

# Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 8.

21. Februar.

## Apparate.

**H. Kunz-Krause**, *Über Sammlungsschachteln mit durchsichtigem Deckel*. Der Deckel ist aus farblosem, wie Glas durchsichtigem Celluloid hergestellt. Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Pharm. Zentralhalle 52. 1343—44. 14/12. 1911; Chem.-Ztg. 36. 44. 11/1. 1912. Dresden. Dem chem. Inst. der tierärztlichen Hochschule angegliederte GEHE-Sammlung.) GRIMME.

**Max Heinemann**, *Verbesserte Trockenbretter*. Da die an den gebräuchlichen Abtropfbrettern befindlichen Holzstäbe leicht den Boden der Gläser durchstoßen, werden sie an ihrem Ende mit einer ca. 1 cm starken Scheibe aus möglichst weichem Gummi versehen. Die Befestigung erfolgt durch einen tief versteckten Nagel. (Chem.-Ztg. 35. 1429. 26/12. 1911. Berlin. Lab. der Eisenbahn-Versuchsanstalt.) HÖHN.

**Carl Woytaček**, *Barometerprobe für den Laboratoriumsgebrauch*. Das neue Vakuummeter (Fig. 19) vermeidet vor allem das Eindringen von W. in die Quecksilberöhre und läßt sich, wenn W. in den Mantel gelangt ist, leicht reinigen. Soll der App. unter der Vakuumglocke verwendet werden, so wird der Mantel abgenommen. Zu beziehen von E. DITTMAR & VIERTH, Hamburg 15. (Chem.-Ztg. 35. 1429. 26/12. 1911.) HÖHN.

**von Heygendorff**, *Genauere Ablesevorrichtung an Mohr-Westphal'schen Wagen*. Zwei seitlich abgeschliffene Objektträger *a* (vergl. Fig. 20), die in der Mitte und Querrichtung einen feinen eingritzten Strich haben, werden oben und unten mit einem doppelt gelegten Gummiring *c* verbunden über den Bügel der Wage geschoben. Die beiden Ritze *b* werden dann mit dem feststehenden Nadelpunkte in eine Ebene gebracht und die Wage auf 0 gestellt. Man kann so das spezifische Gewicht bis zur vierten Dezimale genau ermitteln. (Chem.-Ztg. 36. 5—6. 2/1.) JUNG.



Fig. 19.

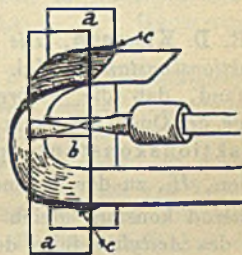


Fig. 20.

**M. J. van Balkom**, *Calorimetrischer Rechenschieber*. Es wird die Handhabung eines Rechenschiebers beschrieben, der für jeden bei der Berechnung des Heizwertes in Betracht kommenden Zahlenwert eine Teilung besitzt: Erwärmtes W. in ccm, Gasverbrauch in Litern, Erwärmung des W. in Graden Celsius, Barometer-

stand, Temp. des Gases, oberer Heizwert, Kondenswasser in ccm. Gasverbrauch in Litern, Calorienabzug, unterer Heizwert. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1273 bis 1274. 30/12. 1911. Im Haag.)  
LEIMBACH.

Walter J. Dilling, *Einfacher und praktischer Apparat zur Mikrophotographie*. An der Hand von 3 Figuren beschreibt Vf. einen mit wenig Kosten leicht herstellbaren App. zur Montierung der Camera auf dem Mikroskope zwecks Herst. von Mikrophotogrammen. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 876—77. 30/12. 1911. Aberdeen. Pharmakolog. Inst. der Univ.)  
GRIMME.

W. W. Coblentz, *Eine Wismut-Silber-Thermosäule*. Dies neue Thermolement, dessen Darst. eingehend beschrieben wird und im Original nachgelesen werden muß, besitzt eine thermoelektrische Kraft von 89 Mikrovolt pro Grad, während ein damit verglichenes Eisen-Konstantanelement 51—53 Mikrovolt aufwies. Die Strahlungsempfindlichkeit ist dreimal größer als die der Eisen-Konstantansäule. Für schnelles Arbeiten ist dies Element weniger geeignet als für stetige und genaue Messungen. Es wird noch eine geeignete Anordnung einer größeren Anzahl von Lötstellen beschrieben. (Journ. Franklin Inst. 172. 559—67. Dezember 1911. Bureau of Standards.)  
MEYER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe und G. Urbain, *Jahresbericht des internationalen Komitees der Atomgewichte für 1912*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1—5. 25/1.; Ztschr. f. physik. Ch. 78. 500—3. 3/1. 1912; Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 92—96. 30/12. 1911; Ztschr. f. Elektrochem. 18. 64—65. 15/1. 1912; Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 6; The Analyst 37. 1; Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1322. — C. 1912. I. 65.)  
BLOCH.

E. Kindscher, *Atomgewichtsforschung*. Bericht über die Veröffentlichungen vom 10. November 1910 bis 10. November 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. 1—8. 1/1.)  
BLOCH.

R. D. Kleeman, *Die Verbrennungswärme eines Moleküls und seine chemische Attraktionskonstante*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 566; C. 1911. II. 1847.) Der Vf. fand, daß die *Verbrennungswärmen* der *Kohlenwasserstoffe* annähernd der Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte der Atome des Moleküls, d. h. seiner Attraktionskonstante proportional sind. Das Verhältnis der Verbrennungswärmen,  $H_c$ , zu der Summe der Attraktionskonstanten der Atome,  $\sum \sqrt{m_{HC}}$ , ist annähernd konstant gleich 29,5. Eine größere Abweichung von dieser Regel im Falle des *Acetylens* führt der Vf. auf teilweise Polymerisation der Moleküle zurück.

Für Verb. mit C-, H- und O-Atomen ist  $\frac{H_c + n \cdot 50,7}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ , worin  $\sum \sqrt{m_{HC}}$

wie vorher die Summe der Quadratwurzeln der At.-Geww. der H- und C-Atome im Molekül bedeutet, und  $n$  die Zahl der im Molekül enthaltenen O-Atome ist. Diese Beziehung gilt für Alkohole, Kohlenhydrate, Phenole, Aldehyde und Säuren. Für Moleküle, die außerdem noch N-Atome enthalten (Aminosäuren, Säurenitrile, Harnsäuregruppe) nimmt die obige Beziehung die

Form:  $\frac{H_c + n \cdot 50,7 + m \cdot 5}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$  an, worin  $m$  die Zahl der N-Atome im Molekül ist.

Nitroverbindungen gehorchen den angeführten Regeln nicht, sondern für sie gilt die Beziehung:  $\frac{H_c + r 21,1}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$  ( $r$  Zahl der Nitrogruppen im Molekül),

oder:  $\frac{H_c + n 50,7 - m 80,3}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ . Für Amine ist:  $\frac{H_c - m 7,3}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ ,

für Cyanide:  $\frac{H_c - m 29,5}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ . Die Chloride unterliegen zum Teil der

Regel:  $\frac{H_c + c 13,6}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ , zum Teil gilt für sie die Beziehung:

$$\frac{H_c + c 6,5}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$$

( $c$  = die Zahl der Cl-Atome). Ferner ist:  $\frac{H_c + u 5,8}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$  für die Bromide u.

$\frac{H_c - w 9,4}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$  für die Jodide, worin  $u$  und  $w$  die Anzahl der Br-, bezw.

J-Atome bedeuten. Die Wrkgg., welche die Atome Cl, Br und J auf die Verbrennungswärme von Verbb. desselben Typus ausüben, verhalten sich wie  $-13,6 : -5,8 : 9,4$ , nehmen also algebraisch mit steigendem At.-Gew. zu. Für

Thioalkohole ist:  $\frac{H_c - s 136}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ , bezw.:  $\frac{H_c - s 78,7}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$  ( $s$  = die

Zahl der S-Atome im Molekül), für Kohlensäurederivate ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ):

$\frac{H_c - s 78,7 + c 6,5}{\sum \sqrt{m_{HC}}} = 29,5$ . Bei einigen komplizierteren Verbindungen ist es

schwieriger, eine allgemeinere Beziehung abzuleiten. — Mit Hilfe obenstehender Gleichungen ist es möglich, zu Formeln für die Bildungswärmen von Verbb. zu gelangen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 299—312. 1/12. [11/7.] 1911.)  
BUGGE.

G. Tammann, *Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. I.* (Ann. der Physik [4] 36. 1027—54. — C. 1911. II. 1091.) GROSCHUFF.

J. J. van Laar, *Über die Veränderlichkeit der Größe  $b$  in der Zustandsgleichung von van der Waals, sowie ihre Beziehung zu den kritischen Größen.* Anschließend an seine Erörterungen über den festen Zustand (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 8/6. 1911; Archives néerland. sc. exact. et nat. [3 A] 1. 51; C. 1911. II. 1190) und die Theorie der Assoziation von VAN DER WAALS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 78; C. 1911. I. 110) diskutiert Vf. ausführlich mathematisch die Veränderlichkeit von  $b$  und ihre Beziehung zu den kritischen Größen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 367—87. 13/10. [22/8.] 445—59. 9/11. [24/10.] 608—24. 8/12. [13/11.] 1911. 777—89. 16/1. 1912. [12/12. 1911.] Clarens.) GROSCHUFF.

Arthur A. Noyes und William C. Bray, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. I.* Als Einleitung zu einer ganzen Artikelreihe über den Gegenstand wird der heutige Stand der Frage nach der Wrkg. von Salzen auf die Löslichkeit ein-zweiwertiger Salze kurz entwickelt und das Hauptergebnis der folgenden Unterss. vorweg genommen. In allen bisher untersuchten Fällen mäßig löslicher ein-zweiwertiger Salze ( $B_2A$  oder  $A_2B$ ) ist gefunden worden, daß ob-

gleich bei Zusatz eines Salzes auf gemeinsamem einwertigen Ion ( $B^+$  oder  $A^-$ ) die Löslichkeit wenigstens in roher Übereinstimmung mit den Anforderungen des Löslichkeitsproduktenprinzips ( $C^2_{B^+} + C_{A^-} = \text{konst.}$  oder  $C_{B^+} + C^2_{A^-} = \text{konst.}$ ) zurückgedrängt wird, dies keineswegs der Fall ist, wenn ein Salz zugefügt wird, das das zweiwertige Ion  $A^{=}$  oder  $B^{++}$  gemeinsam hat. Im letzteren Falle beträgt die Abnahme der Löslichkeit bei Zusatz einer äquivalenten Menge des zweiten Salzes mit einem gemeinsamen bivalenten Ion höchstens ein paar Prozent, selbst wenn die Löslichkeit nur 0,4 molar ist; der Zusatz größerer Mengen des zweiten Salzes verursacht aber sogar ein Anwachsen der Löslichkeit des ursprünglichen Salzes. Handelt es sich um die Lsg. leichter löslicher Salze, so verursacht selbst eine kleine Menge des zweiten Salzes ein Ansteigen der Löslichkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1643—49. 22/9. [Novbr.] 1911. Research Lab. of Physic. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

A. A. Noyes, C. R. Boggs, F. S. Farrell und M. A. Stewart, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. II.* (S. vorsteh. Ref.) Gegenstand der Unters. war die Löslichkeit von Kaliumperchlorat in Ggw. von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, die Löslichkeit von Thallochlorat in Gegenwart von Thallosulfat und umgekehrt, die Löslichkeit von Thallonitrat, Natriumsulfat und Schwefelsäure. Die Ergebnisse sind in nebenstehender Kurventafel (Fig. 21) eingetragen, wobei die Ordinate der Löslichkeit des ersten Salzes ausgedrückt in Formelgewichten pro l,

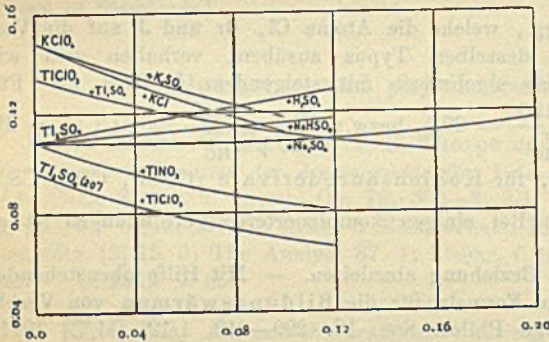


Fig. 21.

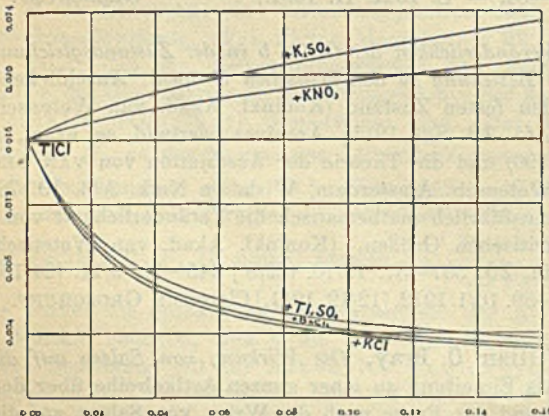


Fig. 22.

Die Ergebnisse sind in nebenstehender Kurventafel (Fig. 21) eingetragen, wobei die Ordinate der Löslichkeit des ersten Salzes ausgedrückt in Formelgewichten pro l, die Abszisse die Menge zugefügten Salzes in Äquivalenten pro Liter darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1650—63. 22/9. [Nov.] 1911. Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

William C. Bray und W. J. Winninghoff, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. III. Löslichkeit von Thallochlorid in Lösungen von Kaliumnitrat, Kaliumsulfat u. Thallo-sulfat bei 25°.* (Vgl. die voransteh.

Ref.) Das Ergebnis der vorliegenden Unters. über die Löslichkeit von  $TlCl$ , in

Ggw.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  ist zusammen mit den Ergebnissen früherer Unters. über den Einfluß der Ggw. von  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{TiNO}_3$  in nebenstehender Kurventafel (Fig. 22) dargestellt. Auch hier bedeutet die Ordinate die Löslichkeit von  $\text{TiCl}_2$  in Formelgewichten pro Liter, die Abzisse die Menge des ursprünglich vorhandenen Salzes in Äquivalenten pro Liter. Die Kurven für  $\text{HCl}$  und  $\text{TiNO}_3$  sind nicht aufgezeichnet, weil sie mit den Kurven von  $\text{KCl}$ , bezw.  $\text{BaCl}_2$ , ganz nahe zusammenfallen. Die relative Löslichkeit eines Salzes bei einer gegebenen Konzentration des anderen Salzes steht in Übereinstimmung mit dem Prinzip der Konstanz des Ionenlöslichkeitsproduktes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1663—73. 22/9. [Nov.] 1911. Research Lab. of physical. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

**William C. Bray**, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. IV. Quantitative Besprechung der Löslichkeit ein-einwertiger Salze in Gegenwart anderer Salze.* Die Löslichkeit von *Thallochlorid* in Ggw. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{TiNO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ , ferner die Löslichkeit von *Kaliumperchlorat* in Ggw. von  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und die Löslichkeit von *Thalliumchlorat* in Ggw. von *Thalliumsulfat* und umgekehrt werden quantitativ untersucht. Man berechnet mittels der aus den Leitfähigkeiten entwickelten Ionisationswerten die Konzentration des einionisierten Teiles und das Prod. der Konzentrationen der Ionen des Salzes mit dem die Lsg. gesättigt ist für den Fall, wo es allein gelöst ist, und für die Fälle, wo es mit einem anderen Salz zugleich in Lsg. ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz soll diese Konzentration des einionisierten Teiles und das Löslichkeitsprod. in einer gesättigten Lsg. konstant sein. In der Tat nimmt aber die Konzentration des einionisierten Teiles ( $BA$ ) deutlich ab u. das Löslichkeitsprod. ( $B^+)(A^-)$  schwach zu, während die Gesamtkonzentrationen der Salze und Ionen in der gesättigten Lsg. zunehmen. Es zeigt sich, daß diese Schwankungen angenähert als eine Funktion der Gesamtionenkonzentration ( $\sum i$ ) in der Lsg. durch die Exponentialgleichungen:

$$(BA) = k_u (\sum i)^{m_u} \text{ und: } (B^+)(A^-) = k_i (\sum i)^{m_i}$$

ausgedrückt werden können, in denen  $k_u$ ,  $k_i$ ,  $m_u$  und  $m_i$  Konstante sind, welche für jede Substanz in Ggw. jedes zugesetzten Salzes getrennt bestimmt werden müssen. Die Tatsache, daß die Werte von  $m_i$  bei kleinen Konzentrationen klein sind und mit höheren Konzentrationen wachsen, scheint den Schluß zu bestätigen, daß das Löslichkeitsprod. im Falle wenig löslicher Salze in Ggw. kleiner Mengen anderer Salze praktisch konstant ist. Die Tatsache, daß  $m_i$  bei kleinen Konzentrationen viel kleiner als  $m_u$  ist, zeigt, daß die Abweichung vom theoretischen Verdünnungsgesetz  $(B^+)(A^-)/(BA) = \text{konst.}$  hauptsächlich dem abnormen Verhalten der einionisierten Substanz und erst in zweiter Linie dem abnormen Verhalten der Ionen zuzuschreiben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1673—86. 22/9. [Nov.] 1911. Research Lab. of physical. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

**J. Livingston R. Morgan** und **F. T. Owen**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. X. Die Tropfengewichte einiger weiterer assoziierter und nichtassoziierter Flüssigkeiten und die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen und Capillaritätskonstanten.* (IX. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1309; C. 1911. II. 1404.) Ausgehend von der neuen Definition des normalen Mol.-Gew. in fl. Zustand, bei der es darauf ankommt, in der Gleichung:

$$v(M/d)^{2/3} = k_B(t_c - t_o - 6)$$

einen von der Beobachtungstemp.  $t_0$  unabhängigen Wert von  $t_c$  zu finden, während  $k_B$  mittels derselben Gleichung für Bzl. unter Benutzung des kritischen Punktes 288,5° als  $t_c$  ermittelt wird, ist gezeigt worden, daß *Methylhexylketon*, *Benzylcyanid*, *Benzaldehyd*, *Piperidin*, *Diisoamyl*, *Isoamylacetat* u. *Nitrobenzol* vollständig normal, d. h. nichtassoziert ist, indem das berechnete  $t_c$  innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. *Methyläthylketon*, *Diäthylketon*, *Propylalkohol*, *Propionitril* u. *Aceton* andererseits sind abnormal, d. h. assoziiert; denn die für sie berechneten Werte von  $t_c$  wachsen mit wachsender Beobachtungstemp.

Die Werte der Oberflächenspannung in Dynen,  $\gamma$ , u. die Capillaritätskonstante  $a^2$ , aus dem Tropfengewicht, bezw. dem Tropfenvolumen berechnet, zeigten gute Übereinstimmung mit den aus der capillaren Steighöhe berechneten Werten und liegen in den meisten Fällen, wo hier mehrere Beobachtungen verzeichnet sind, zwischen diesen. Von den Gleichungen, welche die Änderungen der Oberflächenspannung und der Capillaritätskonstante wiedergeben, ist die für  $\gamma$  besonders wichtig, weil sie von jeder Kenntnis der D. der Fl. unabhängig ist. Es gilt für Methylhexylketon:  $\gamma_t = 27,675 - 0,09164 t$ ,  $a_t^2 = 6,757 - 0,016 t$ ; Benzylcyanid:  $\gamma_t = 42,676 - 0,1109 t$ ,  $a_t^2 = 8,435 - 0,01614 t$ ; Benzaldehyd:  $\gamma_t = 40,716 - 0,109 t$ ,  $a_t^2 = 7,844 - 0,0153 t$ ; Piperidin:  $\gamma_t = 31,559 - 0,1199 t$ ,  $a_t^2 = 7,311 - 0,02024 t$ ; Diisoamyl:  $\gamma_t = 23,072 - 0,08131 t$ ,  $a_t^2 = 6,354 - 0,01575 t$ ; Isoamylacetat:  $\gamma_t = 25,706 - 0,09293 t$ ,  $a_t^2 = 5,869 - 0,01551 t$ ; Nitrobenzol:  $\gamma_t = 44,498 - 0,1107 t$ ,  $a_t^2 = 7,471 - 0,01376 t$ ; Methyläthylketon:  $\gamma_t = 25,964 - 0,1171 t + 0,0001822 t^2$ ,  $a_t^2 = 6,391 - 0,021371 t + 0,00003194 t^2$ ; Diäthylketon:  $\gamma_t = 25,970 - 0,1001 t$ ,  $a_t^2 = 6,363 - 0,01919 t + 0,00003225 t^2$ ; Propylalkohol:  $\gamma_t = 24,577 - 0,07825 t$ ,  $a_t^2 = 6,124 - 0,01368 t - 0,00000906 t^2$ ; Propionitril:  $\gamma_t = 28,221 - 0,103 t$ ,  $a_t^2 = 7,186 - 0,01635 t - 0,00003689 t^2$ ; Aceton:  $\gamma_t = 25,330 - 0,1226 t$ ,  $a_t^2 = 6,354 - 0,02422 t$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1713 bis 1727. Nov. [19/9.] 1911. HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.)

LEIMBACH.

Hans Freimann, *Über Kolloide und deren Bedeutung*. Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2420—26. 22/12. [27/4.\*] 1911. Düsseldorf.)

HÖHN.

Emil Baur, *Über kolloide und molekular-disperse Lösungen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der neueren Anschauungen über die kolloiden und die wahren Lsgg. als disperse und molekular-disperse Lsgg., wobei die Moleküle als Erscheinung der Oberflächenspannung aufgefaßt werden. (Naturw. Rundsch. 27. 3—5. 4/1. 17—18. 11/1. Zürich.)

GROSCHUFF.

H. Zangger, *Eine neue einfache Methode zur Bestimmung der Avogadro'schen Zahl N*. (Vgl. Vierteljahrsschrift d. Naturf.-Ges. Zürich 56; ferner BÖHI, Diss. Zürich 1911.) Vf. beobachtete die BROWNSCHE Bewegung, sowie die Fallgeschwindigkeit eines Quecksilbertröpfchens einer durch starkes Schütteln hergestellten Emulsion von Hg in W., die sich in einer THOMA-ZEISS'schen Kammer befand, durch ein mäßig vergrößerndes, mit Okularmikrometer versehenes Mikroskop unter gleichzeitiger Benutzung eines Sphygmographen oder einer Stoppuhr. Mittels der EINSTEIN'schen und STOKES'schen Formel läßt sich dann N (Zahl der Moleküle in g-Mol.) berechnen. Vf. erhielt auf diese Weise für  $N/10^{23}$  in 3 verschiedenen Versuchsreihen im Mittel 6,24, 6,19, 6,32 (die Einzelwerte variierten nur zwischen 5,2 und 8,7). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 216—18. Nov. [17/10.] 1911. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. der Univ.)

GROSCHUFF.

E. Groschuff, *Über die Beständigkeit von Wasseremulsionen in Kohlenwasserstoffölen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 348; C. 1911. I. 1742.) Vf. teilt Beob-

achtungen über die Stabilität von *Wasseremulsionen in Benzol, Petroleum, Paraffinöl, Transformatorenöl* ausführlicher mit und zeigt, daß weder die Dichte (vgl. HATSCHEK, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 159; C. 1911. II. 1763), noch die Löslichkeit des W. in dem Öl für die Beurteilung der Stabilität dieser Emulsionen ausschlaggebend ist.

