—130° sein Krystallwasser, schmilzt bei 160° und spaltet sich bei 230° in Äsculetin und Glucose. Diese makrochemischen Angaben treffen für die Mikrochemie durchaus nicht zu. So schmilzt Äsculin bei der Mikrosublimation bei 49—50° zu einer schwach gelblichen Fl. Das Optimum für die Sublimation liegt bei 58—60°, bei 69—70° scheint schon Zers. einzutreten, da die sonst weißen Krystallnadeln gelbliche Farbe annehmen. Der Nachweis von Äsculin in Aesculus Hippocastanum L. durch Sublimation gelang nur in der Frühjahrsrinde u. auch nur bei Anwendung von mindestens 0,3 g scharf getrockneter Substanz. Bei Gelsemium sempervirens Mich. liegen die Verhältnisse viel günstiger. Aus mkr. Schnitten, sowohl der Rinde wie des Holzteiles des Rhizoms, ließ sich das Glucosid leicht heraussublimieren. Man erhält es bei 50—60° als farblose, meist einzeln liegende Prismen oder Säulen und Stäbchen mit rechtwinklig abgestutzten Endflächen. Geschmack zusammenziehend bitter. Unter dem Deckglas in k. W. unl., ll. beim Erwärmen, l. in A., wl. in Ä. Die wss. Lsg. zeigt tief blaugrünliche Fluorescenz, welche auf Zusatz von HCl verschwindet, durch KOH wieder hervorgerufen wird. Chlorwasser färbt die wss. Lsg. schwach rötlich. Äsculin ist ll. in Alkalien, die Lsgg. zeigen einen gelb gefärbten Rand. Die Identifizierung erfolgt am besten durch die SONNENSCHENSche Rk. mit folgender Modifikation. Lösen unter dem Deckglas in 2 Tropfen NH_3 , Zugabe von 1 Tropfen HNO_3 . Die Berührungsfläche der Lsgg. nimmt eine blutrote Färbung an. Die Lsg. in reiner HNO_3 ist gelb, nicht rot, wie GORIS angibt.

In absichtlich hoch erhitzten Sublimaten ließen sich weder Äsculetin noch Gelseminsäure nachweisen, obwohl die bei ca. 70° auftretende Gelbfärbung eine Zers. vermuten läßt und die wss. Lsg. FEHLINGSche Lsg. schwach reduzierte. — Der mikrochemische Nachweis von Äsculetin in Radix Belladonnae mißlang, die Samen von Euphorbia Lathyris L. gaben ein feinkörniges Sublimat, welches erst nach ca. 10 Tagen krystallinisch wurde. In den unterirdischen Teilen von Gelsemium elegans Benth, welche als Ersatz von Rhizoma Gelsemii unter dem Namen Taitsa-ju aus Amerika und Asien in den Handel kommen, war weder Äsculin noch Gelseminsäure nachzuweisen. — Es folgt eine genaue anatomische Beschreibung von Rhizom, Ausläufern, Stengel und Wurzeln von Gelsemium sempervirens, die im Originale einzusehen sind. (Apoth.-Ztg. 26. 812—14. 27/9. Bern.)

GRIMME.

Edmund Stiasny und C. D. Wilkinson, *Qualitative Reaktionen der vegetabilischen Gerbstoffe.* Vff. haben Fällungsrrk. hinsichtlich Art der Ausführung, Vollständigkeit der Fällung und Löslichkeit des Nd. geprüft; die Unters. bedürfen noch der Nachprüfung. Gearbeitet wurde mit Gerbstofflsgg. von dreierlei Stärke, nämlich von Analysenstärke (3,5—4,5 g Tannin im l), von $\frac{1}{10}$ dieser Stärke u. mit 6—8-mal so konzentrierten Lsgg. Geprüft wurden 34 verschiedene Gerbmaterialien;

Erfolg scheinen folgende Rkk. zu versprechen. 1.) Bleiacetatprobe. Alle Gerbstoffe werden völlig gefällt; im Filtrate tritt die Eisenrk. (1 ccm 1%ig. Alaunlsg. zu etwa 5 ccm des Filtrats) nicht ein. Im Filtrate entsteht auf Zusatz von NaOH im Überschusse keine Färbung bei Valonea, Mimosa, Mangrove, Eiche, Kastanie, Myrobalanen, Algarobilla, Dividivi u. Gallusgerbsäure (Tannin); Quebracho, Ulmo, Sumach und Pistacie geben hierbei eine gelbliche Färbung. Basisches Bleiacetat gibt in allen Fällen Filtrate, die auf Zusatz von NaOH farblos bleiben. Holzextrakt wird nur unvollständig gefällt, das Filtrat ist gelb gefärbt und färbt sich mit NaOH noch tiefer. Der Bleind. ist bei Catecholgerbstoffen l. in Essigsäure, vorausgesetzt, daß sie nicht mit SO₂ behandelt worden sind, bei Pyrogallolgerbstoffen darin unl. (Eiche, Kastanie, Valonea) oder nur zum Teil l. (Sumach, Myrobalanen, Dividivi, Algarobilla und Tannin). Für Unterscheidung beider Gerbstoffarten werden 5 ccm Gerbstofflsg. von Analysenstärke mit 10 ccm 10%ig. Essigsäure und dann mit 5 ccm 10%ig. Bleiacetat versetzt. Das Filtrat vom Nd., bezgl. die nicht durch Bleiacetat gefällte Lsg. wird mit Eisenalaun (Grünfärbung bei Catecholgerbstoffen [nur Mimosa violett], Violettfärbung bei Pyrogallolgerbstoffen) oder Eisenalaun und essigsauerm Na (Violettfärbung) geprüft. Pistacie gibt hierbei Grün- und Violettfärbung, ein Zeichen, daß sie ein Gemisch mehrerer Gerbstoffe ist. Zum Nachweise eines Zusatzes von Holzextrakt werden 5 ccm der Gerbstofflsg. von Analysenstärke mit 5 ccm 10%ig. Bleiacetatlsg. versetzt; bleibt das Filtrat auf Zusatz von NaOH (10—20%) farblos, so ist Holzextrakt nicht zugegen; eine schwach gelbliche Färbung kann aber auch durch Quebracho, Sumach oder Pistacie verursacht werden. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, noch die Anilinrk. nach PROCTER und HIRST (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 293; Collegium 1909. 185; C. 1909. I. 1612) heranzuziehen. Mittels der angegebenen Rkk. können bis zu einem gewissen Grade Catecholgerbstoffe im Gemisch mit Pyrogallolgerbstoffen (Eiche, Kastanie, Valonea), sowie Myrobalanen im Gemisch mit Eiche, Kastanie und Valonea nachgewiesen werden. — 2. Weitere Rkk. zur Unterscheidung verschiedener Gerbstoffe lassen sich mit Brechweinstein, Ammoniumacetat, Kupfersulfat und NH₃ (PROCTER, Laboratoriumbuch, S. 150), sowie mit Ammoniumsulfid nach EITNER-PHILIP (vgl. PHILIP, Collegium 1909. 249; C. 1909. II. S72), Formaldehyd u. Bromwasser anstellen. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. — 3. Löslichkeitsreaktionen. Veranlaßt durch die Unterss. von HINRICHTSEN und KEDSDY (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 48; C. 1909. I. 2027) haben die Vf. die wss. Gerbstofflsgg. mit Äthylacetat ausgeschüttelt, und den darin l. Teil in % des Gesamtlöslichen in W. ausgedrückt. Es werden 25 ccm der Gerbstofflsg. von Analysenstärke 2—5-mal (bis der Äthylester farblos bleibt) mit je 25 ccm Äthylester ausgeschüttelt. In 20 ccm der verbleibenden wss. Lsg. wird die gel. geliebene Substanz bestimmt; der Unterschied zwischen diesem Werte und dem für die gesamte in W. l. Substanz gefundenen Werte, ausgedrückt in % der letzteren, gibt die Löslichkeit in Äthylester. Sie ist für die verschiedenen Gerbstoffe sehr verschieden und von besonderem Interesse für die Unterscheidung verschiedener Catecholgerbstoffe, wie Quebracho (72,7—80,0% bei drei Proben) und Mangrove (0 und 4,9%). Holzextrakt ist nicht oder swl. in Äthylester; gefunden wurden ferner %: Mimosa 34,2 und 37,9, Indragirigambir 51,4, Eiche 2, Kastanie (3 Proben) 3—10,1, Myrobalanen (4 Proben) 33,3—45,6, Valonea 0,3 und 7,3, Sumach (4 Proben) 42,0—57,7, Ulmo 26,0, Dividivi 49,7, Algarobilla 54,4, Pistacie 3,4, Tannin 91,8. — Eine andere Löslichkeitsrk. beruht auf Zusatz von A. zur Lsg. 10 ccm der Gerbstofflsg. (6—8-fache Stärke) werden in eine 100 ccm-Flasche mit A. (95%) bis zur Marke versetzt; nach etwa 1 Stde. wird filtriert und in 50 ccm des Filtrats die gel. Substanz bestimmt. Die Menge der gefällten Substanz wird in % der ursprünglich gel. Substanz ausgedrückt. Alle