Anhang: Vf. schlägt vor, bei der *Benennung der Emulsionen* die verschiedenen Phasen nach ihrem Dispersitätsgrade aufzuführen und zwar derart, daß das Dispersionsmittel voran steht (Ölemulsionen in W. sind also Wasser-Ölemulsionen). Ist eine mit den dispersen Phasen einzeln völlig mischbare Fl. zugegeben, so bezeichnet man diese durch ein Adjektiv (die Emulsionen von HATSCHEK z. B. sind alkohol-, bezw. acetonhaltige Wasser-Ölemulsionen). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 257—59. Dez. [29/11.] 1911. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie*. Bericht über die Fortschritte vom 1. Februar bis 30. September 1911 (Leitfähigkeit wss. und nichtwss. Lsgg., in Schmelzen, fester Körper, Überführungsmessungen, Elektrodenpotentiale, Elemente, Normalelemente, Akkumulatoren, Polarisation, oscillographische Unterss., Elektrolyse in wss. Lsg., in Schmelzen und Entladungen in Gasen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. 15—30. 1/1.) BLOCH.

Friedrich Auerbach, *Die Potentiale der wichtigsten Bezugs Elektroden*. Vf. diskutiert im Anschluß an die von der Bunsengesellschaft herausgegebene Potentialsammlung die Bedingungen, denen eine als Bezugs elektrode geeignete Elektrode genügen muß, und kommt zu dem Resultat, daß nach den in der Literatur vorliegenden Angaben die folgenden Elektroden als Bezugs elektroden verwendet werden können (gegen  $H_2$  von gleicher Temp.):

Elektrode	$\epsilon_h$ in Volt		
	0°	18°	25°
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·KCl 0,1 . . . . .	+0,337	0,337	0,337
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·KCl 1,0 . . . . .	+0,289	0,286	0,285
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 } . . . . .	—	+0,68	—
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 }			
Hg/HgO·KOH 1,0 . . . . .	+0,130	—	0,107
Hg/HgO·NaOH 1,0 . . . . .	+0,133	—	0,111
Hg/HgO·NaOH 0,1 . . . . .	+0,184	—	0,186

(Ztschr. f. Elektrochem. 18. 13—18. 1/1. 1912. [9/11. 1911.] Berlin-Halensee.) SACKUR.

A. Grumbach, *Beitrag zum Studium der Kontaktelektrizität*. In der umfangreichen, in den Einzelheiten auszugsweise nicht wiederzugebenden theoretischen und experimentellen Unters. wird gezeigt, daß ein löslicher, nichtleitender Körper an der Oberfläche eines elektrolytischen Dielectricums den Wert seiner Kontaktelektrizität ändern kann. Mittels der Best. der EMK. der Filtration wurde festgestellt, daß gegenüber einer Salzlsg. die gleiche Lsg., in der ein Gewichtsteil W. durch einen gleichen Gewichtsteil eines l., nichtleitenden Körpers ersetzt ist, eine Abnahme der Kontaktelektrizität eintritt. Die an verschiedenen konz. Lsgg. von *Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol* und *Phenol* gefundenen Werte ließen sich durch eine Gleichung darstellen, deren Inhalt mittels einer thermodynamischen Adsorptionstheorie abgeleitet werden konnte. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 433—501. Dezember 1911.) LÖB.

**M. Bedeau**, *Untersuchung über die Änderung der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten mit der Temperatur*. Vf. bestätigt für eine Reihe von Ketten mittels der thermochemischen Werte von BERTHELOT die Formel von HELMHOLTZ. Der Sitz der Änderung der EMK. mit der Temp. ist an den Berührungstellen der Elektroden mit den Elektrolyten; der Kontakt Elektrolyt-Elektrolyt spielt keine Rolle. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 553—63. Dezember 1911.) LÖB.

**J. Delvalez**, *Über die Abbildung der Äquipotentiallinien in einem Elektrolyseur. Prioritätsreklamation*. Vf. hat schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 492) dieselbe Anordnung wie BROCHET (S. 314) zur Auffindung von Linien gleichen Potentials angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1474—75. [26/12. 1911\*]) MEYER.

**N. E. Loomis und S. F. Acree**, *Eine Untersuchung der Wasserstoffelektrode, der Kalomelektrode und des Kontaktpotentials*. Es werden sehr eingehende Mitteilungen über Herst. der Wasserstoff- u. Kalomelektrode gemacht. Die bei den Messungen benutzten App. werden unter Vorlage von Abbildungen genau beschrieben. Als Resultat der Verss. ergibt sich, daß Kalomelektroden, 0,1-n. KCl—HgCl—Hg, hergestellt werden können, welche in den ersten 3 Wochen um nicht mehr als 0,10 Millivolt variieren. Bei längerem Stehen nimmt die Änderung langsam zu. Platinelektroden können hergestellt werden, welche, als Wasserstoffelektroden in 0,1-n. HNO<sub>3</sub> gebraucht, eine Abweichung vom Mittelwert um weniger als 0,10 Millivolt zeigen. Die EMK. des Systems H<sub>2</sub>—Pt—0,1-n. HCl—0,1-n. KCl—HgCl—Hg ist 0,4266. Gesättigte KCl-Lsgg. schalten das Kontaktpotential von Systemen, die aus KCl und HCl bestehen, fast vollständig aus. Der Wert des Potentials der Elektrode 0,1-n. KCl—HgCl—Hg ist 0,39, wenn die Dissoziation der 0,1-n. HCl 92,2% ist, 0,337, wenn die Dissoziation 86%, und 0,3355, wenn das Kontaktpotential zu 0,0284 angenommen wird. (Amer. Chem. Journ. 46. 585—620. Dez. [1/6.] 1911. Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

**N. E. Loomis und S. F. Acree**, *Die Anwendung der Wasserstoffelektrode auf die Messung der Hydrolyse von salzsaurem Anilin und der Ionisation von Essigsäure in Gegenwart von neutralen Salzen*. (Vgl. voransteh. Ref.) Unter Benutzung des Wertes 0,339 für die Elektrode 0,1-n. KCl—HgCl—Hg berechnet sich die Hydrolyse einer  $\frac{1}{16}$ -n. Lsg. von salzsaurem Anilin zu 2,19%, während die einer  $\frac{1}{32}$ -n. Lsg. 3,05% beträgt. Mit dem Wert 0,3355 als EMK. der Elektrode berechnet sich die Hydrolyse in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Berechnungen von BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 191; C. 94. I. 754) und TIZARD (Journ. Chem. Soc. London 98. 2492; C. 1910. I. 684) zu 1,81% für  $\frac{1}{16}$ -n. und 2,56% für  $\frac{1}{32}$ -n. Lsgg. Der Zusatz von KCl zu Essigsäurelsgg. erhöht leicht die Dissoziation der Essigsäure. (Amer. Chem. Journ. 46. 621—34. Dez. [1/6.] 1911. Baltimore Md., JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

**L. J. Desha und S. F. Acree**, *Über Schwierigkeiten im Gebrauch der Wasserstoffelektrode bei der Messung der Konzentration der Wasserstoffionen in Gegenwart von organischen Verbindungen*. (Vgl. voransteh. Ref.) Bei der Zers. organischer Verb. in Ggw. der Wasserstoffelektrode, und besonders wenn auch Sauerstoff zugegen ist, entspricht die beobachtete EMK. nicht in jedem Falle der Konzentration der H-Ionen. In den meisten Fällen kann die wahre EMK. erst innerhalb 30 Min. nach Inbetriebsetzen der H-Elektrode bestimmt werden. Wenn das Pt-Schwarz aber im voraus gesättigt wird, kann die EMK. schon in 5—10 Min. auf 1 Millivolt gemessen werden. Ammoniumnitrat kann das Kontaktpotential nicht ganz aus-



schalten. (Amer. Chem. Journ. 46. 638—48. Dez. [1/6.] 1911. Baltimore Md., JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

H. R. Kreider und Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeit gewisser Salze in Methyl- und Äthylalkohol bei großen Verdünnungen*. Es wurde die Leitfähigkeit von Lsgg. der Salze Natriumbromid, Lithiumbromid u. Kobaltbromid je in Methyl- und Äthylalkohol und von Kaliumsulfocyanat in Methylalkohol bei Verdünnungen zwischen 800 und 51200 und selbst 102400 bestimmt und gefunden, daß das Verhältnis zwischen dem Wert von  $\mu_{\infty}$  für ein bestimmtes Salz in einem Lösungsmittel und dem Wert von  $\mu_{\infty}$  für dasselbe Salz in einem anderen Lösungsmittel nahezu konstant ist für Salze, welche in annähernd dem gleichen Umfange Moleküle des Lösungsmittels addiert haben. In Fällen, wo ein Salz sehr viel mehr Lösungsmittel addiert hat als ein anderes, ist sein Wert von  $\mu_{\infty}$  im allgemeinen auch kleiner. Beim Vergleich des Verhältnisses von  $\mu_{\infty}$  für bestimmte Salze in zwei verschiedenen Lösungsmitteln mit dem Verhältnis der Fluiditäten dieser Lösungsmittel zeigt das letztere immer eine Abweichung, weil der Wert von  $\mu_{\infty}$  in dem Lösungsmittel, welches die größere molekulare M. hat, immer geringer ist als wir nach dem Verhältnis der Fluiditäten der beiden Lösungsmittel erwarten können. Der größte Unterschied zwischen beiden Verhältnissen zeigt sich bei den Salzen, welche die meisten Lösungsmittelmoleküle addieren. (Amer. Chem. Journ. 46. 574—85. Dez. [Juni] 1911. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

A. Schaposchnikow, *Die Elektrizitätsleitung im Quarz*. Früher zeigte der Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 376. Physik. Teil; C. 1911. I. 529), daß längs der optischen Achse die Elektrizitätsleitung im kristallinen Quarz bei großen Potentialgefällen dem OHMSchen Gesetz nicht mehr gehorcht. Nunmehr wird gezeigt, daß die Prozesse der Ionisation des Quarzes durch die ultravioletten, Röntgen- und Radiumstrahlen im wesentlichen nicht verschieden sind. Die Gleichungen von J. J. THOMSEN für die Ionisation der Gase werden für Quarz nicht erfüllt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 423—35. Dez. [27/5.] 1911. Petersburg. Physik. Lab. des Polytechn. Inst.) FISCHER.

J. de Kowalski und E. Banasinsky, *Über die Zerstäubung der Metalle durch die oszillierende Entladung*. Die Metallelektroden, die zur Erzeugung der oszillierenden Entladung eines Kondensators benutzt werden, werden zerstäubt. Die Vf. untersuchten den Einfluß der elektrischen Bedingungen auf diese Erscheinung. Es zeigte sich, daß die Zerstäubung mit zunehmender Entladungsstrecke wächst u. mit steigender Kapazität des Kondensators abnimmt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 468—70. 15/12. [Nov.] 1911. Freiburg i. d. Schweiz.) BUGGE.

Pierre Weiss, *Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton*. Vortrag, gehalten auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe. — Es wird gezeigt, wie man die absoluten Werte der magnetischen Momente einer großen Zahl von Molekülen bestimmen kann, u. daß alle diese Momente ein „Magneton“ genanntes gemeinsames Maß besitzen (vgl. Arch. Sc. phys. et nat Genève [4] 31. 401; C. 1911. I. 339). — In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion wird von ABRAHAM und von GANS angeregt, das Magneton entweder durch Dimensionalbetrachtungen oder durch Hinzuziehung der PLANCKschen Quanten mit dem Elektron in Beziehung zu setzen. (Physikal. Ztschr. 12. 935—52. 15/11. 1911.) BUGGE.

Horace G. Byers und Agnes Fay Morgan, *Der Einfluß des Magnetfeldes auf passive Nickel und Eisen*. Wie aus Verss. mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$

u.  $K_2SO_4$  als Elektrolyten übereinstimmend hervorgeht, ist die Stromdichte, welche notwendig ist, um Nickel passiv zu machen, größer im Magnetfeld als außerhalb desselben. Es stimmt das mit den Beobachtungen bei Eisen zusammen. Magnetsierter Stahl ist schwieriger passiv zu machen als unmagnetsierter, und weicher Stahl wird stärker beeinflußt als harter Stahl. Der positive Pol der Magnete ist leichter passiv gemacht als der negative Pol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1757—61. Nov. [10/8.] 1911. Seattle, Wash. Univ. of Washington.) LEIMBACH.

C. Ramsauer, *Über die Wirkung sehr kurzwelligen, ultravioletten Lichtes auf Gase*. Vortrag, gehalten auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte (vgl. Le Radium 8. 115; C. 1911. I. 1780). Zur richtigen Deutung aller Lichtwirkungen auf Gase ist es nötig, drei verschiedene Wrkgg. zu unterscheiden: 1. rein chemische Wrkg., 2. B. von Nebelkernen, 3. B. von Elektrizitätsträgern. Ein Beispiel der ersten Art ist die Verwandlung von  $O_2$  in  $O_3$ . Diese Wrkg. wird bereits durch schwach absorbiertes Licht hervorgerufen und erfolgt, ohne daß hierbei das Gas gleichzeitig dampfkondensierende Nebelkerne zu bilden braucht. Auch tritt keine B. von Elektrizitätsträgern, d. h. ein Leitendwerden des Gases auf. Die Bildung von Nebelkernen ist dadurch charakterisiert, daß die Endprodd. feste oder fl. Partikelchen sind, welche starke Dampfkondensation hervorrufen können. Sie bilden sich z. B. als  $H_2O_2$ -Tröpfchen aus Wasserdampf oder als feste Teilchen aus  $CS_2$ ; sie treten in Luft besonders dann auf, wenn das gebildete  $O_3$  auf Dämpfe, z. B.  $NH_3$ , einwirkt. Diese Wrkg. ist wie die vorhergehende unabhängig von dem Freiwerden von Elektronen. Bei der Bildung von Elektrizitätsträgern tritt ein Quant als Kathodenstrahl aus dem Gasmolekül aus; der Rest bleibt als positiver Träger zurück, während ein bisher neutrales Molekül durch Absorption des fortgeschleuderten Quants zum negativen Träger wird. Diese Wrkg. ist bei Gasen an selektive Absorption des Lichtes gebunden. Sie wird z. B. bei Luft nur durch das stark absorbierte Schumannviolett hervorgerufen. Für das Verständnis der lichtelektrischen Wirkung überhaupt ist dies Resultat insofern von Bedeutung, als es zu der Vorstellung führt, daß die Energie des ausgeschleuderten Quants nicht (wie LENARD ursprünglich annahm) dem Atom entstammt, sondern dem absorbierten Lichte.

Bei der Einw. von *ultraviolettem Licht* auf *Luft* finden alle drei oben erwähnten Vorgänge statt. Intraquarzviolet (wenig absorbierbares Ultraviolet  $>180 \mu\mu$ ) und Schumannviolett (stark absorbierbares Violett bis  $120 \mu\mu$ ) unterscheiden sich insofern, als nur letzteres starke Trägerbildung in den Hauptgasen hervorruft, während bei ersterem die Wrkg. weit schwächer ist und sich auf  $CO_2$ ,  $NH_3$  und sonstige Nebenbestandteile beschränkt. Bei Luft, die durch Abdampfen aus dem fl. Zustand erhalten wird, tritt keine Nebelkernbildung ein, einerlei ob Intraquarz- oder Schumannviolett verwandt wird. Einfache chemische Wrkg. ist dagegen — als  $O_3$ -Erzeugung — in beiden Fällen vorhanden. Die B. von Elektrizitätsträgern beschränkt sich hier auf das Schumannviolett; sie fehlt bei dem Intraquarzviolet, obgleich dieses genügende Absorption zur  $O_3$ -Bildung besitzt. — Die vorliegenden Unterss. liefern auch die Grundlage für das Verständnis der meteorologischen Vorgänge, die durch das Ultraviolet der Sonne in der Erdatmosphäre hervorgerufen werden, sowie für die Unters. der Wrkg. des ultravioletten Lichtes auf beliebige Gase. (Physikal. Ztschr. 12. 997—98. 15/11. 1911.) BUGGE.

B. Whiddington, *Der Durchgang von Kathodenstrahlen durch Materie*. (Vgl. folg. Ref., sowie Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 150; C. 1911. II. 1097.) Der Vf. hat die von WILSON mit  $\beta$ -Strahlen angestellten Verss. (vgl. Proc. Royal Soc.

London [Serie A.] 84. 140; C. 1910. II. 1119) mit *Kathodenstrahlen* ausgeführt. Es ergab sich, daß das für die Geschwindigkeitsverminderung der  $\beta$ -Strahlen beim Durchgang durch Materie gültige Gesetz auch auf Kathodenstrahlen Anwendung finden kann; dieses Gesetz lautet:  $v_0^4 - v_x^4 = ax$  ( $v_0$  ist hierin die Geschwindigkeit der auf eine Metallfolie von der Dicke  $x$  auffallenden Strahlen,  $v_x$  die Geschwindigkeit der durch die Folie hindurchgegangenen Strahlen). Die Konstante  $a$  wurde für *Aluminium* zu  $7,23 \times 10^{42}$  ermittelt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 321—25. 1/12. [5/7.\*] 1911. St. JOHNS Coll.) BUGGE.

**R. Whiddington**, *Die Geschwindigkeiten der von charakteristischen X-Strahlungen emittierten Kathodenteilchen*. (Vgl. das vorst. Ref.) Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metall in der X-Strahlenröhre und bei der darauffolgenden Produktion *sekundärer Kathodenstrahlen* durch einen tertiären Strahler finden folgende Vorgänge statt: Primäre Kathodenstrahlen von einer Geschwindigkeit, die gerade größer als  $v_p = k \cdot w$  ist, erzeugen primäre X-Strahlen, die ihrerseits Veranlassung zur Entstehung einer charakteristischen sekundären X-Strahlung geben; die letztere erzeugt sekundäre Kathodenstrahlen von der Geschwindigkeit  $v_s = k' \cdot w$  ( $w = \text{At.-Gew. der Strahler}$ ).  $k$  ist bekannt;  $k'$  soll noch bestimmt werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 326—30. 1/12. [5/7.\*] 1911. St. JOHNS Coll.) BUGGE.

**J. A. Crowther**, *Über die zerstreute X-Strahlung von verschiedenen Radiatoren*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 85. 29; C. 1911. I. 1673.) Die Unters. der zerstreuten X-Strahlung aus *Papier, Kupfer, Nickel und Zinn* ergab, daß die Intensität dieser Strahlung für gleiche Massen verschiedener Stoffe von der Natur der Radiatoren abhängig ist. Sie nimmt merkbar mit steigendem Atomgewicht des Radiators zu; beispielsweise ist die zerstreute Strahlung von Zinn mindestens viermal so groß wie die aus Filtrierpapier. Ein Vergleich der Verhältniszahlen für die Intensitäten der Sekundärstrahlen in der Einfalls- und Austrittsrichtung (in Winkeln von  $30^\circ$  zum Primärstrahl) lehrt, daß die Dissymmetrie der Verteilung nicht für alle Substanzen dieselbe ist; für Papier ist sie z. B. klein, für Aluminium sehr groß. Auch die Schichtdicke der verwendeten Substanz ist von Einfluß auf die Verteilungsdissymmetrie; nach Verss. des Vfs. scheint es, daß die letztere exponential mit der Dicke des Radiators abnimmt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 365—69. 1/12. [22/5.\*] 1911. St. JOHNS Coll.) BUGGE.

**A. Ll. Hughes**, *Der photoelektrische Effekt gewisser Verbindungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 393; C. 1911. I. 1402.) Die Dämpfe von *Schwefelkohlenstoff, Zinn-tetrachlorid* und *Zinkäthyl* zeigen, wenn sie dem ultravioletten Licht eines Quecksilberbogens ausgesetzt werden, keine Spur einer Ionisation. Diese Dämpfe absorbieren das Licht, das in den konstituierenden Elementen C, Zn und Sn photoelektrische Effekte erzeugt. Feste Verb. des Zn (Zinkchlorid und Zinksulfat) erwiesen sich als photoelektrisch. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 376 bis 382. 1/12. [18/8.] 1911.) BUGGE.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 116; C. 1911. II. 1510.) XII. *Bromsilberstrukturen bei der „Ostwald-Reifung“*. Vf. gibt einige Mikrophotogramme wieder, welche den Vorgang der *Kornvergrößerung des Bromsilbers* unter dem Einfluß von Ammoniak darstellen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 240—41. Nov. [19/10.] 1911. Frankfurt a/M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

**A. P. H. Trivelli**, *Gerbungserscheinungen der Gelatine durch photochemische Prozesse*. (Vgl. Photogr. Korresp. 1911. 29 u. 182.) Vf. polemisiert gegen LÜPPO-

CRAMER, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 22; C. 1911. II. 1510.) Bei zunehmendem Wassergehalt der Gelatine treten die direkt zu beobachtenden Gerbungserscheinungen bei um so geringeren Expositionen auf. Das Bromsilberkorn wird in eine Haut von gegerbter Gelatine eingekapselt, welche die Thiosulfatlg. nicht oder nur langsam diffundieren läßt, so daß die stärker belichteten Bildstellen langsamer fixieren. Vf. hält seine photochemische Gerbungshypothese noch nicht für widerlegt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 241—42. Nov. [11/10.] 1911. Scheveningen.) GROSCHUFF.

E. Kirillow, *Über die anomale Dispersion in den Lippmannschen Farbenphotographien*. Die von KASTERIN gegebene Theorie für die Ausbreitung der Wellen in einem nicht homogenen Medium von lamellarer Struktur führt zu dem Ergebnis, daß in den Platten der LIPPMANNschen Farbenphotographien die Erscheinungen der anomalen Dispersion beobachtet werden müssen, und zwar für diejenigen Wellen, welche der Farbe entsprechende Stellen der Aufnahme gehören. Die Forderungen dieser Theorie werden an LUMIÈRESchen Platten „Σ“ nach der Interferenzmethode von L. PUCCIANI (Nuovo Cimento 1901. 257) experimentell geprüft u. die anomale Dispersion für diejenigen Strahlen, welche den absorbierten am nächsten liegen, nachgewiesen. Die mikroskopische Untersuchung der Schnitte der Platte läßt einen Zusammenhang zwischen dem anomalen Effekt u. der inneren Struktur erkennen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 405—22. Dez. [1/7.] 1911. Odessa. Univ. Physik. Inst.) FISCHER.

V. F. Hess, *Über die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen in der Atmosphäre*. (Vortrag, gehalten auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.) Von verschiedenen Forschern ist festgestellt worden, daß die am Erdboden beobachtete durchdringende Strahlung größtenteils von den radioaktiven Substanzen im Erdboden u. an der Erdoberfläche herrührt. Mit zunehmender Erhebung über der Erdoberfläche sollte daher die beobachtete durchdringende Strahlung abnehmen. Dies ist aber nach Verss. von WULF, BERGWITZ und GOCKEL nicht der Fall. Zur Klärung der Frage bestimmte der Vf. zunächst den bisher nur durch Extrapolation ermittelten Absorptionskoeffizienten der  $\gamma$ -Strahlen in Luft auf direkte Weise. Im Mittel wurde der Wert  $0,1447 \times 10^{-4}$  gefunden, der mit dem bisher angenommenen innerhalb 2% übereinstimmt. Da unter Zugrundelegung dieses Wertes schon in 500 m Höhe nur mehr einige % der Strahlung am Erdboden zu erwarten wären, andererseits aber Messungen des Vfs. bei einer Ballonfahrt in Höhen bis ca. 1000 m keinen wesentlichen Unterschied der Strahlung in der Höhe und am Boden ergaben, so muß man annehmen, daß außer den radioaktiven Substanzen der Erde noch andere unbekannte Ionisatoren mit durchdringender Strahlung in der Luft wirksam sind, u. daß deren Wirksamkeit mit zunehmender Höhe wächst. (Physikal. Ztschr. 12. 998—1001. 15/11. 1911.) BÜGGE.