Catecholgerbstoffe scheinen hierfür sehr geringe Werte zu geben; Holzextrakt gibt sehr hohe Werte (37,1—71,7%, 4 Proben), Pistacie gibt (%_o) 28,9, Valonea 26 und 38,6, Kastanie (3 Proben) 17,4—21,3, Eiche 26,7, die übrigen untersuchten Gerbstoffe geben zum Teil sehr viel geringere Werte. — 4. Vers., die Jodzahl zur Unterscheidung verschiedener Gerbstoffe nutzbar zu machen (vgl. BOUDET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 760; C. 1906. II. 1291), wobei Vf. nach HINRICHSSEN u. KEDESZY (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 43; C. 1907. I. 1465) verfahren, schlugen fehl. (Collegium 1911. 318—24. 2/9. 325—32. 9/9. [31/7.]) RÜHLE.

E. Louise, *Über eine neue analytische Methode durch Mischbarkeitskurven: ihre Anwendung zur Prüfung der in der Pharmazie oder Parfümerie gebrauchten ätherischen Öle und Balsame.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 377; C. 1911. I. 1723; II. 1272.) Vf. studierte in der l. c. angegebenen Weise die Mischbarkeitskurven von Lavendel-, Spiek-, Terpentin-, Neroli-, Petit-grain-, Citronen-, Pfefferminz- u. Sandelöl, sowie von Copaivabalsam, wobei er 2 ccm des betreffenden Öles in 2 ccm Typetroleum löste, die Lsg. mit wachsenden Mengen Anilin (5—30 ccm) versetzte u. nach jedem Zusatz die Mischbarkeitstemp. bestimmte. Es ergab sich, daß diese Methode in gewissen Fällen zur Identifizierung eines äth. Öles oder Balsams und zum Nachweis von Verfälschungen dienen kann. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 193—97. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Rud. Michel, *Zur Beurteilung der Schmieröle nach ihrem Schmierwert.* Für die Beurteilung der Schmieröle ist nicht nur ihre chemische u. physikalische Unters., sondern auch ihre mechanische Unters. zur Ermittlung der Schmierfähigkeit zu empfehlen. Hierunter wird das Mindestmaß des Widerstandes verstanden, zu dem die Reibung zweier gleitender Flächen bei Verwendung von Schmieröl durch dieses vermindert wird. Vf. untersucht zunächst die verschiedenen Umstände, von denen die Schmierfähigkeit abhängig ist, und teilt die Unters. verschiedener Schmieröle mittels der MARTENSschen Ölprüfmaschine, die nach Einrichtung und Wrkg. beschrieben wird, mit. Die Ergebnisse werden mittels Diagramm mitgeteilt, die ein richtiges und vollständiges Bild über die Schmierfähigkeit der untersuchten Schmieröle vermitteln, und das Ende und den Anfang der Schmierfähigkeit bei allen Temp. ersehen lassen. (Petroleum 6. 2238—43. 6/9. Kolin.) RÜHLE.

Robert M. Chapin, *Die Dimethylsulfatprobe von Kreosotöl und Kreosotbädern (dips); ein Ersatz für die Sulfonierungsprobe.* Der Zweck der Methode ist, nachzuweisen, ob sich in Teerölen KW-stoffe mit offener Kette befinden. Sie wird am besten bei Gemischen von Schwerölen oder Ölen von hohem Kp. angewendet. Daher fraktioniert man zuerst das Öl, bringt 5 ccm einer hochsd. Fraktion in eine enge 25 ccm-Bürette und schüttelt nach gutem Verschließen mit 8 ccm Dimethylsulfat. Die untere Schicht enthält Dimethylsulfat und aromatische Verbb., die obere Schicht KW-stoffe mit offener Kette (vgl. VALENTA, Chem.-Ztg. 30. 266; C. 1906. I. 1912). Die Dimethylsulfatprobe kann die Sulfonierungsprobe ersetzen und ist nur in zweifelhaften und wichtigen Fällen mit dieser gemeinsam anzuwenden. — Zwecks Prüfung eines Kreosotbades werden zwischen 20 und 50 g von diesem (je nach der Zus.) mit Ä. und KOH behandelt, der äth. Extrakt der neutralen Öle wird destilliert oder zur vollständigen Vertreibung von Ä. und Feuchtigkeit abgedampft und der Rückstand der oben angegebenen Dimethylsulfatprobe unterzogen. Ist das Resultat negativ, so enthält das Bad weder größere Mengen Kreosot von zweifelhafter Herkunft, noch Petroleumöle. Ist das Resultat positiv, so wird eine Probe des Bades destilliert, u. es wird die Fraktion vom Kp. 240—270° nach

der Dimethylsulfatprobe geprüft. Die Giftigkeit des Dimethylsulfats tritt hier nicht stark hervor, verlangt aber doch Vorsicht. (Circular 167. U. S. Dep. of Agric. Bureau of animal Industry. Biochem. Division Washington.) BLOCH.

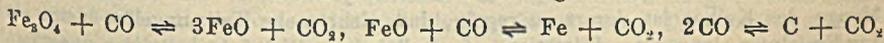
Essner, *Methode zur Analyse der Tabaksäfte und -extrakte und der käuflichen Nicotinsalze nach dem Verfahren von Ulex, Hamburg.* Die Methode von ULEX Chem.-Ztg. 35. 146; C. 1911. I. 1085) gibt, wenn die angegebene Arbeitsweise genau eingehalten wird, brauchbare Resultate. Vf. empfiehlt wie folgt zu verfahren. Man löscht CaO mit Natronlauge von 36° Bè., wobei CaO etwas im Überschuß bleibt, mischt den Natronkalk nach dem Erkalten mit 4 Tln. Gips u. treibt das Gemisch durch ein Haarsieb von 220 Maschen pro qcm. Man verreibt etwa 10 g Tabaksaft oder -extrakt nach und nach mit soviel dieses Alkali-Gipsgemisches, bis die M. sich gleichfalls durch das obige Sieb reiben läßt. Hierauf bringt man das so gewonnene Pulver in eine zweite Krystallisierschale und stellt diese samt dem Mörser, in welchem die Mischung vorgenommen wurde, für mindestens eine Stunde in den H₂SO₄-Exsiccator, um das vorhandene NH₃ und die flüchtigen Ammoniumverbb. vor der Dest. zu entfernen. Nunmehr gibt man das Pulver in einen Destillierkolben, der 2,5 l W. enthält, spült Krystallisierschale und Mörser mit einigen Tropfen HCl nach, gibt das Washwasser gleichfalls in den Kolben, fügt ca. 10 g NaOH und 10–15 g Paraffin hinzu und destilliert nacheinander 1000, 500, 200, 100, 100 u. 100 ccm ab, jede der 6 Fraktionen in Ggw. von Lackmus mit $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrierend. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl = 0,081 g Nicotin. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 339–41. 15/9.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

G. Glockemeier, *Technisch wirtschaftliche Grundlagen und Wertberechnung von Erzbergwerken.* Die Studie gibt eine Anleitung für die Erzmengenberechnung, die Feststellung der Bauwürdigkeit und die Wertberechnung. Hierbei werden auch die erforderlichen chemisch-analytischen Arbeiten gewürdigt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. Bergwirtschaftliche Mitteilungen 161–77. August. Générargues. Dpt. Gard. Südfrankreich.) ETZOLD.

Mathesius, *Über ein Verfahren zur Berechnung des zur direkten Reduktion im Hochofen verbrauchten Kohlenstoffs.* Vf. macht einige Bedenken gegen das Berechnungsverf. von WÜST (S. 235) geltend. In einem Nachwort sucht F. WÜST nachzuweisen, daß diese Bedenken sich nicht aufrecht erhalten lassen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 31. 1380–83. 24/8. [Juni, resp. Juli.] Charlottenburg, resp. Aachen.) GROSCHUFF.