Joseph von Kowalski, *Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen*. Vortrag, geh. auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Der Vf. gibt einen ausführlichen Bericht über die von ihm in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten über die *Phosphoreszenz organischer Verb.* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 83 u. 110; C. 1911. I. 4 u. 621.) In einer Tabelle werden die diesbezüglichen Ergebnisse (unter besonderer Berücksichtigung der progressiven Phosphoreszenz) für folgende Substanzen mitgeteilt: Bzl., Toluol, Äthylbenzol, n. Propylbenzol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Phenol, Cymol, o-, m- und p-Kresol, Xylenol (1,4,5), o-, m- und p-Kresolmethyläther, Anilin, Benzylamin, Benzoesäure, o-, m- und p-Toluylsäure,

o-, m- und p-Oxybenzoesäure, Phenylelessigsäure, Benzonnitril, o-, m- und p-Tolunitril. (Physikal. Ztschr. 12. 956—69. 15/11. 1911.)

BUGGE.

**A. Cotton**, *Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten*. (Neue Untersuchungen gemeinsam mit **H. Mouton**.) Vortrag, geh. auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 862; C. 1911. I. 134.) Von den auf *magnetische Doppelbrechung* untersuchten organischen Fl. erwiesen sich alle Substanzen der aliphatischen Reihe als inaktiv, während bei allen aromatischen Fl. eine positive magnetische Doppelbrechung gefunden wurde. Cyclohexene, Pinene etc., sowie alle Substanzen, in denen die Doppelbindungen vollständig beseitigt sind (Cyclohexan, Hydropinen etc.), erzeugen keine meßbare magnetische Doppelbrechung. Piperidin ist inaktiv, ebenso Eucalyptol; Tetrahydrochinolin (bei dem die Reduktion sich auf einen der beiden verbundenen Kerne beschränkt) bleibt, allerdings in vermindertem Maße, aktiv. Unter den Substitutionen, welche die spezifische magnetische Doppelbrechung deutlich vergrößern, sind zu erwähnen diejenigen, die an den Benzolkern die NO<sub>2</sub>-Gruppe oder ein C-Atom mit Äthylenbindung anknüpfen. Bei mehrfach substituierten Derivaten zeigt sich, daß die Wrkgg. der einzelnen Substitutionen nicht additiv sind, und daß außerdem noch die Stelle der substituierten Gruppen von Einfluß ist. Man bekommt bei Substitution zu o-, m- und p-Isomeren ähnliche, aber nicht gleiche Doppelbrechungen. Entsprechend den chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das m-Xylol am meisten von den beiden anderen Isomeren. Man hat also in der Ermittlung der magnetischen Doppelbrechung ein wichtiges Hilfsmittel für Strukturuntersuchungen. (Physikal. Ztschr. 12. 953—55. 15/11. 1911.)

BUGGE.

**Pierre Weiss**, *Die Untersuchungen von Ritz über die Photographie des infraroten Spektrums*. Geschichtliches über die Bemühungen von RITZ, durch Wiederfinden des „Kolloidiums von ABNEY“ die Photographie des Infrarots zu ermöglichen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 482—84. 15/12. 1911.)

BUGGE.

**A. Cotton und Pierre Weiss**, *Platten für die Photographie des infraroten Spektrums, nach den Laboratoriumsaufzeichnungen von W. Ritz*. Mit Hilfe eines Zerstäubers wird eine Lsg. von 3 g Silbernitrat in 30 ccm W. in eine Lsg. von 1,9 g Zinkbromid in 30 ccm W. eingetragen; nach 10 Minuten langem Erwärmen auf 40—50° wird der Nd. gewaschen und bei 40° mit so viel 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Gelatinelsg. emulgiert, daß das Totalvolumen ca. 40 ccm beträgt. Man versetzt dann die Lsg. mit 0,2 g Ammoniumbromid, hält sie 15 Minuten bei 90—100°, läßt 5 Stdn. lang erkalten, gießt sie über eine Platte und trocknet 12 Stdn. lang. Andere Vorschriften im Original. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 485—90. 15/12. 1911.)

BUGGE.

**Pierre Weiss**, *Über die Bandenspektren; nach einigen handschriftlichen Bemerkungen von W. Ritz und einer Unterredung*. Der Vf. entwickelt die Anschauungen von RITZ über den *Emissionsmechanismus* der Bandenspektren, teils nach mündlichen Äußerungen von RITZ, teils nach hinterlassenen schriftlichen Bemerkungen. Da eine auszugswise Wiedergabe der RITZschen Theorie nicht möglich ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 491—500. 15/12. 1911.)

BUGGE.

**L. Levy**, *Spektroskopie und Refraktometrie*. Bericht über den Stand vom 1. April 1910 bis 1. September 1911 (Technisches zur Spektralanalyse, Festlegung

von Normalen, Emissions-, Absorptions- u. Serienspektren). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. 9—14. 1/1.) BLOCH.

## Anorganische Chemie.

Giuseppe Oddo und Anna Mannesier, *Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel*.  $\text{POCl}_3$ , das noch hydrathaltig ist, E. etwa  $-1^\circ$ , ergibt als Lösungsmittel eine empirische, kryoskopische Konstante 70,2 (vgl. G. ODDO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 10. I. 452; Gazz. chim. ital. 31. II. 138; C. 1901. II. 159. 965.). Das nach WALDEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 307; C. 1910. II. 1860) durch zweimalige Dest. über etwas  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter gleichzeitigem Durchleiten eines  $\text{CO}_2$ -Stromes gereinigte  $\text{POCl}_3$ , Kp.  $107^\circ$ , hatte F.  $0,864^\circ$ . Dieser ließ sich auch durch Dest. des  $\text{POCl}_3$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und durch wiederholte teilweise Krystallisationen und Abdekantierungen auf höchstens  $+1,37^\circ$  steigern. Die höheren, von BESSON u. THORPE angegebene Werte,  $+2$  oder  $+2,5^\circ$  sind als irrtümlich zu bezeichnen. Ferner müssen die Zahlen  $-1,782$  oder  $+1,782$ , die zuerst von BRUNI (LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER Tabellen 1905. 501), dann von anderen irrtümlicher Weise G. ODDO zugeschrieben wurden, aus der Literatur gestrichen werden.  $\text{POCl}_3$ , E.  $+1,37^\circ$ , behält diesen E. nicht, aus Gründen, die sich nicht mit Bestimmtheit ermitteln ließen. Es genügt daher für kryoskopische Bestst.  $\text{POCl}_3$  durch Entwässerung über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , durch Dest. und einige partielle Krystallisationen zu reinigen. So dargestellt zeigt es einen F. zwischen  $0,4-0,9^\circ$  und liefert eine kryoskopische Konstante, im Mittel  $72,1$ , nach Verss. mit *Essigsäureanhydrid*, *n-Propyläther*, *Aceton*, *n-Hexan*, *Schwefelchlorür* und *Cyclohexanon*. Die kleine Differenz gegen 70,2 (s. o.) ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, daß sich im ersteren Falle Mischkrystalle des Lösungsmittels mit den Hydraten bilden. Substanzen mit aromatischem Kern lassen sich für kryoskopische Zwecke nicht verwenden, da sie im allgemeinen unter Substitution des Kernwasserstoffes durch  $-\text{Cl}$  oder  $-\text{POCl}_2$  angegriffen werden. Deshalb ist die von WALDEN (l. c.) gefundene Konstante  $76,8$  — Verss. mit *Benzol*, *Toluol*, *Nitrobenzol*, *Naphthalin*,  $\alpha$ -*Nitronaphthalin* und *Inden* ergaben einen noch höheren Wert — unrichtig, da er zu hoch ist. Die nach VAN'T HOFF berechnete Schmelzwärme des Phosphoroxychlorids beträgt  $\lambda = 20,9$  (WALDEN: 19,8).  $\text{POCl}_3$  bietet zwar als Lösungsmittel gewisse Schwierigkeiten wegen seiner starken Reizwirkung auf die Schleimhäute, wegen seiner großen Hygroskopizität und seiner großen Reaktionsfähigkeit, stellt aber doch ein wertvolles Lösungsmittel für das Studium der Sauerstoff- und Chloranhydride, sowie für die Aufklärung der Salznatur u. die Art der Ionenspaltung gewisser Halogenverb. dar. (Gazz. chim. ital. 41. II. 212—23. 20/10.; Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 259—69. 30/12. [Aug.] 1911. Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. La Rosa, *Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes*. (Vgl. WATTS, MENDENHALL, Ann. der Physik [4] 35. 783; C. 1911. II. 1202.) Im Gegensatz zu WATTS u. MENDENHALL hält der Vf. an der früher von ihm ausgesprochenen Anschauung fest, wonach also bei seinen Verss. ein tatsächliches Schmelzen des Kohlenstoffs stattgefunden hätte. Daß die beobachteten Erscheinungen im Zusammenhang mit Verunreinigungen der Kohle (KW-stoffe) stehen könnten, sei unwahrscheinlich, da die vom Vf. benutzten Kohlen einer sorgfältigen Reinigung (9-stdg. Erhitzen im Cl-Strom auf  $900^\circ$ ) unterworfen waren. Hätten WATTS u. MENDENHALL die bei ihren Verss. verwendete Kohle gereinigt, so hätten sie nicht die bedeutenden Krümmungen konstatiert, die sie bei Temp. von auch unter  $2000^\circ$  erhielten. Der Vf. ist ferner der Ansicht, daß bei seinen Verss. höhere

Temp. erreicht wurden als bei den Verss. von WATTS u. MENDENHALL. Endlich weist er darauf hin, daß das Schmelzen des C bei seinen Verss. wahrscheinlich innerhalb des Fadens erfolgt ist, wo sicher ein stärkerer Druck als der Atmosphärendruck und eine höhere Temp. als an der Oberfläche herrsche; es könnte wohl der Fall sein, daß an einen solchen, ganz oder größtenteils auf dem Kohlendampf beruhenden Druck notwendigerweise die Existenz der fl. Phase gebunden wäre. (Ann. der Physik [4] 36. 841—47. 7/12. [25/9.] 1911. Palermo. Univ. Phys. Inst.)  
BUGGE.

Edward W. Washburn und Duncan A. MacInnes, *Die Gesetze konzentrierter Lösungen. III. Die Ionisations- und Hydrationsbeziehungen von Elektrolyten in wässriger Lösung bei 0°.* A. Caesiumnitrat, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1461; C. 1911. II. 1672.) Es wurden für Lsgg. von Caesiumnitrat, Kalium- und Lithiumchlorid die Gefrierpunkterniedrigungen, Dichten, relativen Viscositäten und äquivalenten Leitfähigkeiten bei 0° ermittelt. Der eutektische Punkt für Caesiumnitrat ist  $-1,254^{\circ}$ . Wenn man als „normal gelöst“ einen Stoff bezeichnet, dessen Gefrierpunkterniedrigung mit der Gleichung für die Molekularrefraktion:  $N' = 0,00969 (\Delta t - 0,00425 \Delta t^2)$  übereinstimmt und daher weder assoziiert, noch dissoziiert, noch hydratisiert ist, so stimmt Kaliumchlorid bis zu 0,5-n. Lsgg. genau damit überein, Lithiumchlorid weicht entschieden in der Richtung der Hydratbildung davon ab, Caesiumnitrat in entgegengesetzter Richtung. Man muß daraus schließen, daß man sich bei der Berechnung des Hydrationsgrades eines Elektrolyten nicht auf die Abweichung von dem Verhalten eines „normal gelösten“ Stoffes, eines unhydratisierten Nichtelektrolyten stützen kann. Es wird eine andere Methode für diese Berechnung angegeben, die den Ionisationsgrad des Salzes in W. benutzt, und mit ihr vorläufig berechnet, daß in  $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. mit 1 Mol. KCl ungefähr 9, mit 1 Mol. LiCl ca. 18 Mol. W. verbunden sind. Bei einem Vergleich ihrer Gefrierpunktsdaten für Caesiumnitrat mit den entsprechenden Daten von BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 218; C. 1902. I. 967) können Vf. den von BILTZ gezogenen Schluß, dieses Salz gehorcht dem Massenwirkungsgesetz, nur teilweise bestätigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1686—1713. Nov. [28/8.] 1911. Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. Univ. of Illinois.)

LEIMBACH.

Frank Horton, *Die beim Erhitzen von Phosphaten produzierte positive Ionisation.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 89; C. 1911. I. 1187.) Der Vf. untersuchte das Auftreten positiver Ionisation beim Erhitzen von Lithiumphosphat in Luft, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die Beobachtungen wurden bei Drucken von 0—30 mm Hg, einer Sättigungsspannung von 40 Volt und einer Temp. von  $800^{\circ}$  ausgeführt. Die unter diesen Umständen erhaltene positive Ionisierung war von derselben Größenordnung wie beim Natriumphosphat unter den gleichen Bedingungen; auch der Einfluß der Gase äußerte sich in derselben Weise wie beim Natriumphosphat: in Sauerstoff war die Ionisierung annähernd ebenso groß wie in Luft, in Kohlenoxyd war sie bedeutend stärker und in Wasserstoff am stärksten. Mit abnehmendem Druck war zunächst eine langsame Zunahme der Ionisierung zu konstatieren, die allmählich schneller wurde u. dann ein Maximum (meist zwischen 0,1 und 0,3 mm) erreichte; bei weiterer Abnahme des Druckes erfolgte eine rapide Abnahme der Ionisierung. Bei den Verss. mit Natriumphosphat lag der Druck der maximalen Ionisierung höher als bei den Verss. mit Lithiumphosphat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 318—20. 1/12. [22/5.\*] 1911. Cambridge. St. Johns Coll.)  
BUGGE.

Oechsner de Coninck, *Molekulargewicht des Kalkes: Atomgewicht des Calciums.* Das Mol.-Gew. des CaO wurde in 4 Fällen durch Glühen von Calciumformiat, in

einem Falle durch Glühen von Calciumoxalat ermittelt. Gefunden wurde im Mittel der Wert 56,02, woraus sich das At.-Gew. des Ca zu 40,02 ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1479—80. [26/12.\* 1911.])  
DÜSTERBEHN.

J. F. Sacher, *Über das gegenseitige Verhalten konzentrierter Lösungen von Bariumacetat und Aluminiumsulfat*. Wird eine konz. Bariumacetatlsg. mit einer konz. Aluminiumsulfatlsg. versetzt, so fällt innerhalb einer gewissen Zeit Bariumsulfat nicht aus. Diese Verss. von G. BUCHNER (Chem.-Ztg. 17. 878; C. 93. II. 319) kann der Vf. bestätigen. Zur Annahme einer löslichen kolloidalen Modifikation des Bariumsulfats nach BUCHNER liegt indessen keine Veranlassung vor. Der Vf. erklärt die Tatsache vielmehr damit, daß die beiden konz. Lsgg. infolge des geringen Dissoziationsgrades u. der großen Zähflüssigkeit nur außerordentlich langsam reagieren. Je konzentrierter die Lsgg., um so länger dauert die Ausfällung des Bariumsulfats. Beim Schütteln oder beim kräftigen Umrühren oder durch vorsichtiges Erwärmen des Gemisches der konz. Lsgg. oder auf Zusatz von W. zu demselben erfolgt die Ausscheidung. — Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim Vermischen konz. Lsgg. von Bariumacetat u. Magnesiumsulfat, bezw. Natriumsulfat. Doch erfolgt hier die Ausfällung des Bariumsulfats bedeutend rascher. — Das aus konz. Lsgg. abgeschiedene Bariumsulfat ist amorph, durchscheinend und vielleicht identisch mit dem nach DRP. 178763 (C. 1907. I. 1469) erhaltenen. — Gesättigte Lsgg. von Bleiacetat und Aluminiumsulfat scheiden sogleich Bleisulfat aus. (Chem.-Ztg. 35. 1447. 30/12. 1911.)  
BLOCH.

Roland Edgar Slade, *Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge*. (Entgegnung an Herrn W. Herz.) (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 403; C. 1911. I. 1793.) Zur Entscheidung der noch bestehenden Differenzen zwischen den Ergebnissen des Vf. und denen von HERZ werden neue Verss. über die Löslichkeit verschiedener dargestellter Aluminiumhydroxyde in reiner, kiesel- u. kohlenstofffreier Natronlauge ausgeführt. Diese ergaben in Übereinstimmung mit HERZ, daß die Löslichkeit des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  stets mit wachsender Konzentration der NaOH zunimmt, daß aber im Widerspruch zu HERZ das Atomverhältnis Na : Al nicht immer = 3 ist, sondern je nach der Herstellungsart des Hydroxyds zwischen 2 u. 10 schwankt. Dieses Verhältnis hängt offenbar von dem Alterungszustande des Hydroxyds ab, und das von HERZ stets gefundene Verhältnis 3 beruht auf einem Zufall.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , das in dünner Schicht im Exsiccator getrocknet wird, altert viel rascher als solches, das in dicker Schicht getrocknet wird. Trocknung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  begünstigt das Altern mehr als Trocknung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , obwohl der Wassergehalt beider Präparate nicht merklich verschieden war. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1—2. 1/1. 1912. [30/10. 1911.] MUSPRATT Lab. of Physical and Electrochem. Univ. of Liverpool.)  
SACKUR.

A. Smits, *Über das System Eisen-Kohlenstoff*. In neuerer Zeit nimmt man meist an, daß Zementit im System Eisen-Kohlenstoff immer metastabil ist. Hiermit sind Verss. von ROYSTON (Journ. Iron and Steel Inst. 1. 166 [1897]) scheinbar im Widerspruch. ROYSTON fand nämlich, daß schmiedbares Gußeisen, welches durch Erhitzen auf  $850^\circ$  u. darauf folgendes äußerst langsames Abkühlen erhalten worden war, und kein Zementit, sondern nur Ferrit und Graphit enthielt, nach 3-stünd. Erhitzen auf  $720^\circ$  und nachfolgendem raschen Abkühlen Zementit gebildet hatte; die Menge des Zementits war noch größer, wenn das Eisen auf  $1030^\circ$  erhitzt worden war. Diese Tatsachen lassen sich sehr einfach nach Analogie der Allotropietheorie des Vfs. (vgl. SMITS und LEEUW, Ztschr. f. physik. Ch. 76. 421; 77. 367; C. 1911. I. 1622; II. 820) erklären durch die Annahme, daß Martensit eine



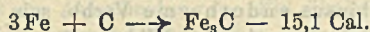
festen Lsg. von Graphit und Zementit in Eisen vorstellt, und daß diese drei Stoffe ein von der Temp. abhängiges inneres Gleichgewicht bilden, und zwar derart, daß die Menge des im Martensit gelösten Zementits größer ist als dem (metastabilen) Eutektoid [Ferrit + Zementit] entspricht. Ferner erklärt sich die Tatsache, daß die Temp. des (stabilen) Eutektoids [Ferrit + Graphit] bisher noch nicht bestimmt wurde, daraus, daß hierfür eine zu langsame Abkühlung erforderlich wäre, als daß die Temp. thermisch bestimmt werden könnte; nur die dilatometrische Methode könnte bei Anwendung eines sehr aktiven Katalysators hier Aufschluß geben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 542—48. 25/12. [19/11.] 1911; Ztschr. f. Elektrochem. 18. 51—54. 15/1. 1912. [15/11. 1911.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Otto Ruff und Ewald Gersten, *Über das Triferrocarbid (Zementit)  $Fe_3C$* . RUFF hat früher (Metallurgie 8. 456; C. 1911. II. 1418) bei der Diskussion des von ihm aufgestellten Zustandsdiagramms darauf hingewiesen, daß die Carbide des Eisens noch über  $700^\circ$  hinaus endotherme Verb. sein dürften. Um die in der Literatur über diesen Punkt herrschenden Widersprüche zu klären, haben Vf. eine neue Unters. des  $Fe$ -Carbids unternommen. — Das *Triferrocarbid*,  $Fe_3C$ , wird bereitet, indem man Roheisen und Kohlenstoff auf intensive Weißglut bringt und dann auf eine große Eisenplatte ausgießt. Durch die schnelle Abkühlung wird der größte Teil des in der Schmelze enthaltenen Carbids vor dem Zerfall bewahrt und zum Teil in Krystallen von erheblicher Größe abgeschieden. Die erstarrte Schmelze wird zerkleinert, mit n. Essigsäure 4 Wochen lang behandelt, nochmals zerkleinert u. einer mehrwöchentlichen Behandlung mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl unterworfen; die weitere Reinigung bewirkt man am besten durch mehrfaches Schlämmen mit W. Im Mittel enthielt die Substanz 6,72% C; ein Graphitgehalt war nicht nachweisbar.

Eisencarbid ist dunkelgrau, in einzelnen Proben bronzefarben; es bestand aus Bruchstücken sphärolithischer Aggregate, deren nadelige Einzelkrystalle rhombisch oder triklin sein dürften; sehr spröde; läßt sich mit einigem Druck schon auf der Hand zerreiben; Härte etwas über 3 (Calcit), etwa 3,2—3,3. Es ist demnach zweifellos nicht die Härte des Carbids selbst, welche die Härte rasch gekühlten Stahls bedingt, sondern diejenige seiner festen Lsg. in  $\gamma$ -Eisen, wie sie uns in den Mischkrystallen begegnet. Aus 4 D.-Bestst. des Carbids im Pyknometer ergab sich im Mittel D.<sup>24</sup> 7,396, woraus sich das Molekularvolumen zu 24,34 berechnet. Demnach ist die B. des Carbids aus Graphit und Eisen mit einer molekularen Kontraktion von 3,5 Einheiten verbunden. — Zwecks Festlegung der Bildungswärme, bestimmte man zuerst die Verbrennungswärme des Carbids in  $O_2$  zu  $CO_2$  und Eisenoxyduloxyd, ermittelte dann die Verbrennungswärme von reinem  $Fe$  zu Eisenoxyduloxyd und brachte diese, ebenso wie die bekannte Verbrennungswärme des graphitischen C zu  $CO_2$ , von derjenigen des Triferrocarbids in Abzug.

Die Best. der Verbrennungswärme des Triferrocarbids wurde in einer emailierten BERTHELOschen Bombe in  $O_2$  von 25 Atm. ausgeführt. Bei der Analyse der Verbrennungsprodd. zeigte sich, daß die Verbrennung des Carbids nicht vollständig zu Eisenoxyduloxyd, sondern zu einem Gemisch von Eisenoxydul u. Eisenoxyduloxyd führt, dessen Zus. von Fall zu Fall verschieden war. Man analysierte daher die Prodd. der Verbrennung in jedem einzelnen Fall. Aus der Analyse wurde die Menge des vorhandenen Oxyduls und der daraus sich ergebende Fehlbetrag der Wärmetönung berechnet. Dieser, zu der ermittelten Verbrennungswärme hinzugezählt, ergab dann die wahre Verbrennungswärme des Eisencarbids. Als Mittel aus zwei derartigen Bestst. erhielten Vf. eine Verbrennungswärme von 2089,9 cal. für 1 g  $Fe_3C$  und von 375,1 Cal. für 1 Mol.  $Fe_3C$  (= 179,5).