M. Levin und H. Niedt, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gasstromes im Hochofen.* Vf. untersuchten eingehend die Gaszus., die Temp., den Druck in verschiedenen Zonen des Hochofens, um Aufschluß über den *Hochofenprozeß* zu erhalten. Die erhaltenen Resultate werden ausführlich mitgeteilt und diskutiert. Wegen des vorwiegend technischen Interesses der Arbeit müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. Ein Vergleich der erhaltenen Resultate mit den theoretischen Unterss. der Gleichgewichtsverhältnisse:



(BOUDOUARD, BAUR und GLÄSSNER, SCHENK) ergibt, daß im Hochofen der CO-Gehalt unter 1000° stets größer ist, als dem Gleichgewicht der 3 genannten Rkk.

entspricht, und sich oberhalb 1000° dem Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ anschließt. (Metallurgie 8. 515—39. 8/9. 555—81. 22/9. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Erich Rosenberg, *Das Schwinden des Gußeisens*. Vf. bespricht auf Grund von Berechnungen der Volumverhältnisse das Schwinden von Roheisen. Aus in der Literatur angegebenen Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich, daß die *Dichte des grauen Gußeisens* bei 1000° kleiner, des *weißen Gußeisens* größer als die des fl. ist. (Stahl u. Eisen 31. 1408—13. 31/8. Berlin.) GROSCHUFF.

H. Hanemann, *Über die Wärmebehandlung der Stähle*. (Vgl. A. JUNG, Diss., Berlin 1911.) Vf. teilt die Ergebnisse der Prüfung von gehärteten und angelassenen Stählen (1,10—1,56% C) auf ihre Festigkeitseigenschaften (Zerreiß-, Bruch- und Biegefestigkeit, Fließgrenze, Dehnung, Ritzhärte) mit. Im osmonditischen Zustand besitzen die Stähle die größte Festigkeit und die größte Löslichkeit in verd. H_2SO_4 . Gehärteter Stahl ist unterhalb 695° (bei gewöhnlicher Temp. unmerklich, bei 695° in einigen Stunden beendet) bestrebt, sich in α -Eisen und freien Zementit (Perlit) zu verwandeln; die Geschwindigkeit der Umwandlung (Zeit der größeren Geschwindigkeit bei 100° ca. 3 Stdn., bei 650° wenige Sekunden) nimmt bei konstanter Temp. mit der Anlaßdauer ab. (Stahl u. Eisen 31. 1365—73. 24/8. Charlottenburg. Metallograph. Abt. des Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

N. Belaiew, *Über Damast*. (Vgl. Vf., „Über Damast“ [O bulatach], Petersburg 1906; Ztschr. f. hist. Waffenkunde 4. 132 [1907]; „Krystallisation, Struktur und Eigenschaften des Stahles bei langsamer Abkühlung“, Diss., 1909; Ann. des Kaiserl. Russ. Techn. Vereins 1909.) 1. Geschichtliches: Vf. hat die Literatur über *Damaststahl (Damaszenerklingen)* gesammelt und gibt eine ausführliche Besprechung derselben. (Metallurgie 8. 449—56. 8/8. 493—97. 22/8. [10.—24/5.] Petersburg. Michael-Artillerie-Akad.) GROSCHUFF.

Gaston Fouquet, *Bemerkungen zur Scheidung und Saturation der Diffusionsäfte*. Der Kalk wirkt bei der Reinigung der Diffusionsäfte weniger auf chemische als auf mechanische Art und Weise, und es ist die Reinigung um so wirksamer, je mehr Kalk gelöst war; aus dem Grunde ist vorauszusehen, daß die Reinigung um so wirksamer geschehen wird, je mehr Kalk zur Verwendung gelangt, u. daß eine weitere Steigerung erzielt werden kann, wenn die Scheidung und Saturation wiederholt wird. Die Vermehrung des Kalkzusatzes ist allerdings nicht beliebig zu steigern, da schließlich die erzielte Wrkg. nicht mehr den Kosten entspricht, u. im allgemeinen genügt es auch, bei einer einmaligen Wiederholung der Scheidung und Saturation stehen zu bleiben. Bei der ersten Scheidung u. Saturation werden sowohl anorganische als auch organische Stoffe abgeschieden, weil der Kalk zum Teil auch eine chemische Einw. ausübt, bei der Wiederholung der Scheidung und Saturation werden fast ausschließlich organische Stoffe gefällt, weil die Wrkg. des Kalkes jetzt lediglich eine mechanische ist. Des weiteren bespricht Vf. eingehend die Einw. verschiedener Umstände, wie Menge des verwendeten Kalkes, Temp., Dauer der Einw. und Verdünnung, auf die Menge des in Lsg. gehenden Kalkes und auf die Reinigung der Säfte. Er gelangt zu folgenden Regeln: die Scheidung ist bei um so niedrigerer Temp. vorzunehmen, je unreiner die Säfte sind; die Menge des Kalkes ist derart zu regeln, daß nicht mehr Kalk ungelöst bleibt als zur Erzielung einer guten Filtration erforderlich ist. Vielleicht kann der ungelöste Kalk durch gepulverten CaCO_3 ersetzt werden, da sich nicht gelöster Kalk schwer mit CO_2 verbindet und namentlich bei kontinuierlichem Arbeiten leicht stark alkal.

Ndd. verursacht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 52—62. Juli-August.) RÜHLE.

J. Weisberg, *Die Löslichkeit des Kalkes in Zuckerlösungen*. Bezugnehmend auf die Veröffentlichung CLAASSENS (S. 235) verweist Vf. auf von ihm ausgeführte Unterss. (Sucrerie Belge 1910. 1/11.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 18. 289 u. 19. 147. [1901—1902]), nach denen die Löslichkeit des Kalkes in reinen Zuckerlsgg. und in Diffusionsäften abhängt, außer von dem Gehalte der Lsg. an Zucker von der Form, in der der Kalk zugesetzt wird, von der Temp., bei der die Einw. stattfindet, und von der Zeit. (Vgl. auch Vf. S. 305.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 67—70. Juli-August.) RÜHLE.

R. Lepetit und E. Levi, *Einwirkung von Natriumsulfit und -bisulfit auf einige Azofarbstoffe*. Die Vff. sind bei ihren Unterss. zu folgenden Ergebnissen gelangt: a) Die Einw. von Natriumsulfit und -bisulfit auf *p*-Nitrobenzozalozalicylsäure (Alizarinengelb R) und auf Benzozalozalicylsäure bewirkt bei längerem Kochen oder bei 125—130° eine Spaltung der Azoverb. und eine Einführung der HSO₃-Gruppe. Aus der Nitrobenzozalozalicylsäure kann man, wenn man die Rk. unterbricht, bevor die Spaltung eingetreten ist, Reduktionsprodd. isolieren, wie *p*-Nitranilin, *p*-Aminobenzozalozalicylsäure und Benzidinderivate nachweisen. b) Diese Rk. geht immer mit einer Abspaltung von NH₃ einher, das sich direkt entwickelt, wenn man mit Sulfit arbeitet, oder in der Lsg. bleibt, wenn man mit Bisulfit behandelt. Vielleicht tritt hierbei die B. von Aminophenol- oder Hydrochinoverbb. ein. c) Die Spaltung wird immer von Sulfurierungsvorgängen begleitet, z. B. bei Einw. von Sulfit auf Nitrobenzozalozalicylsäure unter B. von Aminosulfolysäure. d) Man kann die Rk. auch mäßigen, indem man bei niederer Temp. arbeitet, wobei einfache Reduktionsprodd., wie Aminoazoverbb., entstehen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 675—88. 30/8. 1911. [16/8. 1910.] Mailand. Chem. Lab. von LEPETIT, DOLLFUS u. GANSSER.) ROTH-Cöthen.

O. Binder, *Über Gummiwaren für chemische und physikalische Zwecke*. Die an solche Waren zu stellenden Anforderungen werden besprochen. (Chem.-Ztg. 35. 996—97. 12/9.) RÜHLE.