Für die Best. der *Verbrennungswärme* reinen *Eisens* zu Eisenoxyduloxyd benutzte man sehr reines schwedisches Hufnagelisen und selbst vorbereitetes chemisch reines Eisen. Ausführung u. Berechnung siehe Original. Ersteres ergab im Mittel (2 Bestst.) 1586,7 cal. — Das reine Eisen wurde aus reinem Ferrichlorid, in welchem qualitativ weder Mn, noch andere fremde Bestandteile nachgewiesen werden konnten, durch Fällen mit  $\text{NH}_3$ , Auswaschen, Trocknen und Reduzieren bei heller Rotglut (schließlich bis  $1300^\circ$ ) im reinen  $\text{H}_2$ -Strom hergestellt. Zwei Verss. ergaben im Mittel 1582,0 cal. Als molekulare Bildungswärme von *Eisenoxyduloxyd*,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ergibt sich somit der Wert 265,2 Cal., welcher mit demjenigen von BERTHELOT befriedigend übereinstimmt. — Für die Berechnung der molekularen Bildungswärme des Triferrocarbids stehen also folgende Daten zur Verfügung: Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds 265,2 Cal., des  $\text{CO}_2$  aus Graphit 94,8 Cal., in Summa 360 Cal. Molekulare Verbrennungswärme des Triferrocarbids zu Eisenoxyduloxyd und Kohlendioxyd 375,1 Cal. Man erhält demnach als Bildungswärme des Triferrocarbids — 15,1 Cal., entsprechend der Gleichung:



Triferrocarbide ist endotherm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 63—72. 25/1. 1912. [20/12. 1911.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

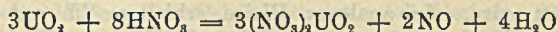
**A. Recoura**, *Über eine Verbindung von Ferrisulfat mit Alkohol. Ein Beitrag zur Konstitution des Ferrisulfats.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 263; C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1427; C. 1907. I. 441. 778.) Das Salz  $\text{Fe}_23\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  muß formuliert werden  $(\text{Fe}_2 \cdot 3\text{SO}_3)(\text{OH})_6$ . Es fügt sich in seiner Konstitution und seinen Eigenschaften dem grünen Chromsulfat  $\text{Cr}_23\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  an, unterscheidet sich von ihm aber darin, daß es 1. nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fixieren kann (statt 3 bei der Cr-Verb.) und 2., daß es sich dagegen mit 2 Mol. Alkohol verbinden kann, was auf das Vorhandensein zweier saurer Hydroxyle zurückgeführt werden muß, welche beim Chromisulfat in den Komplex eingeschlossen sind.

Fügt man zu einer sehr verd. alkoh. Lsg. ( $1/100$ -n.) des Salzes möglichst rasch eine genau äquivalente decinormale Lsg. von  $\text{BaCl}_2$ , so fällt kein Nd. von  $\text{BaSO}_4$  aus, während eine  $1/100$ -n. alkoh. Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sofort einen Nd. gibt. Es erfolgt also im ersten Fall B. von Eisenbariumkomplexen. — Die Existenz der beiden sauren Hydroxyle in der Ferrisulfatverb. erhellt aus folgendem: Dunstet man die alkoh. Lsg. im Vakuum ein, so erhält man eine gelbe, feste M. von der Zus.  $\text{Fe}_23\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , worin der A. nicht Krystallalkohol, sondern mit dem Ferrisulfat fest verbunden ist. Beim Erwärmen dieser Verb. geht zuerst 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  weg (gegen  $105^\circ$ ), dann das zweite gemeinsam mit dem A. (gegen  $115^\circ$ ) u. die Verb. erleidet in dieser Periode eine tiefgreifende Veränderung, sie wird augenblicklich schwarz und nimmt Caramelgeruch an, dann verschwindet die schwarze Farbe und als Rückstand bleibt wasserfreies Ferrisulfat. — Löst man die Alkoholverb. in W., so trennt sich der A. im freien Zustand ab, was darauf hinweist, daß er nicht mit der Schwefelsäure verbunden ist. Die Verb. läßt sich also formulieren zu  $(\text{Fe}_23\text{SO}_3)(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Der Nachweis der beiden sauren Hydroxyle im Ferrisulfatmolekül läßt sich auch auf folgende Weise erbringen: Man fällt die alkoh. Lsg. durch eine äquivalente Menge von alkoh. NaOH, bringt den Nd. des Hydrats mit 6 Mol. in 90%ig. A. gel. NaOH zusammen und kocht 5 Min. Es werden durch das Hydrat 2 Mol. NaOH fixiert. — Die Formel der einen Eisenkomplex enthaltenden Verb.  $\text{Fe}_23\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist aufzulösen in  $\text{H}_2\text{O} + [\text{Fe}_23\text{SO}_3]\text{O}(\text{OH})_4, \text{SO}_4\text{H}_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1223—26. [11/12.\* 1911.]) BLOCH.

C. Russo, *Anodisches Verhalten des Nickels bei Gegenwart von Chromosalzen*. Die Unters. erstreckt sich auf die Gültigkeit der Formel von JAHN und SCHÖNROCK, nach welcher die *Polarisation* eine logarithmische Funktion der Stromintensität ist, bei Nickelanoden. Vf. diskutiert die Hypothese von MUTHMANN und FRAUENBERGER, nach der die *Passivierung* auf der B. einer Lsg. des anodischen  $O_2$  in der Anode beruht, für eine stark reduzierende Lsg. wie die eines Chromosalzes. Er hält die Koexistenz von Chromosalz und  $O_2$  zwar nicht im homogenen, wohl aber in dem hier vorliegenden heterogenen System für möglich. In einer Lsg. von Chromosulfat in Essigsäure befolgt die Ni-Anode nahezu die oben genannte Regel. Das Chrom wirkt dabei als Depolarisator. Sind freie Essigsäureionen in der Fl., so wird der logarithmische Verlauf gestört. Die kleinen Abweichungen, welche auch im ersteren Falle auftreten, werden durch eine Verzögerung, nicht Verhinderung der Passivierung erklärt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 101—9. 20/10. [Dezember] 1911. Pisa. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

A. Raynaud, *Löslichkeit des Uranoxyduls in einigen Säuren*. Das durch gelindes Glühen von Uranyloxalat gewonnene  $UO_2$  ist bei  $17^\circ$  in 3100 Tln. HCl von  $22^\circ$  Bé. l. und auch bei Wasserbadtemp. in dieser S. swl. Von HBr von  $51^\circ$  Bé. sind bei  $17^\circ$  4650 Tle., von  $H_2SO_4$  von  $66^\circ$  Bé. 2200 Tle. zur Lsg. von 1 Tl.  $UO_2$  notwendig. Dagegen genügen 8 Tle.  $HNO_3$  von  $36^\circ$  Bé. (von verd. SS. entsprechend mehr), um 1 Tl.  $UO_2$  gemäß der Gleichung:



als Uranylnitrat zu lösen. Von Königswasser genügen hierzu bei  $17^\circ$  29,6 Tle. Bei  $19^\circ$  sind mehr als 12000 Tle. Eg. zur Lsg. von 1 Tl.  $UO_2$  erforderlich, u. auch bei  $100^\circ$  scheint die Löslichkeit keine merklich größere zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1480—82. [26/12.\* 1911.]) DÜSTERBEHN.

Carlo Sandonnini, *Doppelsalze von Bleifluorid mit den anderen Halogeniden desselben Metalles*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 253 und II. 61; C. 1911. II. 434 und 1424.) Bleifluorid gibt mit den übrigen Halogeniden des Pb zwei Typen von Verbb.,  $PbF_2 \cdot PbX_2$  und  $4PbF_2 \cdot PbX_2$ , wie sich mit Hilfe der thermischen Analyse herausstellt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 144—55. 20/10. 1911. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Alexander Roshdestwensky und William Cudmore McCullagh Lewis, *Elektrochemie von Lösungen in Aceton*. Teil I. Messungen der Leitfähigkeit ( $\lambda$ ) des Silbernitrats in Aceton ergaben bei  $18^\circ$ :

<i>c</i> . . . . .	0,02	0,01	0,007	0,005	0,0035	0,002	0,001	0,0005
$\lambda$ . . . . .	7,19	10,17	10,60	11,00	11,34	12,54	14,62	19,68,

wobei *c* Mole per l,  $\lambda$  molare Leitfähigkeiten sind; setzt man dann  $\lambda_\infty = 150$ , was nach Verss. von LASZCZYNSKI begründet erscheint, so erhält man Werte für  $\alpha$ , die nur nach der Formel von RUDOLPHI eine angenäherte Konstante ergeben. *Lithiumnitrat* ist dagegen viel stärker dissoziiert u. folgt doch für  $v > 100$  dem OSTWALD'schen Gesetz. Die EMK. von  $AgNO_3$ -Konzentrationsketten in Aceton bei  $19^\circ$  mit Flüssigkeits- u. Elektrodenpotentialen stimmen quantitativ mit der NERNST'schen Potentialformel überein, wenn man die Überführungszahl des  $NO_3'$  zu 0,62 (JONES, ROULLER, Amer. Chem. Journ. 36. 427; C. 1907. I. 87) annimmt. Schaltet man zur Eliminierung des Flüssigkeitspotentials eine gesättigte  $LiNO_3$ -Lsg. ein, so erhöht sich auffallenderweise die Spannung noch um einige Millivolt; der gewünschte Erfolg tritt erst nach Einführung des  $LiNO_3$  in die ganze Zelle ein, soweit man unter

diesen Bedingungen noch ein Urteil über die Ag-Konzentration haben kann. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2138—47. Dez. 1911. London. Univ. College. Phys.-chem. Lab.)

FRANZ.

**J. Gaube du Gers und W. Kopaczewski, Über die Darstellung des kolloiden Kupfers.** Man setzt zu 20 g käuflichem, gepulvertem Eieralbumin 20 cem 15%ig. NaOH, verd. auf 1 l, erhitzt zum Sieden, filtriert vom koagulierten Eiweiß ab und fügt zur siedend h. Lsg. tropfenweise eine 1%ige  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Die Lsg. wird erst rot, dann violett und schließlich rotbraun, worauf sich sogleich ein Nd. abzusetzen beginnt. Man unterbricht den  $\text{CuSO}_4$ -Zusatz vor Abscheidung des Nd., bringt die rotbraune Fl. noch h. in den Dialysator (Kollodiumsack) und wechselt das W. oft (alle 2 Stdn.), bis außen kein Sulfat mehr nachweisbar ist, wobei man das Niveau außen u. innen gleich hält. Schließlich filtriert man die kolloide *Kupferalbuminatlösung*, deren Farbe unverändert bleibt. Im Außenwasser ist kein Cu nachweisbar, und die Lsg. gibt erst nach Zerstörung des kolloiden Zustandes die Rkk. des Cu und Eiweißes und zeigt unter dem Ultramikroskop eine feine Granulation. Rote Lsgg. sind schwach, violette stark alkal., rotbraune fast neutral (gegen Lackmus). Brechungsindex bei 20° der rotbraunen Lsg. 1,319, der violetten 1,316 (dest. W. 1,314). Die Lsg. läßt sich auf dem Wasserbad konz.; im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, erhält man eine rotbraune, schuppenartige, in W. swl. Masse. Durch Hydrazinhydrat entsteht erst nach langem Kochen eine braune Fl., welche durch Alkali blauviolett wird. In analoger Weise erhielten Vf. aus Goldchloridlsg. (nach anhaltendem Kochen) eine rote kolloide *Goldlösung*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 239—40. November [31/10.] 1911. Paris. Mineral. Lab.)

GROSCHUFF.

**W. G. Mixer, Die Bildungswärme des Titandioxyds.** Vf. hatte früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 393—97; C. 1909. II. 180) die Bildungswärme des Titandioxyds mit seiner Natriumsuperoxydmethode zu 215600 cal. bestimmt, während WEISS und KAISER (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 345—402; C. 1910. I. 1583) den Wert 97772 cal. gefunden hatten. Vf. verbrennt zur Nachprüfung metallisches Ti in einer Bombe mittels Sauerstoff und erhält im Mittel den Wert 218400 cal. Reines Titan scheint sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft mit einer dünnen Oxydhaut zu überziehen, welche eine weitere Oxydation verhindert. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 45—48. Januar. Sheffield Chemical Lab. YALE Univ.)

MEYER.

## Organische Chemie.

**A. Gascard, Über drei normale, gesättigte Kohlenwasserstoffe: Triacontan, Tetratriacontan und Hexatriacontan.** Triacontan,  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ . Man geht vom palmitinsäuren Ag aus, erhitzt dasselbe mit 1 Atom Jod 4 Stdn. auf 110—120°, verseift das entstehende Pentadecylpalmitat und verwandelt den resultierenden Pentadecylalkohol vom F. 44° (SIMONINI) durch Erhitzen mit  $\text{PJ}_5$  in das Jodid. Dieses *Pentadecyljodid*, Blättchen aus verd. A., F. 24,5°, E. 23,5°, erhitzt man schließlich in Xylol-lsg. 10 Stdn. lang mit Na am Rückflußkühler. Das Triacontan krystallisiert aus Bzl. in Blättchen vom F. 65,2—65,5°, wl. in k., ll. in h. Bzl., wl. in A. selbst in der Hitze. — *Tetratriacontan*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ . Das stearinsäure Ag liefert in analoger Weise das *Heptadecylstearat*, Blättchen aus absol. A., F. 64,7°, aus welchem man durch Verseifung den *Heptadecylalkohol*, Blättchen, F. 54°, l. in k. Ä. u. k. absol. A., unl. in k., l. in h. 65%ig. A., gewinnt. Das *Heptadecyljodid*, Blättchen, F. 33,6°, bildet dann bei der Behandlung mit Na das Tetratriacontan. Blättchen aus Bzl.,

F. 73,2°. — *Hexatriacontan*,  $C_{36}H_{74}$ . Der *Octadecylalkohol*, F. 53,5°, wurde nach dem Verf. von BOUVEAULT u. BLANC durch Behandeln des Stearinsäureäthylesters mit Na und A. erhalten. Das *Octadecyljodid* schm. bei 33,5° u. liefert bei der Behandlung mit Na das Hexatriacontan, Blättchen, F. 76°, ll. in h., wl. in k. Bzl., fast unl. in A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1484—87. [26/12.\* 1911.])

DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Über die Calciumäthylate*. Im Anschluß an die Mitteilungen von CHABLAY (S. 16) berichtet Vf. über einige vor ca. 10 Jahren ausgeführten Verss. Bei der Einw. von A. auf Ca, dessen Hydrür, Carbid oder Amid erhält man zunächst das wirkliche Äthylat in Verb. mit überschüssigem A.,  $(C_2H_5O)_2Ca + nC_2H_5OH$ ; die sich aus der Lsg. abscheidenden Krystalle besitzen die Zus.:  $[C_2H_5O]_2Ca + 2C_2H_5OH$ . Versucht man, den überschüssigen A. in der Kälte über  $H_2SO_4$  zu verdunsten, so gelangt man nach 2—3 Tagen zu einem Körper von der Zus.:  $4C_2H_5O + 3CaO$ , der nach 3—4 Wochen in einen solchen von der Zus.:  $C_2H_5O + 2CaO + 2H_2O$ , im Laufe mehrerer Jahre in den Körper:  $C_2H_5O + 3CaO + 2H_2O$  übergeht, ohne daß damit ein definitiver Zustand erreicht wäre. Man kann die obigen Formeln auch wie folgt schreiben:  $2(C_2H_5O)_2Ca + CaO + 2H_2O$ ,  $(C_2H_5O)_2Ca + 3CaO + 5H_2O$ ,  $(C_2H_5O)_2Ca + 5CaO + 5H_2O$ . — Die Erklärung für die B. dieser Substanzen findet Vf. in den Arbeiten von SABATIER, SENDERENS und MAILHE. Das Ausgangsmaterial, Ca,  $CaH_2$ ,  $CaC_2$  etc., enthält stets geringe Mengen von CaO. Dieses CaO genügt, um eine Zers. des Äthylats in Ä. u. CaO einzuleiten. Das Calciumäthylat spielt hier also dieselbe Rolle, wie die hypothetische Verb.  $(C_2H_5O)_2TbO$  von SABATIER u. MAILHE. Diese Katalyse erfolgt in der Hitze weit rascher und vollständiger; so entsteht bei der Einw. von überschüssigem A. auf  $CaC_2$  bei 180° nicht nur die Verb.  $4C_2H_5O \cdot 3CaO$ , sondern auch Äthylen infolge katalytischer Zers. des gebildeten Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1441—44. [26/12.\* 1911.])

DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf die primären Alkohole*. Darstellung der korrespondierenden Säuren. Erhitzt man einen primären Alkohol der aliphatischen oder aromatischen Reihe 16 Stdn. mit dem Dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge wasserfreiem KOH im Rohr auf 240—250°, so entsteht im Sinne der Gleichung:  $C_nH_{2n+1}OH + KOH = C_nH_{2n-1}O_2K + 4H$  die korrespondierende S., ohne daß eine molekulare Umlagerung eintritt. Bei den Alkoholen mit niedrigem Mol.-Gew. bildet sich gleichzeitig etwas Äthylen-KW-stoff, gemäß der Gleichung:  $C_nH_{2n+1}OH - H_2O = C_nH_{2n}$ , jedoch hört diese Nebenrk. bei den Alkoholen von  $C_7$  an aufwärts auf, so daß hier die Ausbeute an S. 95% und mehr erreicht. Das Erhitzen kann sowohl im Rohr, als auch im offenen Gefäß erfolgen. — Ausgeführt wurde die Rk. mit Äthyl-, Propyl-, Isoamyl-, Methylpropyläthyl-, Heptyl-, Isopropylisoamyläthyl-, Diönanthyl-, Benzyl-, Methylbenzyläthyl- und Isopropylbenzyläthylalkohol. — *Methylpropylacetamid*, F. 85°. — *Diönanthsäureamid*, F. 108°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1487—89. [26/12.\* 1911.])

DÜSTERBEHN.

G. Birstein, H. Danneler und A. Heiduschka, *Über die Destillation von Methylalkohol*. Bei der Darst. des Formaldehyds muß berücksichtigt werden, daß während der Verdampfung des Methylalkohols die Zus. der Gasphase der der Fl. sehr nahe bleibt; ferner soll die im Oxydationsraum herrschende Temp. innerhalb derjenigen Grenzen bleiben, in denen die weitere Oxydation des entstandenen Formaldehyds nur gering ist. Die im Oxydationsapp. herrschende Temp. hängt zwar hauptsächlich vom Verhältnis der Alkoholdampfkonzentration zum Partialdruck des Sauerstoffs ab, sie wird aber aus kinetischen Gründen von der Anfangs-

temp. des Reaktionsgemisches bedeutend beeinflusst. — Die Verss. der Vff. bezweckten Feststellung der bei Verdampfung von Methylalkohol im Luftstrom oder bei der Dest. auftretenden Konzentrationsverhältnisse. Es wurde wss. Methylalkohol so destilliert, daß sich ca. 20 g als Vorlauf, 50 g als Hauptdestillat und

I.

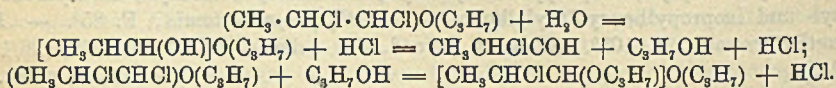
II.

Konz. des CH <sub>3</sub> OH	Temp.	Konz. des Destillats	Konz. des CH <sub>3</sub> OH	Temp.	Konz. des Destillats
98,0 %		98,37 %	94,8 %	49—50°	96,75 %
89,7 "	65—67°	94,60 "	90,24 "	50°	94,01 "
80,5 "	67—76°	88,88 "	83,67 "	49—50°	90,9 "
63,34 "	66—86°	83,90 "	77,65 "	48—52°	87,16 "
47,4 "	67—80°	81,36 "	71,16 "	49—53°	77,09 "
34,7 "	75—83°	71,4 "	59,02 "	50—53°	64,11 "
24,98 "	79—83°	72,0 "	41,8 "	49—53°	44,21 "
16,82 "	82—85°	63,36 "			

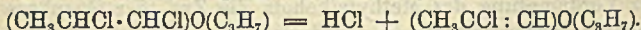
30 g als Rückstand ergaben. Bei der ersten Versuchsreihe (Tabelle I.) wurde der Druck bei 690 mm konstant erhalten, die Temp. stieg im Laufe der Dest. von 66 auf 83°; bei der zweiten Versuchsreihe (Tabelle II.) betrug der Druck 700°, die Temp. wurde durch verstärktes Durchsaugen von Luft bei ca. 50° konstant gehalten. — Tabelle I. ergibt, daß man bei schwacher Luftzuführung oder geringem Druck auch bei Verwendung von schwach konz. Alkoholwassergemischen zur Formaldehyddarst. noch brauchbare Dampfphasen erhält; das starke Ansteigen der Verdampfungstemp. kann jedoch zu hohe Temp. im Oxydationsraum verursachen. Bei Tabelle II. tritt in den Oxydationsraum ein sauerstoffreicheres Gemisch; die Anfangstemp. ist aber bedeutend niedriger. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2429—30. 22/12. [17/11.] 1911.)

HÖHN.

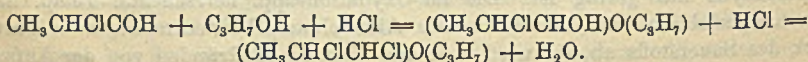
Giuseppe Oddo und Guido Cusmano, Über die Dichlor-1,2-, Trichlor-1,2,2'- und Tetrachlor-n-propyläther. Vff. veröffentlichen erst jetzt ihre schon 1905 ausgeführten Unterss. (vgl. Gazz. chim. ital. 35. I. 46; C. 1905. I. 1215). Dargestellt wurden: a) der Dichlor-1,2-propyläther, CH<sub>3</sub>·CHCl·CHCl·OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Seine Konstitution folgt daraus, α) daß bei seiner Zers. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder milderem Mitteln nur der α-Monochlorpropionaldehyd, CH<sub>3</sub>CHClCOH, entsteht; β) mit einer wss. Harnstoff- oder Urethanlsg. entstehen neben n-Propylalkohol die gleichen Verb., wie aus α-Chlorpropionaldehyd; γ) aus dem Verhalten gegen wss. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bei Ggw. von HNO<sub>3</sub> (Abspaltung von 1 Atom Cl) und gegen Pyridin (B. einer Monopyridinverb.) ergibt sich, daß das zweite Cl-Atom sich in Stellung 1 findet. δ) Liefert mit sd. W. α-Monochlorpropionaldehyd und Monochloracetal, CH<sub>3</sub>CHClCH(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), das mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls Monochlor-2-propionaldehyd ergibt:



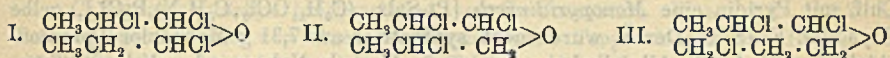
Dichlorpropyläther liefert mit Propylalkohol dasselbe Monochloracetal. ε) Verliert bei längerem Kochen 1 Mol. HCl unter B. eines Monochlorpropylenpropyläthers, der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den α-Monochlorpropionaldehyd ergibt:



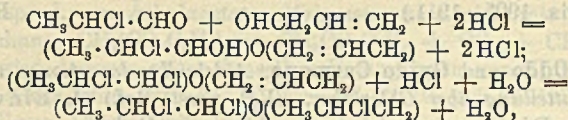
ζ) Entsteht synthetisch aus α-Monochlorpropionaldehyd und n-Propylalkohol durch trockenes HCl-Gas:



Die Konstitution von b) *1,2,2'-Trichlor-n-propyläther*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl})\text{O}$  ( $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2$ ), ergibt sich aus seiner B. aus a) durch Cl. Er liefert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorwiegend  $\alpha$ -Monochlorpropionaldehyd, Kp. 85–86°; verhält sich gegen Harnstoff und Urethan wie a). Von den drei möglichen Formeln kommt darnach nur die zweite in Betracht:



Nach seinem Verhalten gegen wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (Abspaltung eines Atoms Cl) und Pyridin (B. einer Monopyridinverb.) findet sich nur eines der 3 Cl-Atome in 1-Stellung. Er wird synthetisch aus einem äquimolekularen Gemisch von  $\alpha$ -Monochlorpropionaldehyd und Allylalkohol:



erhalten. — c) *Tetrachlor-n-propyläther* liefert  $\alpha$ ) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur  $\alpha$ -Monochlorpropionaldehyd und gibt  $\beta$ ) nur eine Monopyridinverb. u. spaltet mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. nur 1 Atom Cl ab.

Nach diesen Unterss. verläuft die Chlorierung beim Propyläther anders als beim Äthyläther. Während bei diesem das Chlor zunächst alle H der einen Äthylgruppe in der Reihenfolge  $\text{CHHH} \cdot \text{CHH} - \text{OC}_2\text{H}_5$  ersetzt und dann erst in die zweite Äthylgruppe tritt, treten beim Propyläther die ersten beiden Cl-Atome in dieselbe Propylgruppe, das dritte aber in die andere Propylgruppe in Stellung 2' ein.

Experimenteller Teil. *Dichlor-1,2-n-propyläther*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl})\text{O}$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). B. aus absolutem Propyläther durch trockenes Cl-Gas in diffusem Lichte bei 25°; Kp.<sub>15</sub> 96–99°. Liefert bei 135–140° mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\alpha$ -Monochlorpropionaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CHClCOH}$ , Kp. 85–86°, farblose, bewegliche Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mit Ä., Bzl., Essigsäure, Chlf. mischbar, wl. in W. Dieser Aldehyd bleibt im eingeschm. Rohr flüssig, während er sich sonst allmählich zu einer weißen, festen M. polymerisiert, die, ohne F., bei 170–200° den flüssigen Aldehyd zurückbildet. Das Hydrat des  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyds,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kp. 80,5–81°, ist stark dissoziiert, das weniger dissoziierte Alkoholat,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ , zers. sich bei der Dest. nach der Gleichung:

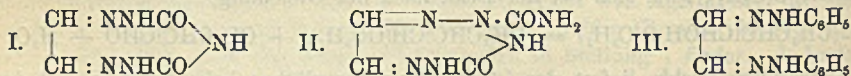


Dieselben Verbb. liefert der 1,2-Dichlor-n-propyläther beim Erhitzen mit dem doppelten Volumen destillierten W. am Rückflußkühler. Mit absolutem Propylalkohol (3,4 g) bildet der 1,2-Dichlorpropyläther (9,7 g) den *2-Chlorpropylidendipropyläther*,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ , Fl., Kp. 195–197°. Bei der Zers. in der Wärme bildet der 1,2-Dichlorpropyläther den *2-Chlorpropylenpropyläther*,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH} : \text{CClCH}_3)$ , farblose Fl.,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$ , Kp. 145–146,5°; entfärbt rasch Bromwasser und  $\text{KMnO}_4$ ; gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd. Liefert (4,4 g) in wenig Chlf. mit 5,2 g Brom den *Monochlor-2-dibrom-1,2-propyläther*,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{CHBr} \cdot \text{CClBrCH}_3)$ , bewegliche Fl., Kp. 140–142°, an der Luft rauchend, am Licht sich gelb färbend. Liefert (1,9 g) in absolutem Ä. mit 0,45 g Pyridin, gegen Licht geschützt, ein rotes Öl [Pt-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{ClO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ ], gelber Nd. (aus sd. HCl), F. 216–217°. — Synthetisch wurde noch der 1,2-Dichlorpropyläther,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}$ , aus 1 Mol.  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd u. 1 Mol. absolutem Propylalkohol durch Sättigen mit HCl-Gas gewonnen. — *1,2,2'-Trichlor-n-propyläther*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl})\text{O}$

( $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2$ ). B. a) aus n-Propyläther durch Chlorierung zunächst bei  $25^\circ$ , dann im sd. Salzwasserbade; b) aus dem 1,2-Dichlorpropyläther durch Chlorierung neben dem Tetrachloräther. Farblose Fl., Kp.  $115-120^\circ$ ; zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach der Gleichung:  $\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} = \text{CH}_2\text{CHClCOH} + \text{HCl} + \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , spaltet mit einer wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. ein einziges der 3 Atome Cl ab und liefert in Chlf. mit Pyridin eine *Monopyridinverb.* [Pt-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ ], gelbe Krystalle, F.  $187^\circ$ . Der Ä. wurde noch synthetisch aus 7,31 g Monochlor-2-propionaldehyd und 4,58 g Allylalkohol gewonnen. Der als Nebenprod. erhaltene *Tetrachlor-n-propyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , farblose Fl., Kp.<sub>5-10</sub>  $157-162^\circ$ , verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$  wie die anderen Chloräther und bildet mit Pyridin eine *Verb.*, deren Pt-Salz der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OCl}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ , gelbe Krystalle, F.  $187^\circ$ , entsprach. (Gazz. chim. ital. 41. II. 224-45. 20/10. 1911. Allgem. Chem. Univ.-Inst. Cagliari u. Pavia. 1905-1911.)

ROTH-Cöthen.

Giuseppe Oddo und Guido Cusmano, *Aldehydkondensationen mittels Halogenäther*. VII. Mitteilung über Chloräther. (Vgl. vorst. Ref.) I. Einw. von Harnstoff auf den Dichloracetaldehyd oder sein Polymeres. Bei Einw. von 2,9 g Harnstoff auf eine wss. Lsg. von 5,65 g Dichloracetaldehyd,  $\text{CHCl}_2\text{CHO}$ , unter Zusatz von W. bis auf 150 cem entsteht eine *Verb.*  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OCO}(\text{NH}_2)_2$ , anscheinend der *Dichloräthylidenoxyharnstoff*,  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{NHCONH}_2$ , weiße Krystallkrusten, F.  $142^\circ$  unter Zers., sl. in w. W., etwas weniger l. in A. und Essigsäure, noch weniger in Ä., leicht hydrolysierbar (Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 167,86, ber. 172,9). Die auf  $145^\circ$  erhitzte Verb. bildet beim Erkalten eine gelbe M., bei  $260^\circ$  noch nicht geschm., die sich als *Dichloräthylidenharnstoff* von H. SCHIFF (LIEBIGS Ann. 151. 208) erwies. Die Verb., F.  $145^\circ$ , entsteht auch bei der Einw. einer wss. Lsg. von Harnstoff auf das Polymeres des Dichloracetaldehyds, sowie auch auf den Trichloräther-1,2,2'. — II. Bei Einw. von Hydrazinchlorhydrat auf Dichloracetaldehyd oder sein Polymeres, bezw. auf 1,2,2-Trichloräthyläther entstand eine Cl-freie N-haltige Verb., gelbrotes, amorphes Pulver, F. über  $300^\circ$ , das nicht weiter untersucht wurde. *Semicarbazidchlorhydrat* lieferte bei Ggw. von überschüssigem Natriumacetat und viel W. mit dem Dichloracetaldehyd, seinem Polymeren und dem 1,2,2'-Trichloräthyläther eine *Verb.*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_5$ , gelbliches, amorphes Pulver, unl. in organischen Solvenzien, swl. in sd. W., deren Konstitution wohl der Formel I. oder II. entsprechen u. aus dem Glyoxaldicarbazon durch Abspaltung von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  entstanden sein dürfte:



Mit *Phenylhydrazin* (4 Mol., bezw. 5 Mol.) ergab der Dichloracetaldehyd in äth., bezw. der Trichloräther in wss.-alkoh. Lsg. das schon durch FISCHER bekannte *Glyoxalozon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$  (Formel III.), F.  $170^\circ$ . Bei Einw. von Harnstoff auf  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd, bezw. auf die 1,2-, 1,2,2'-, oder Tetrachlor-n-propyläther entstand immer die nicht weiter untersuchte *Verb.*  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , amorphes Pulver, F.  $167-170^\circ$  unter Zers. Mit Äthylurethan (2 Mol.) bildet der  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd, bezw. der 1,2-, 1,2,2'- oder der Tetrachlor-n-propyläther (1 Mol.) das *Monochlor-2-propylidenurethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{HNCOC}_2\text{H}_5)_2$ , weiße Nadeln (aus sehr verd. A.), F.  $122-123^\circ$ , sl. in A., Ä., Chlf., etwas weniger l. in W. Der Monochlor-2-dibrom-1,2-n-propyläther (1 Mol.) ergab mit Urethan (2 Mol.) das *Chlorbrom-2,2-propylidendiurethan*,  $\text{CH}_3\text{CBrClCH}(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , farblose Prismen (aus Bzl. + PAe.), F.  $113-115^\circ$ . (Gazz. chim. ital. 41. II. 246-58. 20/10. [9/9.] 1911. Cagliari-Pavia 1905-1911. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.



Giuseppe Oddo, *Katalytische Wirkungen der Schwefelsäure*. I. Mitteilung. (Vgl. vorst. Reff.) *Dichloracetaldehyd* (mitbearbeitet von E. Mameli). B. aus 1,2,2'-Trichloräther (Ausbeute 58%), Dichloraldehydhydrat (Ausbeute 73%), Dichloracetal (Ausbeute 38%) u. aus Dichlorvinyläther (Ausbeute 21%), indem man je 25—30 ccm dieser Verb. auf 30 ccm konz.  $H_2SO_4$  in einer Retorte bei 140—145° tropfen läßt. —  *$\alpha$ -Chlorpropionaldehyd* (mitbearbeitet von G. Cusmano). B. aus 1,2-, 1,2,2'- u. Tetrachlorpropyläther wie ihrem Gemisch durch Tropfenlassen auf  $H_2SO_4$  bei 135—140°; ebenso verhielten sich der 2-Chlorpropylidendipropyläther,  $CH_3CHClCH(OC_2H_5)_2$ , und der 2-Chlorpropylenpropyläther,  $CH_3CCl:CH \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_3$ , gegen  $H_2SO_4$ . — *Zers. des Acetessigesters* (mitbearbeitet von Eugenia Mantovani). Verss., die Zers. des Acetessigesters durch  $H_2SO_4$  bei 155—165° im Sinne der Gleichung:  $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 = CH_2:CO + CH_3CO_2C_2H_5$  durchzuführen, ergaben als faßbares Reaktionsprod. nur Äthylacetat. *Malonester* zers. sich mit  $H_2SO_4$  bei 200° nach der Gleichung:  $CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = CH_3CO_2C_2H_5 + CO_2 + CH_2:CH_2$ . *Bernsteinsäureester* wird dagegen unter denselben Bedingungen von  $H_2SO_4$  bei 240—250° nur verseift. (Gazz. chim. ital. 41. II. 258—67. 20/10. [9/9.] 1911. Cagliari-Pavia 1905—1911. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Wilhelm Steinkopf und Boris Jürgens, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper*. XII. Über die Konstitution der *aci-Nitrokörper*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2891; C. 1911. II. 1721.) Es ist vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. 83. 453; C. 1911. II. 78) gezeigt worden, daß eine Reihe primärer Nitrokörper in absolut äth. Lsg. unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff, bezw. Thionylchlorid in die entsprechenden Hydroxamsäurechloride übergehen. Dieser Übergang könnte in verschiedener Weise erfolgen. Einerseits wäre es denkbar, daß der Chlorwasserstoff mit der Nitrogruppe primär unter Herausnahme von salpetriger Säure reagierte. Die salpetrige Säure würde mit weiterem Nitrokörper eine Nitrosäure bilden, die ja bekanntlich leicht unter dem Einfluß von Salzsäure Hydroxamsäurechlorid liefert. Gegen diese Annahme spricht ein Versuch, nach dem Dichlornitroacetamid mit äth. Chlorwasserstoff unverändert bleibt, während man bei Herausnahme der  $NO_2$ -Gruppe die B. von Trichloracetamid hätte erwarten sollen. Andererseits könnte der Übergang von Nitrokörpern in Hydroxamsäurechloride so erfolgen, daß primär der aus den Salzen durch HCl frei gewordene oder im Gleichgewicht Nitrokörper  $\leftarrow \rightarrow$  *aci-Nitrokörper* vorhandene *aci-Nitrokörper*,  $R \cdot CH: NOOH$ , sich in Aldehyd,  $R \cdot CH: O$ , und Nitrosyl,  $NOH$ , spaltet. Das Nitrosyl lagert sich dann an den Aldehyd unter B. eines Nitrosoalkohols,  $R \cdot CH(OH)NO$ , an, der mit Chlorwasserstoff eine Chlornitrosoverb.,  $R \cdot CH(Cl)NO$ , und durch intramolekulare Umlagerung das Hydroxamsäurechlorid,  $R \cdot C(Cl): NOH$ , liefert. In gleicher Weise wäre dann die Tatsache zu erklären, daß beim Ansäuern von Salzen der Nitroparaffine in kleiner Menge Hydroxamsäuren gebildet werden. Für die Richtigkeit dieser Annahme führen die Vf. eine Reihe bekannter Tatsachen an. Die Verss. der vorliegenden Arbeit zeigen, daß *Nitromethan* und *Nitropropan* in Ä. mit HCl schöne blaue Färbungen geben, die offenbar von Chlornitrosomethan-, bezw. -propan herühren. Beim *Nitroäthan* konnte in der Tat  *$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitrosoäthan*, isoliert werden. Bei Vermeidung eines Chlorwasserstoffüberschusses entsteht *Äthylnitrosäure*, indem sich unter diesen Bedingungen der Nitrosoalkohol unter Abgabe von salpetriger S. zersetzt, die mit noch vorhandenem Nitroäthan unter B. von Äthylnitrosäure reagiert.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der primären Nitrokohlenwasserstoffe stehen diejenigen Nitrokörper, welche außer der Nitrogruppe eine mehr oder weniger stark negative Gruppe enthalten. Bei ihnen findet, wie das Ausbleiben der blauen, bezw. grünen Färbungen zeigt, eine Spaltung in Aldehyd und Nitrosyl nicht statt,

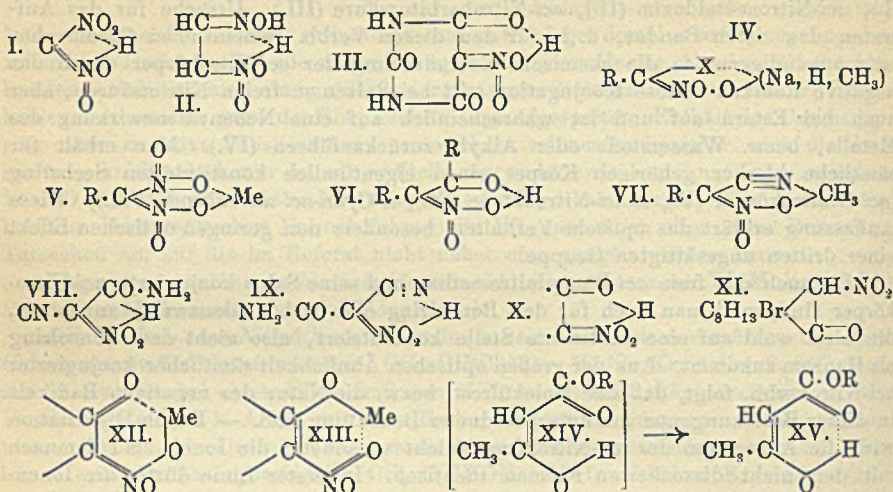


*aci*-Nitrogruppe). Optisch sind diese Verbb. charakterisiert durch sehr starke selektive Absorption, ein tiefes, erst in  $\frac{1}{10000}$ -n. Lsgg. auftretendes Band. Die konjugierte *aci*-Nitrogruppe tritt bei solchen *aci*-Nitrokörpern auf, die direkt neben der *aci*-Nitrogruppe  $>C:NOOR$  noch ein negatives, ungesättigtes Radikal X ( $NO_2$ ,  $NOH$ ,  $CO$ ,  $COOH$ ,  $COOC_2H_5$ ,  $CONH_2$ ,  $CN$ ,  $C_6H_5$ ) enthalten, z. B. *aci*-Dinitromethan (I.), *aci*-Nitroacetaldoxim (II.), *aci*-Nitrobarbitursäure (III.). Ursache für das Auftreten des tiefen Bandes, d. h. für den diesen Verbb. gemeinsamen Chromophor ist notwendigerweise die chemische Beeinflussung der *aci*-Nitrokörper durch das negative Radikal. Diese Konjugation tritt bei Salzen u. freien Nitronsäuren, aber auch bei Estern auf und ist wahrscheinlich auf eine Nebervalenzwirkung des Metalls, bezw. Wasserstoffs oder Alkyls zurückzuführen (IV.). Man erhält für sämtliche hierher gehörigen Körper einen eigentümlich konstituierten Sechsering [*aci*-Dinitrokörper (V.),  $\alpha$ -*aci*-Nitroketone (VI.),  $\alpha$ -Cyan-*aci*-nitrokörper (VII.)]. Diese Auffassung erklärt das optische Verhalten, besonders den geringen optischen Effekt einer dritten ungesättigten Gruppe.

Da auch das freie *aci*-Phenylnitromethan und seine Salze konjugierte *aci*-Nitrokörper sind, muß man auch für den Benzolring eine Nebervalenzwrkg. annehmen, die sich wohl auf eine bestimmte Stelle konzentriert, also nicht dem Benzolring als Ganzem zukommt. Aus der großen optischen Ähnlichkeit sämtlicher konjugierter *aci*-Nitroverbb. folgt, daß der Molekülrest, bezw. die Natur des negativen Radikals in dieser Beziehung nur von untergeordneter Bedeutung sind. — Durch Dissoziation wird die Absorption der *aci*-Nitrokörper nicht verändert; die Ionen sind demnach mit den nicht dissoziierten Formen identisch. In erster Linie dürfte die Ionenbildung eine Hydratisierung sein (WERNER). — Einfache *aci*-Nitrokörper mit einem ungesättigten Radikal,  $R \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} X \\ NO \cdot O(H, Me) \end{matrix}$  existieren gemäß der optischen Unters. nicht. Die Nebervalenzwrkg. tritt immer auf, sobald sie überhaupt möglich ist; d. h. die sehr schwach selektiv absorbierenden echten Nitrokörper mit einer zweiten negativen Gruppe isomerisieren sich als Pseudosäuren niemals nur zur ersten Stufe der schwach allgemein absorbierenden einfachen *aci*-Nitrokörper, sondern stets sofort zu der zweiten Stufe der häufig fast 1000 mal so stark und selektiv absorbierenden konjugierten *aci*-Nitrokörper, die weit beständiger sind als einfache.

Die Natur der homogenen (festen oder fl.) Nitrokörper konnte direkt ermittelt werden: Nitromalonester ist zwar in dissoziierenden Medien partiell in der konjugierten *aci*-Form, in allen indifferenten Medien (auch in  $H_2SO_4$ ) jedoch als echter Nitrokörper gelöst; auch im homogenen, fl. Zustand ist er ein echter Nitrokörper. Nitrokörper haben mithin in homogenem Zustand denselben Typus wie in indifferenten Medien. Die homogene freie Nitroverb. kann vorkommen: nur als echter Nitrotyp (stabil); sowohl als echter Nitrotyp (stabil), wie auch als konjugierter *aci*-Nitrotyp (labil); nur als konjugierter *aci*-Nitrotyp (stabil). Bei manchen Körpern hat sich die noch unsichere Konstitution durch die Absorptionsmethode festlegen lassen. Freie Fulminursäure zeigt in den verschiedensten Medien stets das Band der konjugierten *aci*-Nitrokörper, enthält also keine echte Nitrogruppe (Formel VIII. oder IX.). Dasselbe gilt für die Nitrobarbitursäuren (X.). — Quecksilbernitroform absorbiert zwar in W. wie das K-Salz, d. h. als konjugierter *aci*-Nitrokörper, dagegen in Chlf.-Lsg. ähnlich dem Nitroform, wie ein echter Nitrokörper. Quecksilbernitroform ist also als metallorganische Verb.  $hg \cdot C(NO_2)_3$  aufzufassen (LEY), die erst durch W. isomerisiert wird. — Bromnitromalonester erweist sich als echter Nitrokörper,  $(COOC_2H_5)_2CBr(NO_2)$ ; die Formel  $(COOC_2H_5)_2C:NOOBr$  (WILLSTÄTTER) ist nicht aufrecht zu erhalten. — Ebenso ist der von HANTZSCH u. SALWAY entdeckte Methyl ester der Dimethylnitrobarbitursäure nicht ein *aci*-Nitroester, sondern ein echter Nitrokörper mit der Gruppe  $CO \cdot C(CH_3)(NO_2)CO$ . — Der sogenannte

$\pi$ -Bromnitrocampher ist nicht als *aci*-Nitrokörper (LOWRY, DESCH), sondern als echter Nitrokörper aufzufassen (XI). — Nitromethannatrium ist zufolge seiner Absorption in reinem Zustande überhaupt nicht zu erhalten. Seine Lsg. zers. sich spontan und kondensiert sich, entgegen anderen Angaben, überwiegend zu Methazonsäure (Nitroacetaldoxim):  $2\text{CH}_2:\text{NOONa} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Na} + \text{NaOH}$ .



Die Absorptionskurven der drei Gruppen von Nitrokörpern werden bei den einzelnen Verbb. durch die mit der Nitrogruppe verbundenen und an sich schwach absorbierenden Molekülreste und durch die verschiedenen Lösungsmittel etwas beeinflußt. Bei den stark absorbierenden konjugierten *aci*-Nitrokörpern tritt der Einfluß des Molekülrestes ganz zurück; stärker ist die Wrkg. bei den sehr schwach absorbierenden echten Nitrokörpern. — Kann sich die chemische Konstitution durch die Lösungsmittel nicht verändern, so sind die Absorptionskurven in verschiedenen Medien oft praktisch identisch. So absorbiert das K-Salz des *Tribrom-3,5-dinitrophenols* in W., A. und Essigester nur sehr wenig verschieden. Übrigens sind, entgegen der Ansicht von ROSANOW, die Lsgg. des gelben und roten K-Salzes stets sofort optisch identisch. Das bisher schwer zu isolierende gelbe Salz erhält man leicht durch rasches Verdampfen der Essigesterlsg.; das reine Phenol schm. nicht bei 185° (ROSANOW), sondern bei 194—195°. Besitzt das Medium eine Eigenabsorption, so verstärkt deren Einfluß die Absorption der Substanz, indem sie die Kurve unbedeutlich nach Rot verschiebt. — Von beträchtlichem Einfluß ist die Natur des Lösungsmittels bei leicht isomerisierbaren Nitrokörpern, da hier das Konzentrationsgleichgewicht der isomeren Formen in ganz verschiedener Weise beeinflußt wird. Nächst den Alkalilsgg. ist das W. das einzige neutrale Medium, das gewisse echte Nitrokörper bei genügender Verdünnung praktisch vollständig in konjugierte *aci*-Nitrokörper verwandeln kann; schon sehr viel schwächer wirkt Methylalkohol, praktisch kaum A., Ä., Chlf. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bisweilen genügt jedoch ein sehr geringer Gehalt an W., um manche Nitrokörper partiell zu konjugierten *aci*-Nitrokörpern zu isomerisieren. A. und Ä. sind, weil sie häufig W. enthalten, keine geeigneten Lösungsmittel; desgleichen sind Chlf. und Eg. wegen ihrer beträchtlichen Eigenabsorption nur in beschränktem Maße verwendbar.