George Walker, *Methoden zur Nutzbarmachung von Holzabfällen*. Nach allgemeinen Ausführungen über die Ausnutzungsmöglichkeiten für Holzabfälle beschreibt Vf. zunächst eine von ihm errichtete Anlage zur Herst. von Leuchtgas durch trockene Dest. von Sägemehl. — Holzteer neigt, im Gegensatz zum Verhalten des Steinkohlenteers, zum Überschäumen gegen Ende der Dest. Das daraus erhaltliche Leichtöl ist eine rötlichbraune Fl., D. 0,92—0,96, nach der Dest. mit Dampf und Reinigung mit Ätzalkali D. 0,88, von durchdringendem Geruch. Gereinigt ist es mit fast allen Ölen mischbar und läßt sich als vorzügliches Lösungsmittel verwenden, unter anderem für *Pyroxylin*. — Bei den zur Terpentinengewinnung angezapften Hölzern unterliegen nach dem Fällen Rinde und die äußeren Splint-schichten einer raschen Zerstörung, während der harzreiche Kernteil zurückbleibt; dieser, das sogen. „Leuchtholz“, brennt mit stark leuchtender Flamme und wird noch jetzt als Beleuchtungsmaterial benutzt. Der Harzgehalt erreicht in manchen Fällen 40%. Bei der trockenen Dest. liefert es beträchtliche Mengen eines Öles, das dem bei der Harzdest. erhältlichen ähnelt, ferner etwas Terpentinöl, wenig Essigsäure u. Methylalkohol u. große Mengen eines Gases von hoher Leuchtkraft. Raffination der Hauptfraktion ergibt ein terpentinähnliches Öl, D. ca. 0,88, u. ein Öl der D. >1 mit 20% Kreosot und viel Paraffin. Zweckmäßig entzieht man

jedoch dem zerkleinerten Leuchtholz das Terpentin durch Dampfdest. und gewinnt aus den Rückständen durch Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel in einem nach dem Prinzip des Soxhlet gebauten App. das Harz. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 934—36. 15/8. [11/5.*].) HÖHN.

L. Mourgeon, *Über die Verwendung feuchter Holzabfälle als Brennstoffe*. Derartige Brennstoffe gelangen in zahlreichen Industrien (Rohrzuckerfabriken, Gerb- und Farbextraktfabriken, Gerbereien, Ölmühlen usw.) zur Verwendung. Vf. führt des näheren aus, daß durch Vortrocknen dieser Stoffe eine bessere Ausnutzung derselben herbeigeführt wird, und daß infolgedessen das Vortrocknen auch wirtschaftlich durchführbar ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 48 bis 52. Juli-August.) RÜHLE.

C. E. Brown und **G. B. Shadinger**, *Kolben zur Destillation von Teeren*. (Vgl. DOWNS, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 110; C. 1911. I. 1767.) Das Überschaumen bei der *Dest. von Holzteer* infolge Zurückfließens von im oberen Teil des Kolbens und am Thermometer kondensierten W. wird dadurch vermieden, daß der kurze Hals des Kolbens mittels eines zwischen einer inneren dünnen und einer äußeren stärkeren Asbestschicht gewickelten Widerstandsdrahtes elektrisch geheizt wird. Abbildung im Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 616. August. Washington. Lab. f. techn. Chem. d. Univ.) HÖHN.

John Morris Weiss, *Der Ausdehnungskoeffizient von Teer* gibt an, um wieviel sich eine Volumeinheit Teer für einen Grad Fahrenheit ausdehnt oder zusammenzieht. Er ist praktisch konstant für jede Art Teer zwischen 60 und 140° Fahrenheit. Bei verschiedenen Teerarten schwankt er zwischen 0,0002700 u. 0,0003750. (Journ. Franklin Inst. 172. 277—79. Sept.) LEIMBACH.

F. Pannertz, *Beiträge zur Naphthalinwaschung*. Vf. berichtet über die günstigen Ergebnisse, welche die Erfüllung der früher (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 568; C. 1907. II. 754) von ihm aufgestellten Forderungen in der Praxis gehabt hat, systematische Waschung, mehr Kammern in den Wäschern, so daß in der letzten Kammer das Gas mit fast naphthalinfreiem Öl in Berührung kommt, getrennte Cyan- und Naphthalinwäscher und rationelle Kühlung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 912—14. 16/9. Krefeld.) LEIMBACH.

Ernst László, *Die Hyperbeln der Rauchgasbestandteile*. Zur Beurteilung des Heizeffektes eines Feuerungsmittels genügt praktisch die Best. des CO₂-Gehaltes der Rauchgase. Die jeweiligen Rauchgasdaten bestimmen mit dem Luftüberschuß ein dreifaches Hyperbelsystem. Diese Hyperbeln haben eine gemeinsame Asymptote, welche gleichzeitig zu der Abszissenachse parallel ist, während die anderen Asymptoten, zur Ordinatenachse parallel laufend, von dieser je in der Entfernung 0, 0,21 u. 0,79 liegen. Aus der Elementaranalyse (C : H = l) geht η_0 , die Entfernung der zu der Abszissenachse parallelen Asymptote von der Abszissenachse spontan hervor:

$$\eta_0 = 1 : (1 + k)(4 + l); \quad k = 79 : 21.$$

Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt des Heizmaterialies nimmt auch η_0 zu und ist für jedes Atomverhältnis l von C u. H genau bestimmbar. Bei Heizmaterialien ohne verfügbaren H-Gehalt deckt die eine Asymptote die Abszissenachse.

Für ein bestimmtes Heizmaterial geben Kurven oder Formeln für die jeweilig

bestimmten CO_2 -% die gleichzeitig dazugehörigen fernereren Rauchbestandteile, wie auch den Luftüberschuß direkt an. In praktischer Form geschrieben:

$$O\% = \frac{100 - \text{CO}_2\% \left(1 + k + \frac{kl}{4}\right)}{1 + k}; \quad N\% = \frac{k}{1 + k} (100 + \frac{1}{4} \text{CO}_2\%);$$

$$n = \frac{100 + \frac{l}{4} \text{CO}_2\%}{(1 + k) \left(1 + \frac{l}{4}\right) \text{CO}_2\%}$$

Bei bestimmtem, bekanntem Heizmaterial ist die Aufzeichnung des dreifachen Hyperbelsystems bereits auf Grund einer einzigen CO_2 -Best. des Rauchgases möglich, bei unbekanntem Heizmaterial auf Grund einer einzigen vollständigen Rauchgasanalyse. Die automatisch wirkenden Rauchgasprüfer (ARENDSsche Wage, DÜRSche Dasymeter etc.) können von nun an direkt die genauen Luftüberschüsse automatisch anzeigen. (Chem.-Ztg. 35. 994—96. 12/9. Budapest.) LEIMBACH.

Carl Kullgren, *Über die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf den Feuchtigkeitsgehalt und die Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwarzpulvers*. Schwarzpulver nimmt aus der Luft infolge seines Gehaltes an Holzkohle Feuchtigkeit auf. Da bei Schrapnellzündern, bei denen der Zeitpunkt der Explosion durch die Länge einer abbrennenden Pulverschicht bestimmt wird, die Verbrennungsgeschwindigkeit dieses Pulvers genau bekannt sein muß, hat Vf. deren Abhängigkeit von der Feuchtigkeit des Pulvers untersucht. (Mit W. Tersmeden.) Durch einen Exsiccator, in dem sich Schalen mit 2 cm hohen, verschieden feuchten Pulverschichten befanden, wurde Luft von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt geleitet. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 38, bezw. 86% stellte sich dabei schließlich ein Gleichgewicht ein, wenn das verwendete, gekörnte Pulver 0,91, bezw. 1,39% Feuchtigkeit enthält. Die Verss. ergaben auch, daß sich die Geschwindigkeit, mit welcher die atmosphärische Feuchtigkeit einen körnigen Körper durchdringt, berechnen läßt, wenn Oberfläche, Schichthöhe, Feuchtigkeitsdifferenz und totale Wasseradsorption bekannt sind. — Die Brennzeiten von Pulvern mit 0,84, 1,10 und 1,34% Feuchtigkeit standen im Verhältnis 13,06 : 13,26 : 13,38 Sek., eine Differenz, die groß genug ist, um die Explosionsstelle eines Geschosses von 400 m Geschwindigkeit um 100 m zu verschieben. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 17. 20 Seiten. 27/7. [12/4.]; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 364—67. 1/10. 385—86. 15/10. Stockholm. Lab. d. Artillerie- u. Ingenieurhochschule.) HÖHN.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 239530 vom 10/4. 1910. [13/10. 1911].

Julius Kluge, Görlitz, *Verfahren zum Vergällen (Denaturieren) von Branntwein oder Spiritus*, dadurch gekennzeichnet, daß man dazu das durch Dest. des Steinkohlenteers bis annähernd 180° erhaltene, vom W. befreite Prod. verwendet.

Kl. 8m. Nr. 239193 vom 10/9. 1910. [12/10. 1911].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Trockenfärben*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die beim Trockenfärben verwendeten alkoh. Farbstofflsgg. angesäuert werden können, wenn das Färben in

Tetrachlorkohlenstoff oder in sonstigen gechlorten KW-stoffen vorgenommen wird. Das Färbebad bleibt in diesem Falle auch nach Zusatz der organischen SS. vollkommen klar und ermöglicht so ein gleichmäßiges Anfärben der Gespinnstfasern. Als SS. sind besonders hochkonz. Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure geeignet.

Kl. 8m. Nr. 239307 vom 9/12. 1909. [12/10. 1911].

Pierre Hoffmann und **Edouard Decoster**, Lille, Frankreich, *Verfahren zum Färben von ungekochter, roher Pflanzenfaser*. Es wird dem Färbebad oder einer vor dem Färben anzuwendenden wss. Imprägnierungsfl., unter Ausschluß alkal. Substanzen, eine kleine Menge eines Phenols, insbesondere von Kresol, oder einer Phenolsulfosäure event. in Form eines Alkalisalzes zugesetzt, zum Zwecke, die Faser trotz der vorhandenen Verunreinigungen leicht benetzen zu können.

Kl. 12a. Nr. 238958 vom 17/6. 1910. [9/10. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur elektrischen Reinigung von Gasen* von darin suspendierten festen oder fl. Teilchen mittels sprühender und nicht sprühender Elektroden. Es besteht darin, daß man entweder die sprühenden Elektroden oder die nicht sprühenden Elektroden oder beide Elektrodenarten in Drehbewegung versetzt.

Kl. 12i. Nr. 238960 vom 16/10. 1909. [9/10. 1911].

Otto Wentzki, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprinzip*, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Sauerstoff und Schwefeldioxyd enthaltendes Gasgemisch, z. B. Röstgase von Schwefelkies, durch einen zylindrischen Behälter, der zur Hälfte und mehr mit nitroser S. oder einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure beschickt ist, leitet, und dabei die S. durch ein in den Behälter eingebautes, horizontal gelagertes Rührwerk in mäßiger Bewegung hält. Als Endprodd. entstehen wie beim Bleikammerprozeß Schwefelsäure und nitrose Gase. Erstere mischt sich mit der im Zylinder vorhandenen Schwefelsäure, wodurch diese konzentrierter wird. Die nitrosen Gase werden mit der überschüssigen Luft nach einem zweiten Behälter geführt, der dem ersten analog gebaut ist. In dem zweiten Zylinder befindet sich Schwefelsäure, in der sich die nitrosen Gase beim Passieren des Zylinders auflösen, wenn das Rührwerk arbeitet. Allmählich wird die im ersten Zylinder enthaltene nitrose S. denitriert, und es wirken die Röstgase auf die im zweiten Zylinder gebildete nitrose S. ein. Durch Anwendung mehrerer hintereinandergeschalteter Zylinder läßt sich der Betrieb kontinuierlich gestalten. Am besten arbeitet man wie bei dem Turmverf. nach dem Gegenstromprinzip. Hierbei sind die Zylinder durch eine in der unteren Hälfte der Zylinder angebrachte Rohrleitung kommunizierend miteinander verbunden. Durch ständiges Einpumpen von Schwefelsäure in den letzten Zylinder wird erreicht, daß sich permanent nitrose S. nach dem ersten Zylinder zu bewegt, und daß die Oxydation der schwefligen S. hauptsächlich im ersten Zylinder stattfindet.

Kl. 12a. Nr. 239073 vom 6/6. 1909. [9/10. 1911].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von arsenhaltigen organischen Verbindungen*. Man kann den Arsensäurekomplex in organische Verbb. mit sauren Atomgruppen, wie freie SS., Säureester (Öle) usw., einführen, indem man die betreffenden Verbb. zunächst halogenisiert u. dann mit arsensaurem Silber behandelt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von *arsensaurem Silber* auf *Dibrombehensäure*, auf *Bromlecithin* und auf *dijodphenolsulfosaures Natrium*.

Kl. 12o. Nr. 239074 vom 20/2. 1909. [9/10. 1911].

S. Diesser, Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Fettsäurederivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfurierte fette Öle in die entsprechenden Alkalisalze überführt und diese event. nach Beimischung von oxydierten Ölen mit Schwefel erhitzt. Die Prodd. sollen für sich allein oder in Verbindung mit anderen Fetten, Ölen, fetten oder oxydierten Ölen, KW-stoffen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 239076 vom 21/9. 1910. [9/10. 1911].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von γ -Chlorpropylbenzol und dessen Homologen durch Wechselwrkg. des γ -Chlorpropylanilins und dessen Homologen mit Diazotierungs- und Reduktionsmitteln:*



Läßt man z. B. die aus γ -Chlorpropylanilin hergestellte Diazolsg. auf alkal. Zinnchlorürslg. einwirken, so entsteht γ -Chlorpropylbenzol, K_p_{760} 219—220°, K_p_{21} 110°.

Kl. 12o. Nr. 239077 vom 31/7. 1910. [9/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Epichlorhydrin aus Dichlorhydrin und Alkalien*. Man erzielt nahezu quantitative Ausbeuten an Epichlorhydrin, wenn man mit sehr geringen Konzentrationen an Alkali arbeitet, indem man eine wss. Lsg. von $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ -n. Alkalität, also 8—4 g Natriumhydroxyd, 11,2—5,6 g Kaliumhydroxyd oder 3,4—1,7 g Ammoniak pro Liter verwendet. Bei dieser Konz. wird aus Dichlorhydrin quantitativ u. mit großer Reaktionsgeschwindigkeit ein Mol. HCl abgespalten, ohne daß das Epichlorhydrin nur im geringsten angegriffen wird. Man verfährt so, daß man das Dichlorhydrin in viel W. suspendiert und unter kräftigem Rühren so viel Alkali einträgt, daß dessen Konzentration $\frac{1}{5}$ Normalität nicht wesentlich übersteigt. Man fährt dann, eventuell unter Kühlung, mit dem Eintragen fort, wenn die alkal. Rk. verschwunden oder äußerst gering geworden ist.

Kl. 12o. Nr. 239309 vom 21/12. 1909. [14/10. 1911].

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoffsalzen*. Es wird als Cyanamidsalz das Calciumsalz in Substanz benutzt und dieses mit einer so verd. S. flüssiger Form und bei so niedriger Temp. behandelt, daß wohl das Calciumcyanamid unter Harnstoffbildung angegriffen, daß aber die B. von Dicyandiamidinverb. u. anderen verunreinigenden Stickstoffverb. vermieden wird, wobei die Zeitdauer der Art, Temp. und Konz. der S. angepaßt wird. — Mit 10%ig. Schwefelsäure erhält man bei Temp. bis zu 50° eine Ausbeute von 99—100%.

Kl. 12o. Nr. 239310 vom 16/8. 1910. [10/10. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer als Arzneimittel verwendbaren schwefelhaltigen Verbindung*, darin bestehend, daß man den durch Reduktion von *p*-Nitrothiophenolmethyläther dargestellten *p*-Aminothiophenolmethyläther mit einem acetylierenden Mittel behandelt. — Der *p*-Aminothiophenolmethyläther ist ein farbloses Öl; seine Salze krystallisieren; sie sind in W. zll. — Acetaminothiophenolmethyläther krystallisiert in farblosen Nadeln (aus W.), F. 127—128°; in A., Lg., Bzl., Chlf., Ä. und Aceton ll.

Kl. 12o. Nr. 239311 vom 13/8. 1910. [10/10. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloralkarylsulfosäuren und Chloralkarylcarbonsäuren*, welche Chlor in der Seitenkette enthalten, aus den entsprechenden Chloralkarylsulfo- und -carbonsäurechloriden, darin bestehend, daß man diese Chloride unter gelinden Bedingungen verseift. Diese Verseifung wird z. B. bewirkt, wenn man wss. Alkohole oder zuerst einen A. und dann W. einwirken läßt. — Aus Benzylchlorid-*p*-sulfochlorid entsteht Benzylchlorid-*p*-sulfosäure, krystallinisch, in k. W. ll.; das Natriumsalz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot Cl \\ SO_2Na \end{array} \right.$, ist in k. W. zl. — 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfochlorid liefert ebenfalls die entsprechende Sulfosäure. — Aus Benzalchlorid-*m*-sulfochlorid wird die Benzalchlorid-*m*-sulfosäure erhalten, deren weißes Natriumsalz in W. zl. ist. Benzalchlorid-*m*-sulfochlorid erhält man z. B. durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzaldehyd-*m*-sulfosäure; es bildet ein in W. unl. Krystallpulver. — Benzylchlorid-*p*-carbonsäurechlorid (erhalten aus *p*-Toluylsäurechlorid durch Chlorieren in der Hitze, farbloses Öl, Kp.₂₃ 150—155°) ergibt die Benzylchlorid-*p*-carbonsäure, F. 190 bis 192° (unter Zers.); in k. W. fast unl.