Das beste Mittel, um den echten Nitrotypus zu konservieren oder herzustellen, ist konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sie besitzt keine störende Eigenabsorption und nimmt etwa bei gemischtem W. jeden Einfluß auf das Gleichgewicht. Auch sind die echten Nitro-

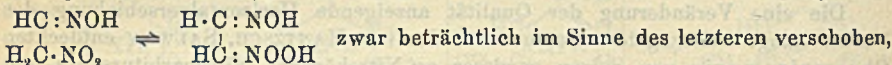
körper in  $H_2SO_4$  sehr beständig; selbst Nitromethan läßt sich unverändert photographieren. In vielen Fällen braucht man die freie Nitroverb. nicht zu isolieren, sondern einfach die betreffenden Salze in  $H_2SO_4$  zu lösen, die zu dem Zwecke meist mit  $\frac{1}{2}$ —1 Vol. W. verd. werden kann. Selbst bei den stärkst sauren Nitrokörpern ist bei derartiger Verdünnung bereits praktisch nur echter Nitrokörper vorhanden. — Umgekehrt vermag  $H_2SO_4$  aber auch die absol. Stabilität gewisser konjugierter *aci*-Nitrokörper, also deren Unfähigkeit anzuzeigen, in Form echter Nitrokörper aufzutreten (Nitrobarbitursäuren, Fulminursäure). Im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung zeigt sich also der konjugierte *aci*-Nitrotypus gegenüber dem echten Nitrotypus als der stabilere Zustand. — Das tiefe Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe kann sich entweder nach oben oder horizontal, nach dem Rot zu, verschieben. Ersteres bedeutet eine Veränderung der Intensität, letzteres der Qualität der Absorption. Die Vertikalverschiebung bedeutet, daß in dem Gleichgewicht die Konzentration des sehr stark absorbierenden *aci*-Nitrokörpers zugunsten des sehr schwach absorbierenden echten Nitrokörpers abgenommen hat. Aus der Größe der Verschiebung kann man die Mengenverhältnisse der beiden Formen schätzen. Vff. veranschaulichen diese Verhältnisse am Dinitromethan und erörtern die Ursache der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes am Beispiel wss. Dinitromethanlsgg.

Die eine Veränderung der Qualität anzeigende Horizontalverschiebung des Bandes hängt aufs engste zusammen mit der von HANTZSCH, SALWAY entdeckten Chromoisomerie von Salzen gewisser *aci*-Nitrokörper. Nitrobarbitursäure und Dimethylbarbitursäure sind farblos und werden von indifferenten Medien und  $H_2SO_4$  farblos, von ionisierenden Medien (A., W.) gelb gelöst. Bei der optischen Unters. zeigen sämtliche Lsgg. das typische Band der konjugierten *aci*-Nitrokörper. Die Unterschiede zwischen der farblosen und der gelben Reihe können also nicht darauf beruhen, daß die Konjugation in den farblosen Salzen noch nicht, sondern erst in den gelben Formen auftritt. Bei der großen optischen Ähnlichkeit beider Reihen wird diese Chromoisomerie wohl kaum anders als durch Valenzisomerie zu erklären sein (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 82; C. 1910. I. 620). Danach unterscheiden sich derartige Isomere nur durch Verschiebung der Haupt- und Nebervalenzen, d. i. durch Allodesmie. Zu den konjugierten *aci*-Nitroketonsalzen (XII.) gesellen sich also die valenzisomeren, konjugierten Nitroenolsalze (XIII.). — In ähnlicher Weise tritt die Horizontalverschiebung auch bei den stets farblosen Lsgg. der Fulminursäure (Nitrocyanacetamid) und des Phenylcyanitromethans auf und ist hier gleichfalls durch Valenzisomerie zu erklären. — Von den erwähnten Verschiebungen der Absorption ist gewöhnlich nur eine für jeden Nitrokörper eigentümlich, während die andere dann fehlt. Rückt beim Ansäuern der Salzlsg. die Kurve nach oben, so fehlt die valenzisomere *aci*-Nitroverb.; verschiebt sie sich nach rechts, so fehlt die strukturisomere echte Nitroverb. — Mit steigender Temp. vertieft sich die Farbe der gelben Lsgg.; bei chemisch unveränderlichen Nitrokörpern ist der Einfluß der Temp. äußerst gering.

Da man am *p*-Nitrophenol den gleichen optischen Effekt beobachtet wie bei Körpern ohne Benzolring, so kann dieser die typische selektive Absorption nicht veranlassen; ihre Ursache ist vielmehr das Vorhandensein einer konjugierten *aci*-Nitrogruppe. Im *p*-Nitrophenol ist also die Wechselbeziehung zwischen Nitro- und Hydroxylgruppe das Wesentliche. Beim Alkalisieren der Lsg. erfolgt Horizontalverschiebung des Bandes, etwas stärker als bei den Nitrobarbitursäuren. Da die strukturell unveränderlichen Äther optisch fast identisch mit dem *p*-Nitrophenol sind, so wird in beiden der konjugierte Nitrophenoltypus vorliegen. Die in Lsg. sehr viel stärker absorbierenden Salze enthalten überwiegend die isomeren *aci*-Nitroketonsalze. — Zwischen Ketonen und Nitroketonen (*Acetessigester* und Nitroketonen)

ergibt sich insofern eine bemerkenswerte Parallele, als die Nitrogruppe hinsichtlich ihrer Isomerisation sich der Carbonylgruppe optisch sehr ähnlich verhält. In 2 Kurventafeln wird im Original die Ähnlichkeit der Absorption beider Körperklassen veranschaulicht. Da eine *aci*-Nitrogruppe neben einem negativen Radikal ohne Konjugation nicht existieren kann, so wird auch die Enolgruppe neben anderen negativen Gruppen nicht ohne Nebenvalenz bestehen; die offene *cis*-Form (XIV.) dürfte spontan in die ringförmige *aci*-Form (XV.) übergehen.

Vff. beschreiben an Hand zahlreicher Kurventafeln die Absorptionsverhältnisse der einzelnen untersuchten Verbb. *Nitromethan*, *Nitroäthan*. Optisch ist die Gruppe  $\cdot\text{CHNO}_2$  durch schwache selektive, die konstitutiv nicht beeinflusste, einfache *aci*-Nitrogruppe : C:NOOME durch etwa gleich schwache, aber allgemeine Absorption charakterisiert. *Chlorpikrin*,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$ , absorbiert ganz ähnlich wie Nitromethan. Die von BALLY, DESCH gemachte Beobachtung, daß sich die Lsg. von Nitromethanatrium rasch verändert und sodann ein neues Band erzeugt, konnte auf rein optischem Wege klargestellt werden. Als Umsetzungsprod. ermittelte man *Methazonensäure* (*Nitroacetaldoxim*). Diese weist in äth. Lsg. das charakteristische flache Nitroband bei  $\frac{1}{100}$ -n. auf, enthält also den echten Nitrotyp; die mit überschüssigem Alkali versetzte wss. Lsg. gibt dagegen das wohlausgeprägte, tiefe Band des konjugierten *aci*-Nitrotyps bei  $\frac{1}{10000}$ . Durch Wasser wird das Gleichgewicht



jedoch selbst bei  $\frac{1}{10000}$ -n. noch nicht vollständig. — *Nitroessigsäure* zeigt das Band der echten Nitrogruppe und ist wohl auch im festen Zustande ein echter Nitrokörper; in überschüssigem Alkali erscheint das Band des konjugierten *aci*-Nitrotyps. — Die Befunde von HEDLEY über die Absorptionsverhältnisse des *Dinitromethans* konnten in einigen Punkten nicht bestätigt werden. — Auch beim *Nitroform* kehren die Absorptionskurven der zwei Nitrotypen in aller Schärfe wieder. — *Trinitroäthan*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$ , absorbiert wie Nitroform in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Daß das farblose, relativ schlecht leitende *Quecksilbernitroform* das Metall an C gebunden enthält, ersieht man daraus, daß es in der indifferenten, farblosen Chlf.-Lsg. zwar etwas stärker, aber sonst ganz ähnlich wie Trinitroäthan absorbiert. — Ag-Salz mit 1 oder  $\frac{1}{2}$  Mol. W.; frisch bereitet in Ä. l.; im festen Salz wie in Ä.-Lsg. besteht ein Gleichgewicht zwischen der echten Nitroverb. mit C-Bindung des Metalles und dem konjugierten *aci*-Nitrosalz. — *Nitromalonester*.  $\text{NH}_4$ - und K-Salz sind farblos, besitzen nur in größeren Krystallen einen schwach gelblichen Schimmer. Wie die Salze, ist auch der Ester bei genügender Verdünnung vollständig zu dem konjugierten *aci*-Nitrotyp isomerisiert. — *Nitromethylmalonester*,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ , läßt den Sprung in der Kurve vermissen; besser fügt sich der *Bromnitromalonester*,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}\cdot\text{NO}_2$ , in das Schema. — *Phenylnitromethan* zeigt in beiden isomeren Formen die charakteristischen, sehr verschiedenen Absorptionen. — *Phenylcyanitromethan*; der freie Nitrokörper wurde wegen seiner Zersetzlichkeit nicht untersucht; Na-Salz und Ester zeigen das Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe. — Im Gegensatz zu CONRAD, SCHULTZE lehrt die optische Unters., daß die *Fulminursäure* stets in der konjugierten *aci*-Form auftritt. Die S. wird aus dem K-Salz in Ä. durch HCl gewonnen; l. in organischen Solvenzien. Die beiden Ester der *Fulminursäure* (F. 155 und 133°) zeigen dasselbe optische Verhalten. — Auch die *Nitrobarbitursäure* und *Dimethylnitrobarbitursäure* weisen das Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe auf. — Ein aus dem Ag-Salz der letzteren durch  $\text{CH}_3\text{J}$  von SALWAY erhaltenes Methylderivat ist ein echter Nitrokörper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 85–117. 25/1. 1912. [11/12. 1911.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

Thomas Hill Easterfield und Clara Millicent Taylor, *Die Darstellung der Ketone der höheren Fettsäuren*. Beim Erhitzen der höheren Fettsäuren mit Eisenfeile auf 360—370° entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Ketone, wobei offenbar zuerst Ferrosalze gebildet werden. — *Stearon*, aus Stearinsäure u.  $\frac{1}{10}$  Gewichtsteil Eisenfeile bei 360—370° in 2 Stdn., Krystalle aus Lg., F. 88°; ersetzt man Fe durch Al oder Mn, so erhält man etwas weniger gute Ausbeuten. — *Diheptadecylcarbinol*,  $(C_{17}H_{35})_2CH \cdot OH$ , aus 1 g Stearon, in 200 ccm sd. Amylalkohol und 8 g Na in 8 Stdn., Krystalle aus Amylalkohol, F. 89,5°; *Acetat*,  $C_{37}H_{74}O_2$ , F. 54—61°. — *Ceroton*,  $C_{51}H_{102}O$  (T. Rigg), aus 9 g Cerotinsäure, F. 77,5° (unkorr.), beim Erhitzen mit 0,69 g Eisenfeile bei 360° in 3 Stdn., Krystalle aus PAe., F. 93°, wl. in PAe., Essigester, fast unl. in h. A. — *Dipentecosylcarbinol*,  $(C_{25}H_{51})_2CH \cdot OH$ , aus Ceroton in sd. Amylalkohol und Na, F. 95°; *Acetat*,  $C_{55}H_{110}O_2$ , F. 58—60°. — *Cerotonoxim*,  $C_{51}H_{102}ON$ , aus 1 g Ceroton in 150 ccm sd. Amylalkohol u. 2 g  $NH_3 \cdot OH$ , HCl in Ggw. von KOH, Krystalle aus Essigester, F. 78°. — *Montansäure*,  $C_{28}H_{56}O_2$ , aus Montanwachs, Krystalle aus Eg., F. 82,5° (unkorr.). — *Montanon*,  $C_{55}H_{110}O = (C_{27}H_{55})_2CO$ , Krystalle aus Eg., F. 97°. — *Montanonoxim*,  $C_{55}H_{111}ON$ , F. 82,5°, swl. in A., l. in Essigester; der entsprechende A. hat F. 101°, das Acetat F. 66°. — *Melissinsäure*, aus Neuseelandwachs, F. 88,5° (unkorr.), läßt sich mittels des in h. 95%ig. A. swl. Na-Salzes von der Cerotinsäure befreien. — *Melisson*,  $C_{59}H_{118}O$ , Krystalle aus Eg., F. 99,5°, unl. in sd. A.; Oxim, F. 84°.

*Oleon*,  $C_{35}H_{68}O$ , aus ölsäurem Ba bei der Dest.; aus Ölsäure bei 2-stdg. Erhitzen mit Fe auf 340°; findet sich auch in den schwerer flüchtigen Anteilen der technischen Ölsäure; Nadeln aus A., F. 59,5°, wl. in sd. A., l. in Ä., Essigester, Eg., Chlf. *Oleonoxim*,  $C_{35}H_{67}ON$ , F. 31°, ll. in A. — *Pentatriacontan*, aus Oleon und  $PCl_5$  und Erhitzen des Prod. mit HJ u. P auf 240°, Krystalle aus Ä., F. 240°. — *Elaidon*,  $C_{35}H_{68}O$ , Krystalle aus A., F. 70°; *Oxim*,  $C_{35}H_{67}ON$ , Nadeln aus A., F. 32°. — *Brassidon*,  $C_{43}H_{82}O$ , F. 80°, ll. in h. A.; *Oxim*,  $C_{43}H_{83}ON$ , F. 51°. — Aus Erucasäure wurde kein einheitliches Keton erhalten, was verständlich ist, da die S. selbst schon bei den erforderlichen Temp. isomerisiert wird. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2298—2307. Dez. 1911. Wellington, N.Z. Victoria College.)

FRANZ.

E. Boismenu, *Über die Hypochloramide*. (Vgl. S. 21.) Trägt man in eine möglichst konz., gut gekühlte wss. Lsg. von Acetamid die berechnete Menge HOCl in wss. Lsg. ein, so krystallisiert *Chloracetamid*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NHCl$ , vom F. 110° aus. Die wss. Lsg. ist in der Kälte gegen  $AgNO_3$  anfänglich beständig, scheidet dagegen in der Hitze sofort unter Entw. des Geruchs nach Methylecyanat einen weißen Nd. ab. Entfärbt Indigolsg. nach dem Ansäuern mit HCl, macht aus KJ pro Atom Cl 2 Atome J frei. — Läßt man die doppelte Menge HOCl bei oder unterhalb 0° auf Acetamid reagieren, so erhält man *Dichloracetamid*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NCl_2$ , als blaßgelbe, in W. unl., in W. untersinkende Fl. von starkem Chlorgeruch, die sich oberhalb 0° sofort zers., auf der Haut eine energische und schmerzhaft ätzwirkung hervorruft, bei spontaner Zers. Monochloracetamid hinterläßt und mit Acetamid und etwas W. Monochloracetamid bildet. — Das in analoger Weise erhaltliche *Dichlorpropionamid*,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot NCl_2$ , bildet eine gelbliche, in W. unl. Fl., die etwas weniger unbeständig ist, als das Dichloracetamid. Das *Dichlorformamid*,  $HCONCl_2$ , ist eine rötlichgelbe, äußerst unbeständige Fl., die sich leicht unter heftiger Explosion zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1482—84. [26/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

W. A. Drushel, *Über die Hydrolyse der Ester einiger substituierter Fettsäuren*. Es war früher (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 72) gezeigt worden, daß, ebenso wie die Stärke einer aliphatischen S. beim Ersatz von Wasserstoff

durch Halogen wächst, auch die Beständigkeit der Ester dieser SS. durch Halogen-substitution ansteigt. Es wird nun zum Vergleich auch die *Verseifung des Cyanessigsäureäthylesters* untersucht. Während die Dissoziationskonstanten der Essigsäure, Chloressigsäure und der Cyanessigsäure im Verhältnis 1 : 86 : 205 stehen, zeigen die monomolekularen Verseifungskonstanten der Äthylester dieser SS. in 0,1-n. HCl-Lsg. zwischen 25 und 50° das Verhältnis 6,5 : 4,2 : 1. Der Ersatz eines H-Atoms in der Acetylgruppe durch Cyan setzt also die Verseifungsgeschwindigkeit stärker herab, als die Stärke der Cyanessigsäure erwarten läßt. In reinem W. erfolgt die Hydrolyse des Cyanessigesters langsamer als die des Chloressigesters, obwohl Chloressigsäure die schwächere S. ist. Vielleicht liegt hier eine sterische Hinderung oder das Auftreten von polymerisierten Cyanessigestermolekülen vor. In alkal. Lsg. verläuft die Verseifung in zwei Stufen. Die erste Stufe, die Hydrolyse, erfolgt sehr rasch, die zweite, die Verseifung der Cyangruppe, bedeutend langsamer. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 27—31. Januar. Kent Lab. YALE Univ.) MEYER.

**Adam Rakowski**, *Zur Kenntnis der Adsorption. I. Chemische Hysteresis der Stärke.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 225—30. — C. 1911. I. 1478.) GROSCHUFF.

**Jul. Obermiller**, *Eine letzte Erwiderung an Herrn Holleman bezüglich meiner Priorität.* Erwiderung an HOLLEMAN auf dessen Darlegungen bezüglich der Behandlungsweise des Problems von der *Substitution im Benzolkern* (vgl. S. 128). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 165—67. 25/1. 1912. [27/12. 1911.] Univ.-Lab. Basel.) BLOCH.

**John Edward Purvis**, *Die Absorptionsspektren einiger Jodderivate des Benzols und Toluols als Dämpfe, in Lösung und in dünnen Schichten.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1699; C. 1911. II. 1855.) *Jodbenzol, o- und m-Jodtoluol, o- und m-Dijodbenzol* zeigen keine selektive Absorption, so daß also durch den Eintritt des schweren Jodatoms alle rhythmischen Schwingungen des Kerns vernichtet werden. Die Stellung des Jods beeinflußt die Ausdehnung der allgemeinen Absorption. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2318—25. Dez. 1911. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**Arthur William Crossley und Gertrude Holland Wren**, *Derivate des o-Xylols.* Teil I. *3-Nitro-o-xylol und 3,6-Dinitro-o-xylol.* 3,4-Dinitro-o-xylol (Journ. Chem. Soc. London 95. 202; C. 1909. I. 1320) wird durch alkoh. SnCl<sub>2</sub> u. HCl bei 10 bis 12° zu *3-Nitro-o-4-xylidin*, rote Nadeln aus A., F. 65—66° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2242; C. 1901. II. 467) reduziert, das beim Eingießen der aus ihm dargestellten Diazolsg. in sd. A. in *3-Nitro-o-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, fast farblose Nadeln aus A., F. 15°, Kp.<sub>760</sub> 240°, Kp.<sub>20</sub> 136°, übergeht; der Vergleich mit dem früher beschriebenen 3-Nitro-o-xylol (l. c.) ergibt, daß letzteres noch ca. 7% 4-Nitro-o-xylol enthält. — *3,6-Dinitro-o-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, für das andere Gewinnungsmethoden vergeblich (vgl. das folg. Ref.) gesucht wurden, wurde in geringer Menge aus den Nitrierungsprodd. des 3-Nitro-o-xylols und des o-Xylols selbst isoliert; es bildet Nadeln aus A., F. 89—90°, sl. in k. organischen Fl. außer A.; die Konstitution wird damit bewiesen, daß es bei weiterer Nitrierung quantitativ 3,4,6-Trinitro-o-xylol, Krystalle aus A., F. 72°, liefert. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2341—45. Dez. 1911. London. 17, Bloomsbury Square. Pharm. Soc., Research Labb.) FRANZ.

**Arthur William Crossley und George Francis Morrell**, *Derivate des o-Xylols.* Teil II. *Dinitro-o-xylidine.* In der nicht verwirklichten Absicht, 3,6-Dinitro-o-xylol



darzustellen, wurde 3,4,6-Trinitro-o-xylole partiell reduziert, wobei aber 4,6-Dinitro-o-3-xylylidin entsteht, denn seine Entamidierung ergibt 4,6(3,5)-Dinitro-o-xylole. Nitriert man aber 3-Nitroacet-o-4-xylylid, so erhält man nach der Abspaltung des Acetyls 3,5-Dinitro-o-4-xylylidin, das auch bei der partiellen Reduktion von 3,4,5-Trinitro-o-xylole entsteht. Die Nitrierung des Acet-o-4-xylylids führt zum 3,5- oder 5,6-Dinitro-o-4-xylylidin; die außer dem 3,6-Dinitro-o-4-xylylidin noch fehlenden beiden Dinitro-o-xylylidine, nämlich 4,5- u. 5,6-Dinitro-o-3-xylylidin gewinnt man beim Nitrieren des 5-Nitroacet-o-3-xylylids.

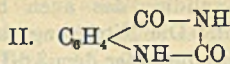
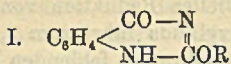
Experimentelles. *4,6-Dinitro-o-3-xylylidin*,  $C_8H_6O_4N_3$ , aus 10 g 3,4,6-Trinitro-o-xylole in 100 g A. suspendiert, beim Sättigen mit  $NH_3$  in 24 Stdn., gelbe Nadeln aus A., F.  $161^\circ$ , ll. in k. Aceton, w. Essigester, Chlf., Bzl.; *Diacetylderivat*,  $C_{12}H_{13}O_6N_3$ , aus dem Amin bei 3-stdg. Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Teile Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, Krystalle aus A., F.  $139^\circ$ , ll. in Chlf., w. Bzl., Essigester. — *4,6(3,5)-Dinitro-o-xylole*,  $C_8H_6O_4N_3$ , aus 4 g 4,6-Dinitro-o-3-xylylidin, in 24 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 4 ccm W. gel., beim Diazotieren mit 20%<sub>ig</sub> wss.  $NaNO_2$  u. Eingießen des Prod. in 100 ccm sd. A., Krystalle aus A., F.  $75^\circ$ . — *3,5-Dinitro-o-4-xylylidin*,  $C_8H_6O_4N_3$ , aus 3,4,5-Trinitro-o-xylole und konz. alkoh.  $NH_3$ , orangerote Nadeln aus A., F.  $143^\circ$ , ll. in Chlf., Bzl., Essigester; *Acetylderivat*,  $C_{10}H_{11}O_5N_3$ , Nadeln aus A., F.  $223^\circ$ ; liefert beim Entamidieren 4,6(3,5)-Dinitro-o-xylole.

*3-Nitroacet-o-4-xylylid*, aus 3-Nitro-o-4-xylylidin (s. vorst. Ref.) und Acetylchlorid bei 2-stdg. Erhitzen, Nadeln aus A.; F.  $115^\circ$ , liefert beim Nitrieren *3,5-Dinitro-o-4-xylylidin*, Krystalle aus A., F.  $223^\circ$ , das auch aus Acet-o-4-xylylid u.  $HNO_3$  entsteht. — *5,6(3,4)-Dinitroacet-o-4-xylylid*,  $C_{10}H_{11}O_5N_3$ , aus Acet-o-4-xylylid u. rauch. Salpeter- und Schwefelsäure, weiße Nadeln aus A., F.  $173^\circ$ , liefert bei  $110^\circ$  mit  $H_2SO_4$  in 10 Min. *5,6(3,4)-Dinitro-o-4-xylylidin*,  $C_8H_6O_4N_3$ , tief orangerote Nadeln aus Aceton, F.  $212^\circ$ , wl. in A., Bzl., Chlf., das beim Entamidieren in 3,4-Dinitro-o-xylole übergeht. — 3,5-Dinitro-o-xylole liefert bei der Reduktion mit alkoh.  $SnCl_2$  u.  $HCl$  5-Nitro-o-3-xylylidin, F.  $111^\circ$ , das mit Essigsäureanhydrid in Bzl. *5-Nitroacet-o-3-xylylid*, F.  $230^\circ$ , liefert. — *4,5-Dinitroacet-o-3-xylylid*,  $C_{10}H_{11}O_5N_3$ , aus 2 g 5-Nitroacet-o-3-xylylid und 24 ccm rauchender  $HNO_3$ , in einer Kältemischung gemischt, bei  $1\frac{1}{2}$  bis 2-stdg. Stehen bei  $8-10^\circ$ , farblose Nadeln aus A., F.  $225^\circ$ , sl. in Aceton, Essigester, wl. in h. A., Bzl.; gibt mit  $H_2SO_4$  bei  $90^\circ$  *4,5-Dinitro-o-3-xylylidin*,  $C_8H_6O_4N_3$ , orange Nadeln aus A., F.  $143^\circ$ , ll. in Aceton, Essigester, w. Bzl., Chlf., das beim Entamidieren 4,5-Dinitro-o-xylole, F.  $115^\circ$ , gibt. — *5,6-Dinitroacet-o-3-xylylid*,  $C_{10}H_{11}O_5N_3$ , aus 6 g 5-Nitroacet-o-3-xylylid in 30 ccm  $H_2SO_4$  und 90 ccm einer Mischung von 1 Vol. rauchender  $HNO_3$  und 2 Vol.  $H_2SO_4$  bei  $8-10^\circ$  in 2 Stdn., weiße Tafeln aus 4 Tln. Bzl. + 1 Tl. Aceton, F.  $180^\circ$ , ll. in A., Aceton, Essigester; die Hydrolyse mit  $H_2SO_4$  bei  $110-115^\circ$  führt zu *5,6-Dinitro-o-3-xylylidin*,  $C_8H_6O_4N_3$ , tiefgelbe Nadeln aus A., F.  $172^\circ$ , ll. in Aceton, Essigester; bildet ein unbeständiges Hydrochlorid. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2345—52. Dez. 1911. London 17, Bloomsbury Square. Pharmac. Soc. Research Lab.)