Kl. 12o. Nr. 239312 vom 2/10. 1910. [12/10. 1911].

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Glykolsäure durch elektrolitische Reduktion von Oxalsäure* unter Verwendung eines Diaphragmas und kathodische Überspannung zeigender Elektroden bei Ggw. von Mineralsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Katholyten während der Elektrolyse frische Oxalsäure, gelöst oder in festem Zustande, zusetzt, so daß der kathodisch entwickelte Wasserstoff stets Oxalsäure vorfindet. Man kann so Endlaugen erzielen, die 40% und mehr Glykolsäure enthalten.

Kl. 12p. Nr. 238962 vom 23/10. 1910. [9/10. 1911].

Athenstaedt & Redeker, Hemelingen b. Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Hexamethylentetraminborocitrat*en. Durch Zusammenwirken von Hexamethylentetramin, Citronensäure und Borsäure werden unter gewissen Bedingungen feste, luftbeständige Hexamethylentetraminborocitrate erhalten. Man mischt z. B. die feingepulverten Komponenten für sich oder vorteilhaft mit wenig k. A. innig miteinander. Die M. wird, wenn ohne Lösungsmittel gemischt wird, zunächst schmierig, dann trocken; bei Ggw. von wenig A. wird sie zunächst halbf.; bei weiterem Mischen oder Rühren entsteht ein weißer Krystallbrei, der durch Absaugen oder Abdunsten bei niedriger Temp. von der anhaftenden Fl. befreit und dann bei mäßiger Temp. getrocknet wird. Man kann auch die drei Komponenten mit wenig W. lösen u. dann die Lsg. im Vakuum bei möglichst niedriger Temp. zur Trockne bringen, oder man kann auch eine warme alkoh. Lsg. der drei Verb. herstellen, aus denen sich dann die Hexamethylentetraminborocitrate abscheiden. Je nach den Mengenverhältnissen und den Arbeitsbedingungen werden Borocitrate des Hexamethylentetramins von verschiedener Zusammensetzung erhalten, so $C_6H_8O_7 \cdot 3HBO_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4$ (Zersetzungspunkt 182°), $C_6H_8O_7 \cdot 3HBO_2 \cdot 3C_6H_{12}N_4$ (Zersetzungspunkt 192°), $2C_6H_8O_7 \cdot 2HBO_2 \cdot 3C_6H_{12}N_4$ (Zersetzungspunkt 185°), $2C_6H_8O_7 \cdot 4HBO_2 \cdot 3C_6H_{12}N_4$ (Zersetzungspunkt 180°), $2C_6H_8O_7 \cdot 6HBO_2 \cdot 3C_6H_{12}N_4$ (Zersetzungspunkt 178°). — Diese Salze sind weiße, luftbeständige Verb., in W. sl., in A. wl.

Kl. 12p. Nr. 239313 vom 13/8. 1910. [12/10. 1911].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von Kodein mit Diäthylbarbitursäure*. Man läßt molekulare Mengen von

Kodein und *Diäthylbarbitursäure* oder deren Salzen, gegebenenfalls in Ggw. von passenden Mengen geeigneter Lösungsmittel, aufeinander einwirken, *Kodein-Diäthylbarbitursäure* krystallisiert in Prismen, die das polarisierte Licht in paralleler Lage auslösen; F. 85°; l. in h. W., in A., Ä., Aceton und Chlf.; wl. in Bzl. und Schwefelkohlenstoff.

Kl. 12 p. Nr. 239314 vom 24/10. 1909. [12/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237262 vom 6/8. 1909; C. 1911. II. 579.)

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Dehydroindigosalze, deren Kernhomologen und Substitutionsprodukte*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verfs. besteht darin, daß man hier auf *Dehydroindigo*, dessen Homologe oder Substitutionsprodd. oder auf die Salze dieser Körper bei Abwesenheit eines halogenwasserstoffbindenden Mittels Halogen oder halogenentwickelnde Mittel einwirken läßt. An Stelle der Dehydroindigoverbb. kann man auch die entsprechenden Indigofarbstoffe selbst anwenden und auf diese so lange Halogen oder halogenentwickelnde Mittel einwirken lassen, bis die Indigofarbe vollständig oder nahezu verschwunden ist und die Reaktionsmasse infolge der B. der Dehydroindigosalze eine gelbe bis gelbbraune Farbe angenommen hat. Die entstehenden Verbb. sind gelbe bis grünlichgelbe, in kleinen glänzenden Kryställchen krystallisierende Körper, welche in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte meist wl. bis unl. sind. Bei längerem Stehen färben sich die Verbb. dunkler unter Abgabe von Halogenwasserstoff, beim Erhitzen für sich oder in höher siedenden Lösungs- oder Suspensionsmitteln verlieren sie gleichfalls Halogenwasserstoff unter teilweiser B. von Halogenindigo. Durch Bisulfittsg. entstehen neben Halogenindigo l. Dehydroindigobisulfilverbb., aus Jodkaliumlg. wird durch sie Jod ausgeschieden, Reduktionsmittel führen sie in Halogenindigofarbstoffe oder deren Leukoverbb. über. Beim gelinden kurzen Erwärmen mit Eg. und wasserfreiem Acetat gehen die Verbb. zunächst in freie Halogendehydroindigoverbb. über, welche sich dunkelbraun krystallinisch abscheiden u. bei längerer Einw. in die Dehydroindigoacetate übergehen. Die Patentschrift enthielt Beispiele für die Darst. von *Trichlordehydroindigoacetat* aus *Dehydroindigoacetat*, von *Trichlordehydroindigochlorhydrat* aus *Dehydroindigo* und aus *Indigo*. — *5,5'-Dibromindigo* liefert mit Chlor mono- und dichloriertes Dibromdehydroindigochlorhydrat. — *Indigo* liefert mit Chlor in Ggw. von Sulfurylchlorid höher chlorierte Derivate des Dehydroindigo, z. B. mit 7 oder 8 Atomen Chlor, die sich in Tetrahalogenindigo überführen lassen.

Kl. 17 g. Nr. 239322 vom 22/12. 1908. [12/10. 1911].

L'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der seltenen Gase aus der Luft*. Die bei der Verflüssigung der Hauptgase der Luft unter Zurückströmen der verflüssigten Teile verbleibenden Restgase werden einer erneuten Verflüssigung bei gleichem Drucke und erniedrigter Temp. unterworfen, wobei gleichzeitig die dabei verflüssigten Teile gegen die aufsteigenden Gase zurückfließen und dadurch rektifiziert werden. Auf diese Weise erhält man schließlich ein Gasgemisch, welches annähernd 50% der seltenen Gase mit sich führt. Die übrigen 50% bestehen aus Beimengungen von Stickstoff und Wasserstoff, welche durch absorbierende Mittel leicht entfernt werden können.

Kl. 18 a. Nr. 239203 vom 25/3. 1909; [10/10. 1911].

James Henry Reid, Newark, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Metall*. Es wird beim Reduktionsprozeß ein gasförmiges Reagensmittel um das fl. und

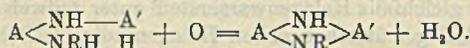
fließende Metall geleitet und gleichzeitig auf den Metallstrom in bekannter Weise eine Saugwrkg. ausgeübt, um das Kohlenmonoxyd- und -dioxidgegas herauszuziehen.

Kl. 18b. Nr. 239079 vom 24/4. 1909. [10/10. 1911].

Albert Edwards Greene, Chicago, *Verfahren zum Reinigen von Metallen oder Metallegierungen durch gänzlich oder teilweises Entfernen eines oder mehrerer unerwünschter oxydierbarer Elemente*. Es wird auf das Metallbad ein Gasgemisch zur Einw. gebracht, welches ein oxydierendes und ein reduzierendes Gas enthält, und zwar in einem solchen Verhältnis, daß die Sauerstofftension des Gasgemisches bei den bestehenden Bedingungen geringer ist als der Dissoziationsdruck der Oxyde jener Elemente, die nicht oxydiert werden sollen. Die Erfindung besteht also darin, daß man die Temp. des Metallbades in Beziehung zu der Zus. des zur Einw. gelangenden Gasgemisches bringt, so daß dasselbe nur die durch die Raffination auszuscheidenden unerwünschten Elemente oxydiert, während es die Elemente, die raffiniert werden sollen, nicht verändert.