FRANZ.

Ralph H. Mc Kee, *Über Cyananilin-o-carbonsäureester*. Vor einiger Zeit haben FINGER und ZEH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 466; C. 1910. II. 24) über *Cyananilidcarbonsäureester*,  $NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOR$ , berichtet. Nach den angegebenen Eigenschaften dieser Verbb. vermutete Vf., daß sie nicht Cyanamidderivate, sondern Sauerstoffäther von Isoharnstoffen seien. Diese Vermutung hat sich in vorliegender Arbeit bestätigt. Es wurden die wahren Cyanamidderivate obiger Formel dargestellt und als mit den früher unter diesem Namen beschriebenen Verbb. nicht identisch gefunden. Daß die Verbb. von FINGER und ZEH die Struktur von Isoharnstoffäthern (I.) besitzen, ergibt sich aus ihrer Löslichkeit sowohl in verd. SS. als auch in Alkalien und daraus, daß Anthranilsäureester mit Cyanimidkohlen-

säuremethylester eine andere Verb. liefert als mit dem entsprechenden Äthylester, während nach der Interpretation von FINGER und ZEH ein und dasselbe Cyanamidderivat resultieren mußte.



*Cyanimidokohlensäuremethylester*,  $\text{CN}\cdot\text{C}(:\text{NH})\text{OCH}_3$ . Aus verd. Methylalkohol mit Cyankalium und Chlorgas. Farbloses Öl.  $Kp_{-760}$  115°. Riecht nach Mäuseexkrementen. Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäureester und Kupferchlorür *Methylisobenzoylenharnstoff* (analog I.). Farblose Krystalle, F. 231—233°, l. in verd. SS. und Alkalien. Zers. sich beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure unter B. von *Benzoylenharnstoff* (II.). Krystalle aus Eg., F. 357°. — *Cyananilin-o-carbonsäuremethylester* (*Carboxymethylphenylcyanamid*),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_3$ . Aus Bromcyan und Anthranilsäuremethylester. Nadeln, F. 105°, ll. in A., verd. Alkalien und starker Salzsäure, wl. in W. und verd. SS. Liefert beim Erhitzen *Tricarboxymethylphenylmelamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_3$ . Pulver, F. ca. 160°, unl. in Alkalien, l. in SS. und A. — *Cyananilin-o-carbonsäureäthylester* (*Carboxyäthylphenylcyanamid*),  $\text{NC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ . (Die unter diesem Namen von FINGER und ZEH beschriebene Verb. ist *Äthylisobenzoylenharnstoff*.) Aus Bromcyan u. Anthranilsäureester, F. 93—94°. Liefert beim Erhitzen *Tricarboxyäthylphenylmelamin*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_3$ . F. 190° nach vorherigem Sintern. In einer Nachschrift erwähnt Vf., daß inzwischen FINGER und GÜNZLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 198; C. 1911. I. 1051) die besprochenen Verbb. schon als Isoharnstoffderivate erkannt haben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 821—826. 4/12. [Juli.] 1911. Orono. Maine. Univ.) POSNER.

H. Rupe und F. Fiedler, *Die Einwirkung von Semicarbazid auf Hydroxamsäuren*. RUPE und KESSLER haben vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4718; C. 1910. I. 336) mitgeteilt, daß aliphatische Isonitrosoketone mit Semicarbazid nicht nur die normalen Semicarbazone, sondern unter Verdrängung der Isonitrosogruppe auch Semicarbazone von Ketoaldehyden oder Diketonen liefern. Diese Rk. soll auch auf andere Verbb. ausgedehnt werden. Es ergab sich, daß beim *Benzamidoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{NOH})\cdot\text{NH}_2$ , ein Austausch nicht stattfindet. Dagegen kann in der *Benzhydroxamsäure* die Isonitrosogruppe durch den Rest des Semicarbazids ersetzt werden. Dies ist aber keine allgemeine Rk. der Hydroxamsäuren, sondern gelingt mit manchen aromatischen Hydroxamsäuren nur schwierig, mit manchen garnicht. Wohl aber gelingt die Rk. bei der *Acetylhydroxamsäure*.

*Benzhydroxamsäure* liefert beim Erwärmen mit wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat das schon bekannte *Benzoylsemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , das sehr schwach saure Eigenschaften besitzt und daher vielleicht entsprechend der zweiten Formel auch als Benzosemicarbazonsäure bezeichnet werden könnte. Weiße Blättchen aus W. + Eg., F. 215° (nicht, wie bisher angegeben, 225°). Entsteht in geringer Menge auch aus Benzoessäureester und Semicarbazid. — *Acetylbenzoylsemicarbazid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus Benzoylsemicarbazid und Essigsäureanhydrid. Weiße Blätter aus A. + Ä., F. 174°. Wird schon von k. Alkali verseift. *Salicylhydroxamsäure* und *Zimthydroxamsäure* reagieren nicht mit Semicarbazid. — *Zimtsäuresemicarbazid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , entsteht aus Zimtsäureanhydrid u. Semicarbazid bei 130°. Aus Nadeln bestehende Warzen aus W. oder verd. Eg. Ist nur in frischgefälltem, gallertartigem Zustand in k. verd. Alkali ll., unl. in k. Sodalsg., ll. in Ammoniak. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$  (im Original steht irrtümlich  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , d. Ref.). Weiße, feine Nadeln aus A. + Ä., F. 177—178°, ll. in A., wl. in W. + Ä., unl. in k. Alkali. — *Phenyllessigsäure-*

*anhydrid*. Aus Phenyllessigsäurechlorid und phenyllessigsäurem Blei. — *Phenyllessigsäuresemicarbazid*,  $C_6H_{11}O_2N_3$ . Aus dem Anhydrid und Semicarbazid. Nadeln aus W., F. 167—168°, ll. in h. W. und in A., l. in verd. NaOH, unl. in  $NH_3$ . Entsteht auch aus Phenyllessigsäurechlorid u. in geringer Menge auch aus *Phenyllessighydroxamsäure* mit Semicarbazid. Die Hydroxamsäure hat den F. 142° (nicht 122°). — *Acetylhydroxamsäure* liefert mit Semicarbazid *Acetylsemicarbazid*, F. 165°, ll. in W. Ist sehr schwach sauer. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 809—16. 4/12. 1911. Basel. Lab. d. Univ.)

POSNER.

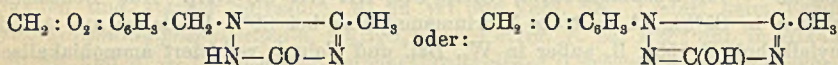
S. Kessler und H. Rupe, *Die Reduktion der Semicarbazone*. (Vgl. auch das folgende Ref.) Semicarbazone lassen sich mittels Natriumamalgam in verd., alkoh. Lsg. bei etwas erhöhter Temp. zu Semicarbaziden reduzieren. Die Reduzierbarkeit hängt von der Konstitution der Semicarbazone ab; Zimtaldehyd- und Benzalacetonsemicarbazone lassen sich z. B. nicht in die entsprechenden Semicarbazide verwandeln. — *Benzylsemicarbazid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus Benzalsemicarbazon in 85%ig. A. mittels Natriumamalgams bei 80°. Blättchen aus A. oder Amylalkohol, F. 155°; ll. außer in W., Bzl. und Toluol; reduziert ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lsg. und  $AuCl_3$  bei gewöhnlicher Temp., FEHLINGSche Lsg. beim Kochen. —  $C_6H_{11}ON_3 \cdot HCl$ . Nadeln aus A. + Ä., F. 178—180°. — *Sulfat*. Nadeln aus A., F. 158°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln, F. 161—162°. — *Oxalat*. F. 178—179° (Zers.). — Die Salze sind in wss. Lsg. fast vollständig dissoziiert. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_{13}O_2N_3$ . Aus Benzylsemicarbazid und Acetanhydrid. Krystalle aus W.; F. 207°; wl. oder unl. in Bzl., Lg. und Chlf., zwl. in W. — *Benzoylverb.*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ . Aus dem Semicarbazid und Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 230°. — *Nitrosobenzylsemicarbazid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus Benzylsemicarbazid in 12%ig. HCl mittels  $NaNO_2$  in W. Nadeln aus Bzl. + A., F. 133° (Zers.). Gibt die LIEBERMANNsche Rk.; wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; wird beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure gespalten. — *p-Methylbenzylsemicarbazid*,  $C_8H_9ON_3$ . Aus p-Toluylaldehydsemicarbazon in schwach sd., alkoh. Lsg. mittels Natriumamalgam. Nadeln aus Toluol, F. 158°, ll. in A. und Amylalkohol, weniger l. in Bzl. — *HCl-Salz*. Nadeln, F. 138° (Zers.). — *Sulfat*. Nadeln; zers. sich bei 187°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln, F. 178° (Zers.). — *Saures Oxalat*,  $C_{11}H_{15}O_6N_3$ . Zers. sich bei 175°. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ . Blättchen, F. 225°. — *Nitro-p-methylbenzylsemicarbazid*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus der Base in Eg. mittels wss.  $NaNO_2$ -Lsg. Blättchen aus Bzl., F. 126—127° (Zers.); zll. außer in Lg. — Bei der Reduktion des Zimtaldehydsemicarbazons in A. mittels Na-Amalgam bei 40—50° entsteht das *Semicarbazon des Hydrozimtaldehyds*. — Benzalacetonsemicarbazon gibt in A. mittels Na-Amalgam bei 40—50° das *Benzylacetonsemicarbazon*,  $C_{11}H_{15}ON_3$ ; Krystalle aus Lg., F. 146°, meist ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 26—30. 25/1. 1912. [29/11. 1911.] Basel. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

H. Rupe und E. Oestreicher, *Die Reduktion der Semicarbazone und die Bildung einiger Oxotriazole*. Das in dem vorhergehenden Ref. beschriebene Reduktionsverf. ist nur bei Semicarbazonen anwendbar, in welchen unmittelbar mit der Gruppe  $\text{—C=N—}$  ein Phenylrest verbunden ist. Semicarbazone von aliphatischen Aldehyden u. Ketonen, sowie von hydrocyclischen Verbb. (z. B. Menthonsemicarbazon) lassen sich nach dem Verf. nicht reduzieren. Während das Benzophenonsemicarbazon leicht in das Diphenylmethylsemicarbazid übergeführt werden kann, läßt sich das Dibenzylketonsemicarbazon nicht reduzieren. Als nicht reduzierbar erwiesen sich ferner die Semicarbazone der Benzoylpropionsäure und ihres Esters, sowie das Chinondisemicarbazon. — Die Basizität der neu dargestellten Semicarb-

azide ist eine sehr verschiedene. Während die Reduktionsprodd. des Benzophenon-, Acetophenon- u. des Desoxybenzoinsemicarbazons sich leicht in k., verd. SS. lösen, muß man beim o-Oxybenzylsemicarbazid und Methylendioxybenzylsemicarbazid mit SS. kochen, um sie in Lsg. zu bringen. — In den Semicarbaziden läßt sich ein Wasserstoffatom einer der Imidgruppen acylieren, bezw. nitrosieren. Zweifellos kommt für diese Substituierung das Wasserstoffatom der dem Reste R(R')·CH zunächst stehenden Imidogruppe in Betracht.

*3,4-Methylendioxybenzylsemicarbazid*,  $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Piperonalsemicarbazon (F. 233°) in A. mittels 5%ig. Na-Amalgams bei 70°. Prismen aus A., F. 184°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe. — *Acetylverb.*,  $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus der Base und Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Nadeln aus W., F. 203–204°, unl. in Ä., Bzl., Lg. — *Formylverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Beim Eintragen der Base in sd. Ameisensäure. Tafeln aus A., F. 204–205°, ll. in A. und W. — *1-Methyl-3-oxy-*



*5-[3,4-methylendioxybenzyl]-triazol* (s. Formeln). Beim Kochen der obigen Acetylverb. mit 30%ig. NaOH. Quadratische Krystalle aus W., F. 190°; ll. in W., weniger l. in A., swl. in Ä., Bzl., Lg. und Chlf.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe; ll. in Alkalien. — *3-Oxy-5-[3,4-methylendioxybenzyl]-triazol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus der obigen Formylverb. mit NaOH. Tafeln aus A. + Ameisensäure, F. 246–247°. — *Phenäthylsemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ . Aus Acetophenonsemicarbazon in verd. A. mittels Na-Amalgam bei 70°. Prismen aus W., F. 142–143°; swl. in Bzl., Ä., ll. in verd. Mineralsäuren. — *Acetylderivat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Blättchen aus verd. A., F. 228–230°; zwl. in W., wl. in Ä., Bzl., Lg. — *Formylderivat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln aus verd. A., F. 187°, ll. in h. W. und in A. — *1-Methyl-3-oxy-5-phenäthyltriazol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Beim Kochen der Acetylverb. mit konz.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. Prismen aus Bzl., F. 146–147°. — *3-Oxy-5-phenäthyltriazol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Aus der Formylverb. mittels Barytwasser. Prismen, F. 140°.

*Diphenylmethylsemicarbazid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Benzophenonsemicarbazon in 80%ig. A. mittels Na-Amalgam bei 50–60° neben einer bei ca. 84° schm. Verb. Nadeln aus verd. A., F. 164–165°; ll. in h. W., in A. und Bzl., unl. in Ä.; ll. in SS.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Prismen aus verd. A., F. 237°, wl. in W. u. Ä. — *Formylverb.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 182°; unl. in Ä., Bzl., Lg. — *Nitrosamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus dem Semicarbazid in Eg. mittels  $\text{NaNO}_2$ . Gelbliche Nadeln aus Chlf., F. 122°; ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W.; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; zers. sich beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure. — *1-Methyl-3-oxy-5-[diphenylmethyl]-triazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Beim Kochen des zuletzt beschriebenen Acetylderivats mit verd. NaOH. Nadeln aus A. — *3-Oxy-5-[diphenylmethyl]-triazol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Nadeln aus A., F. 253°; wl. in W., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. — Um die Na-Salze der Oxytriazole darzustellen, löst man in A., macht mit NaOH alkal. u. fällt mit Ä. Diese Salze lassen sich häufig mit A. + Ä. umkrystallisieren. — *1,2-Diphenyläthylsemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Desoxybenzoinsemicarbazon (F. 144–145°) in 80%ig. A. mittels Na-Amalgam bei 40–55°. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 139°; meist ll., wl. in W., ll. in verd. SS. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln aus A., F. 196°, unl. in Ä. — *Formylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus der Base in A. mittels Ameisensäure auf dem Wasserbade. Prismen aus A., F. 194°, wl. in W. und Ä.

*o*-Oxybenzylsemicarbazid,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Aus dem Salicylaldehydsemicarbazon, das man beim Hinzufügen einer 90° warmen Lsg. von salzsaurem Semicarbazid zu einer alkoh. Lsg. von Salicylaldehyd erhält, mittels N-Amalgam in 70%ig. A. bei 60°. Prismen aus W. oder A., F. 128°, ll. in A. und h. W., wl. in Ä., Bzl. und Bzn., l. in w. SS., ll. in k. Alkalien. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Nadeln, F. 204°; ll. in verd. NaOH, unl. in Ä., Bzl., Bzn. — *Formylverb.*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Prismen aus A., F. 183—184°, ll. in W. und A. — *1-Methyl-3-oxy-5-[o-oxybenzyl]-triazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus der Acetylverb. mittels NaOH. Kristalle aus W., F. 192°; unl. in Ä., Bzl., Bzn.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit rotvioletter Farbe. — *3-Oxy-5-[o-oxybenzyl]-triazol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus der Formylverb. mittels NaOH. Blättchen aus W., F. 211° (Zers.), ll. in W. und A. — *1-Methyl-3-oxy-5-benzyltriazol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Beim Kochen des Acetylbenzylsemicarbazids (s. vorhergehendes Ref.) mit Barytwasser. Prismen aus A., F. 168°; unl. in Ä., Bzl., Bzn. — *3-Oxy-5-benzyltriazol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$ . Beim Erwärmen von Formylbenzylsemicarbazid mit Barytwasser. Blättchen, F. 147—148°; wl. in Chlf., Ä., Bzl., Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 30—38. 25/1. 1912. [29/11. 1911.] Basel. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Frederick Daniel Chattaway und Donald Frederick Sandys Wünsch, *Polymorphe Phthalylhydrazide*. Die Beobachtung, daß Phthalylphenylhydrazid (S. 333) in zwei, sehr wahrscheinlich polymorphen Modifikationen (vgl. DUNLAP, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1091; C. 1905. II. 1249) existiert, gab Veranlassung, weitere Phthalylhydrazide darzustellen, unter denen jedoch nur noch das Phthalylphenylmethylhydrazid in zwei Formen auftritt. — *Phthalylphenylhydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus molekularen Mengen Phthalsäureanhydrid in A. und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf dem Wasserbade nach dem Verdampfen des A., hellgelbe monokline ( $a : b : c = 1,1573 : 1 : 1,2040$ ;  $\beta = 126^\circ 26'$ ) Kristalle aus Eg. oder Toluol, F. 184°, D.<sup>15</sup> 1,356, oder gelbliche rhombische ( $a : b : c = 1,0875 : 1 : 0,5568$ ) Tafeln aus Toluol, D.<sup>17</sup> 1,354, die sich bei höherer Temp. in die tiefgefärbte Form umwandeln; die Umwandlungstemp. liegt nur wenig oberhalb der gewöhnlichen. — *Phthalyl-p-tolylhydrazid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , orangegelbe monokline ( $a : b : c = 1,7525 : 1 : 0,7914$ ;  $\beta = 126^\circ 30'$ ) Kristalle, F. 196°, zl. in sd. A., Toluol, Eg., D.<sup>18</sup> 1,319. — *Phthalyl-o-tolylhydrazid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , orange monokline ( $a : b : c = 0,5555 : 1 : 0,7491$ ;  $\beta = 96^\circ 5'$ ) Tafeln aus A., F. 198°, zll. in organischen Fl., D.<sup>13</sup> 1,383. — *Phthalyl-p-bromphenylhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , hellgelbe monokline ( $a : b : c = 1,5047 : 1 : ?$ ;  $\beta = 103^\circ 7'$ ) Prismen aus A., F. 206°, zll. in organischen Fl., D.<sup>21</sup> 1,682. — *Phthalyl-p-chlorphenylhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , hellgelbe Prismen aus A., F. 191°. — *Phthalylphenylmethylhydrazid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , orange trikline ( $a : b : c = 0,5853 : 1 : 0,3801$ ;  $\alpha = 110^\circ 0'$ ,  $\beta = 114^\circ 16'$ ,  $\gamma = 68^\circ 17'$ ) Prismen aus h. A., F. 127°, wl. in organischen Fl., D.<sup>21</sup> 1,352, oder gelbliche monokline ( $a : b : c = 0,7659 : 1 : 0,5306$ ;  $\beta = 92^\circ 10'$ ) Kristalle aus k. A., die sich vor dem Schmelzen in die tiefer gefärbte Form umwandeln, D.<sup>16</sup> 1,327. — *Phthalylphenylbenzylhydrazid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , orange monokline ( $a : b : c = 0,8873 : 1 : 0,7729$ ;  $\beta = 93^\circ 49'$ ) Prismen aus A., F. 132°, D.<sup>17</sup> 1,240. — *Phthalyl- $\alpha$ -naphthylhydrazid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , orange Prismen aus A., F. 221°. — *Phthalyl- $\beta$ -naphthylhydrazid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , orange Prismen aus A., F. 184°. — Die kristallographischen Messungen hat T. V. BARKER ausgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2253—65. Dez. 1911. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Organische Derivate des Antimons*. Teil II. *Der orientierende Einfluß antimonhaltiger Substituenten im*

*Benzolkern.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 97. 34; C. 1910. I. 915.) Mono-, Di- und Triphenylstibinsäure werden im Einklang mit der Regel von BROWN und GIBSON in der m-Stellung nitriert, denn aus den Nitrierungsprodd. wird bei Einw. von  $\text{PBr}_5$  und Brom-1-Brom-3-nitrobenzol erhalten. Bei der Nitrierung entstehen zuerst Nitrate, so daß hier ein sonst seltener Fall der Wanderung einer Gruppe aus der Seitenkette in die m-Stellung des Kernes vorliegt.

Experimentelles. *Triphenylstibin*, aus 18 g  $\text{SbCl}_3$  in Bzl. und Phenylmagnesiumbromid (50 g Brombenzol und 7,2 g Mg) in Ä. bei 6-stdg. Kochen, Krystalle aus A., F. 48°. — *Triphenylstibinoxynitrat*, aus Triphenylstibin u. einer 30%ig. Lsg. von rauchender  $\text{HNO}_3$  in Eg., Krystalle, F. 220°. — *Tri-m-nitrotriphenylstibinsäure*,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , aus 3 g Triphenylstibinoxynitrat u. 25 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) in 6 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40—55°, hellgelbe Blättchen aus Eg., zers. sich bei 170—191°; beim Erhitzen mit  $\text{PBr}_5$  und Br entsteht 1-Brom-3-nitrobenzol. — *Tri-m-aminotriphenylstibin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Sb} = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ , aus 2 g Tri-m-nitrotriphenylstibinsäure bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 100 ccm A., 5 g Zinkstaub und 0,8 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , farblose Krystalle aus Eg., zers. sich bei ca. 80°, wl. in A., W., l. in anderen organischen Fl.;  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Sb} \cdot 3\text{HCl}$ , ll. in A., W., zeigt einige trypanocide Wrkg. (PLIMMER, HINDLE).