Kl. 22b. Nr. 239211 vom 13/9. 1910. [10/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Die durch Kondensation von o-halogensubstituierten Aminoanthrachinonen mit Aminoanthrachinonen erhältlichen o-Aminodianthrachinonylamine lassen sich durch Oxydation in Farbstoffe überführen, welche durch Austritt zweier Wasserstoffatome und Ringschluß entstehen und demnach dem Typus der Anthrachinonhydroazine angehören:



Hierbei bedeuten A und A' beliebige, substituierte oder nicht substituierte Anthrachinonreste (wobei jedoch bei A' eine Orthostellung zur NH-Gruppe frei sein muß), während R Wasserstoff, einen Acylrest oder einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. — Die Oxydation kann z. B. in konz. Schwefelsäure mit Braunstein bewirkt werden oder auch durch konz. oder rauchende Schwefelsäure allein, ferner kann sie bewerkstelligt werden durch Erhitzen mit Alkalien oder Phenolaten. Auch kann man mit Nitrokörpern mit oder ohne Zusatz eines Sauerstoffüberträgers erhitzen. Endlich kann man die Oxydation auch durch bloßes Erhitzen auf höhere Temp. bei Luftzutritt bewerkstelligen, wobei die Darst. des Aminodianthrachinonylamins und seine weitere Oxydation zu einer einzigen Operation vereinigt werden kann. Es kann unter Umständen eine weitere Oxydation des gebildeten Hydroazins zum entsprechenden Azin stattfinden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von o-Amino- α,β -dianthrimid in das Azin des Indanthrens, bezw. in Indanthren, von o-Methylamino- α,β -dianthrimid in Methylindanthren und von Oxy-o-methylamino- α,β -anthrimid (aus 1-Methylamino-2-bromanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon) in Ozymethylindanthren (blaue Nadeln, Lsg. in Chinolin blaugrün, in konz. Schwefelsäure grün).

Kl. 22b. Nr. 239544 vom 30/7. 1910. [13/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die Dianthrimide bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorsulfosäure, eine Veränderung erleiden, die zu wohlcharakterisierten neuen Körpern führt, welche ebenfalls Küpenfarbstoffe sind, deren Nuance aber von der der Ausgangsmaterialien verschieden ist. — Das Prod. aus α,β -Dianthrimid (aus α -Aminoanthrachinon und β -Chloranthrachinon) bildet orangegelbe Krystalle; Lsg. in konz.

Schwefelsäure gelbstichig rot, in siedendem Nitrobenzol und Anilin gelb. Es bildet mit alkal. Hydrosulfit eine weinrote Küpe, aus der Baumwolle in echten gelben Tönen angefärbt wird. — Der Farbstoff aus *Dibenzoyl-p,p'-diamino-1,1'-dianthrimid* löst sich in konz. Schwefelsäure kirschrot, in Chinolin olivgrün; er liefert eine rötlichbraun gefärbte Hydrosulfitküpe, aus der Baumwolle in sehr echten olivgrauen Tönen angefärbt wird. — *4,5'-Dibenzoyldiamino-1,1'-dianthrimid* gibt ein Prod., dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure kirschrot ist; alkal. Hydrosulfit erzeugt eine braune Küpe, aus der Baumwolle in rotbraunen Tönen angefärbt wird.

Kl. 22g. Nr. 239340 vom 25/3. 1909. [12/10. 1911].

Tomáš Profes, Prag, Verfahren zur Herstellung eines giftfreien widerstandsfähigen Anstrichs für Eisen. Zerstoßener Koks, Zinkblende und Pompejanerrot werden mit Leinölfirnis verrieben.

Kl. 22h. Nr. 239289 vom 1/11. 1908. [12/10. 1911].

Wolfgang Ostwald, Leipzig, und Walter Ostwald, Buckow, Kreis Lebus, Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstveränderung, sowie der Zerstörung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Ölen, Fetten und flüchtigen Lacken, sowie deren Produkten in regelbarer Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Stoffe mit einem Zusatz von neutralen oder basischen, aromatischen Stickstoffverb., die bei gewöhnlicher Temp. fl. sind, oder Gemischen von solchen in beliebiger, zweckentsprechender Weise versieht oder mit ihnen behandelt. Als geeignete Stickstoffverb. sind Pyridin, Chinolin, Anilin und Dimethylanilin angeführt.

Kl. 23a. Nr. 239546 vom 26/8. 1910. [13/10. 1911].

Johann Schindelmeiser, Dorpat, Livland, Verfahren zum Reinigen von rohem Kienöl, Terpentinöl od. dgl. Die Öle werden mit wss. oder gasförmigem Ammoniak unter Druck erhitzt und die dabei in nichtflüchtige Verb. übergeführten Verunreinigungen von dem unveränderten Pinen durch Dest. getrennt.

Kl. 24a. Nr. 238985 vom 28/12. 1909. [9/10. 1911].

Richard Lehmann, Swinemünde, Verfahren und Vorrichtung zur Verbrennung von Brennstoffen. Es werden die Brennstoffe in einer feurig flüssigen Schmelze vorgewärmt und in dieser dadurch verbrannt, daß Druckluft durch die Fl. geblasen wird.

Kl. 29b. Nr. 239555 vom 10/12. 1909. [13/10. 1911].

Société commerciale des crins, Georges Fournier, Lyon, Verfahren zur Behandlung von Cocosfasern mit Ätzalkalilösung zur Herstellung eines Ersatzes für natürliches Roßhaar. Der Faserstoff wird bei einer Temp. von etwa 110° in einer Ätzalkalilsg. gekocht, die genügend stark ist, um dem Faserstoff 40—50% seines ursprünglichen Gewichts zu nehmen, wonach er in einem Wasserbade gekämmt wird.

Kl. 30h. Nr. 238995 vom 21/8. 1909. [9/10. 1911].

Karl Basch, Prag, Verfahren zur Herstellung eines die Milchabsonderung auslösenden oder vermehrenden Mittels. Tierische oder menschliche Placenta wird zerkleinert und entweder frisch oder im getrockneten Zustande mit Kochsalzlg. oder einer schwachen Lsg. von Alkali extrahiert. Es ist vorteilhaft, die frische oder getrocknete M. vorher mit Äther, Toluol oder Aceton zu behandeln, um die Lipoidsubstanzen zu entfernen, ebenso empfiehlt es sich, das Digerieren durch Schütteln zu verstärken.

Kl. 30 h. Nr. 239557 vom 6/6. 1908. [13/10. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Quecksilberarsenpräparate*, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische von Kochsalz und Quecksilbersalzen der p-Aminophenylarsinsäure in W. oder Quecksilbersalze der p-Aminophenylarsinsäure in Kochsalzlg. auflöst. Es genügt, etwa die gleiche Menge Kochsalz den Salzen beizufügen, um Mischungen zu erzeugen, die konz. wss. Lsgg. liefern und sich daher in ausgezeichneter Weise zu subcutanen Injektionen eignen. Den Quecksilbersalzen der p-Aminophenylarsinsäure wird Kochsalz zugesetzt.

Kl. 30 h. Nr. 239559 vom 3/11. 1910. [13/10. 1911].

Max Lehmann & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Alaunstein*. Es gelingt, widerstandsfähige Alaunsteine herzustellen, wenn man dem Alaun beim Verschmelzen einen Zusatz von Aluminiumsulfat gibt.

Kl. 30 h. Nr. 239560 vom 20/10. 1910. [14/10. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung therapeutisch wirksamer Tuberkelbacillenpräparate*. Das Verf. besteht darin, daß man Tuberkelbacillen durch Filtration und gründliches Waschen mit steriler Kochsalzlg. von allen Bestandteilen der Nährbouillon gründlich befreit und diese Bacillen zunächst eine Woche lang in einem luftverdünnten Raum über wasserentziehenden Mitteln trocknet, worauf man sie so lange im Exsiccator vor Licht geschützt aufbewahrt, bis sie allmählich ihre Entwicklungsfähigkeit und Tierpathogenität verloren haben. Die in dieser Weise veränderten Tuberkelbacillen werden dann mit physiologischer Kochsalzlg. zu geeigneten Emulsionen verarbeitet, die unmittelbar zur Therapie der Tuberkulose Verwendung finden.

Kl. 39 b. Nr. 237790 vom 28/11. 1908. [12/10. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 4/12. 1907 ist anerkannt.)

Leo H. Baekeland, Yonkers (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Die Rk. wird zwischen den beiden Komponenten bis zur B. eines im A. oder Glycerin unl., in Phenolen oder Aceton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temp. harten, in der Hitze weich und elastisch werdenden Zwischenprod. fortgeführt, das nach Erteilung der endgültigen Form bis zur B. des Endprod. erhitzt wird. Unter Phenol sollen auch dessen Homologe wie Kresol, unter Formaldehyd auch dessen Polymere verstanden werden.

Kl. 40 c. Nr. 239222 vom 1/6. 1910. [10/10. 1911].

Johann Matuschek, Wien, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Blei*. Es wurde gefunden, daß sich wss. Lsgg. der kristallisierten basischen Bleisalze der Salpeter- und salpetrigen S., insbesondere $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH}$ bei Zusatz von Eichenrindengerbsäure im Überschuß und Zugabe von Bleisalzen, vorzugsweise $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ als Elektrolyt eignen.

Kl. 42 i. Nr. 239120 vom 17/4. 1910. [10/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 230748 vom 28/11. 1909; C. 1911. I. 604.)

Fritz Haber, Karlsruhe i. B., *Einrichtung zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Gases mittels des Interferometers nach Lord Rayleigh*. Bei Anwendung eines Paares fadenförmiger Spiegel läßt sich durch eine geeignete Justierung die Interferenzerscheinung so ausbilden, daß die Minima erster Ordnung rein schwarz

im weißen Felde erscheinen und von denen der zweiten Ordnung auch für den Nichtfachmann auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

Kl. 42i. Nr. 239121 vom 10/8. 1910. [9/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 239120 vom 17/4. 1910; s. vorsteh. Ref.)

Fritz Haber, Karlsruhe i. B., *Einrichtung zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Gases mittels des Interferometers nach Lord Rayleigh*. Es ist schwer und kostspielig, die Fadenform auf der Spiegelebene selbst durch Auskratzen der Silberschicht oder durch Ausschleifen anzubringen; statt dessen wird der fadenförmige Spiegel von einer zusammenhängenden Spiegelfläche gebildet, auf der die Fadenform durch eine aufgelegte Doppelblende erzeugt wird. Mit der aufgelegten Doppelblende wird ein Interferenzbild erzeugt, das in seiner Erscheinung u. Deutlichkeit nicht von dem Bild abweicht, das durch eine Spiegelfläche mit in derselben Ebene liegenden Fäden erzeugt wird.

Kl. 57b. Nr. 239268 vom 16/9. 1910. [12/10. 1911].

Société anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils, Lyon-Monplaisir, *Verfahren zum Verstärken und zum Abschwächen von photographischen Silberbildern*, gekennzeichnet durch die Anwendung wasserlöslicher Chinone oder der Sulfoderivate dieser Chinone in Ggw. von SS. oder Alkalihalogeniden.

Bibliographie.

- Brueuil, P.**, La Métallurgie à l'Exposition universelle et internationale de Bruxelles de 1910. Paris 1911. gr. in-4. 124 pg. av. 247 figures. Mark 12,50.
- Cohnheim, O.**, Chemie der Eiweißkörper. 3., neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1911. gr. 8. XII u. 388 SS. Leinenband. Mark 11.
- Fages y Virgili, J.**, Die indirekten Methoden der Analytischen Chemie. Deutsch von **W. Mecklenburg**. Stuttgart 1911. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 70 SS. Mark 2,40.
- Fersmann, A. v.**, und **Goldschmidt, V.**, Der Diamant. (Allgemeines, Literatur, Beschreibung der Krystalle, Ätzfiguren usw.) Heidelberg 1911. gr. 8. XVII und 274 SS. mit 206 Figuren und Atlas von 43 teilweise colorierten Tafeln. Mark 12,50.
- Finsch, W. W. C.**, Water, its Origin and Use. New York 1910. 8. with illustrations. cloth. Mark 25.
- Hartmann, K.**, Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Leipzig 1911. (Aus F. FISCHERS Chem. Technol. in Einzeldarstellung.) gr. 8. 320 SS. mit 254 Figuren. Mark 5,50.
- 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 1905—1908. Heft 27 u. 28. Braunschweig 1911. gr. 8. Anorganischer Teil S. 1441—1680 u. Organischer Teil S. 4801—5040. Mark 24.
- Laue, M.**, Das Relativitätsprinzip. Braunschweig 1911. 8. 218 SS. mit 14 Figuren. Mark 6,50.
- Lenzen, H.**, Über die Bedeutung und den praktischen Wert der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden der Milch. Leipzig 1911. gr. 8. Mark 1.20.

- Mayer, K.**, Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. Berlin 1911. gr. 8. 88 SS. mit 6 colorierten Tafeln und 17 Figuren. Mark 4.
- Medicus, L.**, Praktikum für Pharmazeuten. Analytische Übungen und Präparate im Anschlusse an die „Einleitung in die chemische Analyse, das Arzneibuch u. das Ergänzungsbuch“ zusammengestellt. 3., vermehrte Auflage. Tübingen 1911. 8. 296 SS. Mark 4.
- Mie, G.**, Moleküle, Atome, Weltäther. 3. Auflage. Leipzig 1911. 8. 179 SS. mit 32 Figuren. Mark 1.
- Muspratt**, Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie. Begonnen von F. STOHMANN und B. KERL. 4. Auflage, herausgegeben von H. Bunte. (10 Bände.) Bd. 9. Lieferung 9 u. 10. Braunschweig 1911. 4. SS. 518—640 mit Figuren. Jede Liefg. Mark 1,20.
Band 1—8 (Äther — Vanadium). 1896—1905. 15 863 SS. mit 1 color. Spektraltafel und 4996 Fig. Mark 312. — Bd. 10. Liefg. 1—13 (soweit erschienen). 1905—1907. 846 SS. mit 2 Tafeln und Fig. Mark 15,60.
- Neuberg, C.**, Der Harn, sowie die übrigen Ausscheidungen und Körperflüssigkeiten von Mensch und Tier. Ihre Untersuchung und Zusammensetzung in normalem und pathologischem Zustande. Bearbeitet von F. BOTTAZZI, S. FRÄNKEL, F. GOPPELSRÖDER u. a. 2 Bände. Berlin 1911. gr. 8. XXXIX u. 1823 SS. mit Figuren. Mark 58.
- Neuburg, M. E.**, Wörterbuch der chemischen, pharmazeutischen botanischen und volkstümlichen gleichbedeutenden Ausdrücke (Synonymen) in Russischer, Lateinischer, Kleinrussischer und Deutscher Sprache. Moskau 1911. 8. 230 SS. Mark 4,50.
- Pacottet**, Vinificacion en la provincia de Mendoza, Republica Argentina. Paris 1911. 8. 446 pg. av. 166 figures.
- Rutherford, E.**, Radiumnormalmasse und deren Verwertung bei radioaktiven Messungen. Deutsch von B. Finkelstein. Leipzig 1911. 8. 45 SS. mit 3 Figuren. Mark 1,50.
- Schlechter, R.**, Die Guttapercha- u. Kautschukexpedition des Kolonialwirtschaftlichen Komitees nach Kaiser-Wilhelmsland 1907—1909. Berlin 1911. 8. mit 3 Karten und 7 Tafeln. Mark 5.
- Sérand, Le Pain.** Fabrication rationnelle; historique. 2. édition. Paris 1911. 8. 208 pg. av. figures. Mark 5.
- Soave, M.**, Chimica Vegetale ed Agraria ad uso degli studenti e degli agricoltori. Parte I: Chimica delle piante nei rapporti colla biologia e coll'agronomia. Torino 1911. 8. 453 SS.
Prezzo dell'opera completa (2 parti) Mark 8,50.
- Teichert, K.**, Die Analyse der Milch und Milcherzeugnisse. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1911. 8. 90 SS. mit 19 Figuren. Leinenband. Mark 2,40.
- Weber, W.**, Versuche zur Aufklärung und Beseitigung von Fehlern bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Leipzig 1910. 8. 68 SS. mit 1 Tafel.
- Weltadreßbuch der Chemischen Industrie** (Directory of the Chemical Industries throughout the World. — Annuaire universel des Produits Chimiques et de la Droguerie. — Anuario universal de los Productos Quimicos y de la Drogueria). 1. Ausgabe: 1911. Berlin 1911. gr. 8. 727 SS. Leinenband. Mark 15.
- Zacharias, J.**, Elektrochemische Umformer (galvanische Elemente). Wien 1911. 8. 262 SS. mit 122 Figuren. Mark 4.