*Di-m-nitrodiphenylstibinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Sb} = (\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbO} \cdot \text{OH}$ , aus 4 g basischem Diphenylstibinnitrat und 56 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) in 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40—55°, Nadeln aus Eg., zers. sich bei ca. 212°, unl. in W., A., Bzl.; wird bei 130—160° durch  $\text{PBr}_5$  und Br in  $\text{SbBr}_3$  und 1-Brom-3-nitrobenzol gespalten. — Bei 48-stdg. Erhitzen von 5 g Triphenylstibin, 6,5 g  $\text{SbCl}_3$  und 12 ccm Xylol auf 240° entsteht neben *Phenylstibindichlorid*, F. 55—58°,  $\text{Kp}_{5-7}$  160—200°, in kleinerer Menge *Diphenylstibinchlorid*, F. 68°,  $\text{Kp}_{5-7}$  200—240°, wobei das Gleichgewicht:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl} + \text{SbCl}_3 \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SbCl}_2$  (vgl. MICHAELIS, GÜNTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2316; C. 1911. II. 1127) auftritt. — *Diphenylstibinsäure* scheint in verschiedenen hydratisierten Formen zu existieren, da der aus Diphenylstibintrichlorid in A. und verd.  $\text{NH}_3$  entstehende Nd. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$  unl. ist, während die aus alkal. Lsg. durch SS. gefällte S. darin l. ist. — *m-Nitrophenylstibinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{NSb} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbO}(\text{OH})_2$ , aus 3 g Phenylstibinsäure, 27 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) und 9 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40—55°, F. nicht unter 290°, l. in Eg. — *Triphenylstibindihydroxydisulfosäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Sb} = (\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ , aus 8 g Triphenylstibinoxysulfat und 20 ccm rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 25%  $\text{SO}_3$  bei 100° in 2—3 Stdn., spröde gelbe M. mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , sehr hygroskopisch; das Na-Salz der S. gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von  $\text{PCl}_5$  u. W. ein *Oxychlorid*  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Sb} = (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl})_3\text{SbCl} \cdot \text{OH}$ , Pulver aus Bzl. + PAe., zers. sich bei ca. 110°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2286—98. Dez. 1911. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

R. F. Weinland und Karl Binder, *Über die bei der Eisenchloridreaktion des Brenzcatechins in alkalischer Lösung auftretende Rotfärbung. I.* Eine durch  $\text{FeCl}_3$  grün gefärbte, wss. Lsg. von Brenzcatechin wird durch Alkalien, Natriumcarbonat, Ammoniak und Natriumbicarbonat tiefrot, durch Na-Acetat violett gefärbt. Den Vf. ist die Isolierung der Verb. gelungen, der die tiefrote Farbe zukommt. Versetzt man eine konz. Lsg. von Brenzcatechin in viel konz. KOH mit einer konz. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$ , so wird die Lsg. tief dunkelrot u. scheidet einen braunschwarzen, kristallinen Körper ab, der sich von ihm beigemengtem KCl nicht völlig trennen läßt. Rein wird die Verb. erhalten, wenn man zu seiner Darst. Ferriacetat benutzt. Ihre Zus. entspricht der Formel  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die wss. Lsg. des Salzes ist tiefrot. Durch überschüssige S. wird die Lsg. entfärbt und gibt dann an Ä. Brenzcatechin ab. In dem Salze ist das Eisen sehr fest gebunden. Beim Kochen

mit KOH wird kein Ferrihydroxyd gefällt; ebenso wird die Lsg. bei Ggw. von Kalilauge mit Schwefelammonium auch beim Kochen nicht verändert und fast nicht beim Kochen mit KCN. Dagegen wird die wss. Lsg. des Körpers beim Kochen mit Schwefelnatrium unter B. von Schwefeleisen zers. Beim Kochen mit KCN bildet sich allmählich Ferrocyankalium. Schwefelammonium in ammoniak. Lsg. fällt gleichfalls beim Kochen Schwefeleisen. Das Fe ist 3-wertig in dem Salz enthalten. Ein dem K-Salz entsprechendes Ammonium-, sowie Na-Salz sind dargestellt. Ihre Eigenschaften gleichen den des K-Salzes. Diese Salze sind als die *Alkalisalze einer Brenzcatechinferrisäure*,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$ , aufzufassen, deren Anion in der Lsg. der Alkalisalze tiefrot gefärbt ist. — Auch auf Zusatz von Alkalien zu der Lsg. von Ferrosulfat und Brenzcatechin entsteht sofort die tiefrote Färbung der Brenzcatechinferrisäure. Der hierbei zur Oxydation des zweiwertigen Fe nötige Sauerstoff wird aus der Luft aufgenommen. — Die Alkalisalze der Brenzcatechinferrisäure sind in wss. Lsg. hydrolytisch gespalten. Die intensive Rotfärbung der Lsgg. bleibt auch bei ziemlich starker Verdünnung bestehen; bei sehr starker Verdünnung werden die Lsgg. über Rotviolett schließlich violett. — Kalkwasser, Barytwasser und aufgeschlämmtes Magnesiumhydroxyd geben mit  $\text{FeCl}_3$  u. Brenzcatechin tiefrote Lsgg. der betreffenden Salze der S. Das Pb-Salz ist wl. — Chininhydrochlorid und Brucinnitrat geben sogleich amorphe Ndd.; mit Morphinhydrochlorid erhält man unter bestimmten Bedingungen ein krystallisiertes Morphinsalz, mit Strychninnitrat ein Strychninsalz.

Ebenso wie mit dem 3-wertigen Fe bildet das Brenzcatechin mit Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Manganosalzen gegen Alkalien beständige Komplexe. Andererseits geben Pyrogallol, Gallussäure, Salicylsäure und Protocatechusäure mit Fe in alkal. Lsg. tiefrot gefärbte Komplexe. —  $\text{FeCl}_3$  gibt mit Brenzcatechin in konz. Lsg. ohne Zusatz von Alkalien pulverförmige, in W. wl. violett-blau-schwarze Körper (vgl. EISSFELDT, LIEBIGS Ann. 92. 101). Hierbei wird das dreiwertige Fe teilweise zu zweiwertigem reduziert; die sich abscheidenden, Fe-haltigen Körper können ein Oxydationsprod. des Brenzcatechins enthalten.

*Brenzcatechinferrisäure. K-Salz*,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Man fügt zu einer wss. Lsg. von Brenzcatechin KOH und dann eine wss. Lsg. von Ferriacetat, oder man löst Brenzcatechin u. Ferrosulfat in W. u. gibt KOH hinzu. Violettrote Prismen. — *Ammoniumsalz*,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{NH}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ . Aus Brenzcatechin in 25%<sub>0</sub>ig.  $\text{NH}_3$  mittels einer wss. Lsg. von Ferriacetat. Violettrote Nadeln, ll. in W. mit tieferer Farbe, zl. in A. und Aceton mit violetter Farbe. — *Na-Salz*,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . Aus Brenzcatechin in W., NaOH und wss. Ferriacetatlg. Rote, sechs-seitige Säulen, ll. in W., l. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 148–54. 25/1. [5/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Lennart Smith, *Zur Kenntnis der Atrolactinsäure. Acetophenoncyanhydrin* wird am besten nach einer Modifikation der SPIEGELschen Methode dargestellt, nämlich aus Acetophenon mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Cyankalium in konz. wss. Lsg. und soviel Eg., daß eine homogene Lsg. entsteht. *Rac. Atrolactinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Aus vorstehendem Cyanhydrin und W. durch Sättigen mit Salzsäuregas. Durch nachträglichen Behandeln des Amids mit Alkali. Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Liegen an der Luft unverändert. Verliert im Exsiccator das W. sehr langsam. Löslichkeit in W.: bei  $18^\circ$  1,704%, bei  $25^\circ$  2,117%, bei  $30^\circ$  2,565%.  $K. = 0,0341$ . —  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Fast rechtwinklige Tafeln; ll. —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rechteckige Tafeln; ll. —  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; zwl. in Wasser. —  $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dicke Prismen; zl. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8)_2$ . Zu kugeligen Aggregaten zusammengewachsene Nadeln aus verd. A. oder Eg. F.  $216^\circ$  unter Zers.; swl. in k. W. Die S. läßt sich durch Phenäthylamin in die aktiven Kom-

ponenten spalten. — *l*-Phenäthylaminsalz der *d*-Atrolactinsäure,  $C_{17}H_{21}O_3N$ . Krystalle aus W.  $\alpha_D = +2^\circ 15'$  (bei  $20^\circ$  gesättigte Lsg. 1 dm-Rohr). — *d*-Atrolactinsäure. Seidenglänzende Stäbe oder Prismen aus W. F.  $116,5$ – $117^\circ$  bei ziemlich raschem Erhitzen (unter Wasserabgabe).  $[\alpha]_D^{20} = +52,0^\circ$  (2,078 g zu 100 ccm in W. gelöst). Löslichkeit in W.: bei  $18^\circ$   $5,20\%$ , bei  $25^\circ$   $6,43\%$ , bei  $30^\circ$   $7,62\%$ . —  $Ba(C_6H_5O_2)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ ; sl. in k. W. Scheidet sich beim Erwärmen ab. —  $Ca(C_6H_5O_2)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Hexagonale Tafeln; zll. —  $KC_6H_5O_2 + 2H_2O$ . Nadeln; sl. — *d*-Phenäthylaminsalz der *l*-Atrolactinsäure. Krystalle aus W.  $\alpha_D = -2^\circ 17'$  (bei  $20^\circ$  gesättigte Lsg. 1 dm-Rohr). — *l*-Atrolactinsäure. F.  $116^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = -52,0^\circ$  (2,001 g zu 100 ccm in W. gelöst).

Atrolactinsäure liefert beim Kochen mit Salzsäure und Reduzieren des Prod. mit Natriumamalgam *Hydratopasäure*, Kp.  $258$ – $260^\circ$  unter teilweiser Zers. Atrolactinsäure scheint mit starker Salzsäure sich in folgender Reihenfolge umzusetzen: Atropasäure,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chlorpropionsäure, Isatropasäure. *Tropasäure* liefert beim Erhitzen für sich auf  $170$ – $180^\circ$  hauptsächlich Atropasäure neben geringen Mengen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 731–43. 4/12. [Juli.] 1911. Lund. Lab. d. Univ.) POSNER.

Lennart Smith, *Spaltung der Mandelsäure durch Phenäthylamin in ihre aktiven Komponenten*. Die *rac.* Mandelsäure läßt sich durch Phenäthylamin leicht vollständig spalten. Zuerst erhält man mit *l*-Phenäthylamin das Salz dieser Base mit *d*-Mandelsäure rein und aus der aus der Mutterlauge zurückgewonnenen S. mit *d*-Phenäthylamin das Salz der *l*-Mandelsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 743–44. 4/12. [Juli.] 1911. Lund. Lab. d. Univ.) POSNER.

Lennart Smith, *Über  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthylglykolsäure*. *Rac.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthylglykolsäure*. Darst. aus Propiophenon mit  $1\frac{1}{10}$  Mol. Cyankalium und  $1\frac{1}{4}$  Mol. Eg. durch Verseifen des Cyanhydrins mit HCl-Gas in Ä. und mit Natronlauge. Nadeln aus W. F.  $132,5^\circ$ ; zwl. in W. (ca.  $0,6\%$  bei Zimmertemperatur). Läßt sich mit Phenäthylamin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — *d*-Phenäthylaminsalz der *l*- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthylglykolsäure. Dünne Tafeln aus W. — *l*- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthylglykolsäure.  $[\alpha]_D^{18} = -14^\circ$  (W.,  $c = 0,7032$ ). Die aktive S. ist leichter l. als die inaktive. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 744–45. 4/12. [Juli.] 1911. Lund. Lab. d. Univ.) POSNER.

Percy Faraday Frankland und Hugh Henry O'Sullivan, *Der Einfluß der Doppelbindung auf die optische Aktivität; einige n. Propyl- und Allylderivate des Menthols*. Entgegen der oft bestätigten Regel, daß eine ungesättigte Gruppe eine höhere Drehung hervorruft als die entsprechende gesättigte, war früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 1861; C. 1907. I. 710) bei einigen Propylamiden eine größere Drehung als bei den Allylamiden beobachtet worden. Dasselbe zeigt sich nun auch beim Menthoxyacetpropyl- und -allylamid, wengleich die Differenz nur klein ist, was bei der großen Entfernung der in Frage stehenden Gruppe vom asymm. C verständlich ist. Umgekehrt hat der Allylaminoessigsäurementhylester eine etwas höhere Drehung als die Propylverb. Der Allyl- und Propylester der Menthoxyessigsäure haben bei  $20^\circ$  praktisch gleiche Drehung; bei tieferer Temp. hat die Allyl- bei höherer die Propylverb. die größere Drehung.

Experimentelles. *Menthoxyessigsäure*,  $C_{10}H_{19}O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus 2,2 Mol. Natriummentholat u. 1 Mol. Chloressigsäure in Bzl. bei 25-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, Krystalle aus Ä., F.  $53$ – $54^\circ$ , sl. in organischen Fl.,  $[\alpha]_D^{20} = -92,93^\circ$  ( $p = 5,253$  in Methylalkohol). — *Menthoxyessigsäureallylamid*,  $C_{15}H_{27}O_2N$ , aus 50 g Menthoxyessigsäureäthylester und 15 g Allylamin bei 8-stdg. Erhitzen auf dem

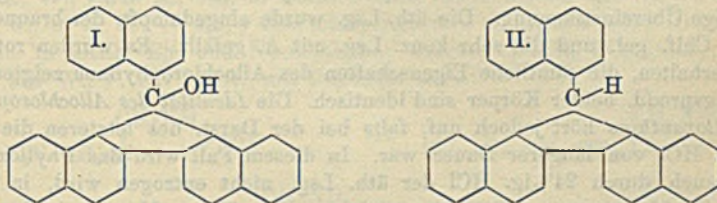


Wasserbade, farbloses Öl, Kp.<sub>14</sub> 185—187°, l. in organischen Fl., unl. in W., SS., D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9667, D.<sub>4</sub><sup>30</sup> 0,9590, D.<sub>4</sub><sup>50</sup> 0,9442, D.<sub>4</sub><sup>70</sup> 0,9290, D.<sub>4</sub><sup>97</sup> 0,9082,  $[\alpha]_D^{20} = -76,11^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{50} = -75,19^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -80,27^\circ$  ( $p = 2,3759$  in Methylalkohol),  $[\alpha]_D^{20} = -79,18^\circ$  ( $p = 7,1802$  in Methylalkohol). — *Menthoxyessigsäurepropylamid*, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N, aus 45 g Menthoxyessigsäureäthylester und 12 g Propylamin auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.<sub>16</sub> 188—189°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9545, D.<sub>4</sub><sup>30</sup> 0,9469, D.<sub>4</sub><sup>50</sup> 0,9320, D.<sub>4</sub><sup>70</sup> 0,9174, D.<sub>4</sub><sup>97</sup> 0,8958,  $[\alpha]_D^{20} = -75,97^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{50} = -75,04^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -81,20^\circ$  ( $p = 2,3051$  in Methylalkohol),  $[\alpha]_D^{20} = -80,34^\circ$  ( $p = 7,3065$  in Methylalkohol).

*Menthoxyessigsäureallylester*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus 65 g Menthoxyessigsäure und 57 g Allylalkohol bei 1-stdg. Erhitzen mit trockenem HCl auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.<sub>40</sub> 182°, l. in organischen Fl., D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9726, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9682, D.<sub>4</sub><sup>30</sup> 0,9610, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> 0,9528, D.<sub>4</sub><sup>50</sup> 0,9384, D.<sub>4</sub><sup>60</sup> 0,9222, D.<sub>4</sub><sup>70</sup> 0,9094,  $[\alpha]_D^{14} = -93,15^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{55} = -83,06^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -83,81^\circ$  ( $p = 4,025$  in Methylalkohol). — *Menthoxyessigsäurepropylester*, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, aus 70 g Menthoxyessigsäure u. 60 g Propylalkohol in Ggw. von trockenem HCl, farbloses Öl, Kp.<sub>28</sub> 172°, l. in organischen Fl., unl. in W., D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9577, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9547, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> 0,9381, D.<sub>4</sub><sup>70</sup> 0,9144, D.<sub>4</sub><sup>90</sup> 0,8901,  $[\alpha]_D^8 = -92,92^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{80,5} = -82,50^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -82,64^\circ$  ( $p = 10,250$  in Methylalkohol). — *Allylaminooessigsäurementhylester*, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, aus 40 g Chloressigsäurementhylester in 100 ccm Ä. und 20 g Allylamin bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.<sub>17</sub> 155—157°, D.<sub>4</sub><sup>12</sup> 0,9565, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9488, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> 0,9347, D.<sub>4</sub><sup>60</sup> 0,9133, D.<sub>4</sub><sup>100</sup> 0,8903,  $[\alpha]_D^{16,2} = -63,60^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{99,8} = -62,79^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -71,28^\circ$  ( $p = 1,5009$  in Methylalkohol),  $[\alpha]_D^{20} = -67,74^\circ$  ( $p = 4,1738$  in Methylalkohol). — *Propylaminooessigsäurementhylester*, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N, farbloses Öl, Kp.<sub>17</sub> 159—161°, D.<sub>4</sub><sup>12</sup> 0,9406, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9330, D.<sub>4</sub><sup>40</sup> 0,9185, D.<sub>4</sub><sup>60</sup> 0,8976, D.<sub>4</sub><sup>100</sup> 0,8753,  $[\alpha]_D^{14,5} = -62,21^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{99} = -61,90^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -69,67^\circ$  ( $p = 2,9900$  in Methylalkohol),  $[\alpha]_D^{20} = -68,61^\circ$  ( $p = 8,9275$  in Methylalkohol). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2325—36. Dez. 1911. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

A. E. Tschitschibabin, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Trinaphthylmethanverbindungen*. Das von SCHMIDLIN u. MASSINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2392; C. 1909. II. 367) beschriebene beständige  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinol hat sich jetzt als  $\alpha$ -Naphthylidi- $\alpha$ - $\alpha$ -naphthofluorylalkohol (I) erwiesen u. dementsprechend ist das vom Vf. daraus durch Reduktion erhaltene und als  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylmethan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1105; C. 1911. I. 1633) beschriebene Prod.  $\alpha$ -Naphthylidi- $\alpha, \alpha$ -naphthofluoren (II). Auch die übrigen Ausführungen von SCHMIDLIN u. MASSINI



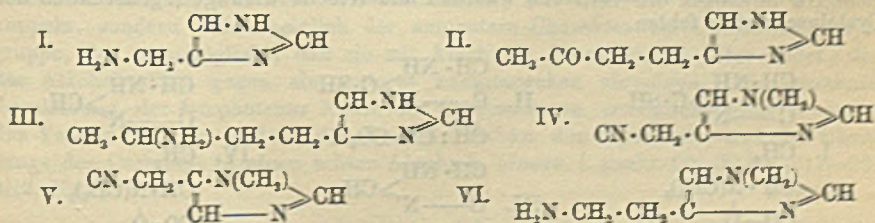
über die angeblichen beiden Modifikationen des  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinols haben sich als falsch erwiesen. Das von diesen Vf. als *labiles Trinaphthylcarbinol* bezeichnete Prod. ist wirklich  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinol. Es absorbiert in Lsg. oder in feuchtem Zustande den Sauerstoff der Luft und geht in  $\alpha$ -Naphthylidi- $\alpha, \alpha$ -naphthofluorylalkohol (I) über, der von den genannten Autoren als *stabiles Trinaphthylcarbinol* angesehen wird. Das gelbe  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl- $\alpha$ -naphthylchlormethan ( $\alpha$ -Naphthylidi- $\alpha, \alpha$ -naphthofluorylchlorid) von SCHMIDLIN und MASSINI ist entweder chinoid konstituiert oder ein Oxoniumsalz.

Experimenteller Teil.  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthylketon. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthylcarbinol, Bzl., Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Gelbliche Prismen aus Eg. F. 98°. —  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinol,  $C_{31}H_{22}O$  (identisch mit der von SCHMIDLIN u. MASSINI als labile Modifikation beschriebenen Verb.). Darst. aus  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthylketon und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid unter sorgfältiger Vermeidung von Luftzutritt bildet die schon von den genannten Autoren beschriebenen Ätherverb. und Benzolverb. Erstere wird von Luftsauerstoff leicht, letztere in trockenem Zustande schwer oxydiert. Unter Luftsabschluss sind sie unbegrenzt haltbar. Beide lösen sich in  $H_2SO_4$  ziemlich schwierig und mit anfänglich nur schwach gelber Farbe. Das freie Carbinol erhält man am besten aus der Ätherverb. durch Umkrystallisieren aus Essigester + PAe. Zu Drusen verwachsene prismatische Krystalle. F. ca. 140 bis 160°. Liefert mit HJ (oder J) in Eg. leicht  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthyljodmethan,  $(C_{10}H_7)_3CJ$ . Ziemlich unbeständiges, bräunliches Pulver; wl. in den üblichen Lösungsmitteln. Weiße Nadelchen aus Bzl. Zers. sich bei 159°. —  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylbrommethan. Entsteht analog mit HBr. Weiße Nadelchen aus Bzl. F. 178° unter Zers. Scheint bei der Reduktion  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylmethan als ein leicht verharzendes, oxydables Pulver zu liefern, doch konnte diese Substanz noch nicht sicher isoliert werden. Die früher vom Vf. (l. c.) unter diesem Namen beschriebene Verb. ist  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha, \alpha$ -naphthostuoren (II). Das  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinol liefert bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff oder besser mit Kaliumpermanganat  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha, \alpha$ -naphthostuorylalkohol,  $C_{31}H_{20}O$  (I) (von SCHMIDLIN und MASSINI als stabiles  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trinaphthylcarbinol beschrieben). Gelbliche, prismatische Krystalle aus Eg. Konnte nicht völlig farblos erhalten werden. Löst sich in  $H_2SO_4$  mit roter, beim Erwärmen intensiv blauer Farbe. —  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha, \alpha$ -naphthostuorylbromid ( $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl- $\alpha$ -naphthylbrommethan) (analog I). Aus vorstehendem Alkohol mit HBr in Eg. Gelbes Pulver. Zers. sich bei ca. 215—218°. Löst sich in  $H_2SO_4$  mit intensiv blauer Farbe. —  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha, \alpha$ -naphthostuoren (II) (siehe Einleitung). Aus dem entsprechenden Fluorylalkohol durch Reduktion. Schwach gelbliche Krystalle aus Bzl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 760—77. 4/12. 1911. Moskau. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

L. Marchlewski, *Zur Phylloxanthinfrage*. (Vorläufige Mitteilung.) Das Verhalten des Allochlorophyllans (vgl. MARCHLEWSKI, MARZALEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1705; Biochem. Ztschr. 35. 413; C. 1911. II. 552. 1346) erinnert sehr an das des *Phylloxanthins* von SCHUNCK (Proc. Royal Soc. London 50. 303). Beide Verbb. wurden verglichen, vor allem spektroskopisch in äth. Lsg. Es zeigte sich vollständige Übereinstimmung. Die äth. Lsg. wurde eingedampft, der braune Rückstand in Chlf. gel. und die sehr konz. Lsg. mit A. gefällt. Es wurden rotbraune Flocken erhalten, die sämtliche Eigenschaften des Allochlorophyllans zeigten. Die Verseifungsprodd. beider Körper sind identisch. Die Identität des *Allochlorophyllans* und *Phylloxanthins* hört jedoch auf, falls bei der Darst. des letzteren die Wrkg. der konz. HCl von längerer Dauer war. In diesem Fall wird das *Phylloxanthin*, welches auch durch 24%ig. HCl der äth. Lsg. nicht entzogen wird, in stärker basische Prodd. umgewandelt, unter welchen in größerer Menge ein in 20%ig. HCl lösliches auftritt. Ebenso wird *Allochlorophyllan* durch konz. HCl verändert. — Bei neuerer Unters. des *Phylloxanthins* aus Brennesseln der Ernte 1911 wurde trotz seiner übereinstimmenden optischen Eigenschaften mit *Allochlorophyllan* bei der Verseifung anstatt des *Phytols* ein Körper erhalten, der bei gewöhnlicher Temp. fest ist und sich in k. A. schwer löst. Sd. A. löst ihn, beim Erkalten scheiden sich weiße Flocken ab. Die farbigen Verseifungsprodd. sind mit denen des *Allochlorophyllans* identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 24—25. 25/1. 1912. [23/12. 1911.] Krakau.) BLOCH.

Jacques Parisot, *Umwandlung des Blutfarbstoffs in Gallenpigment unter dem Einfluß des Adrenalins*. Läßt man Adrenalin bei 37° in neutraler oder schwach alkal. Rk. und bei Ggw. von O auf lackfarbenes Blut (erhalten durch Verdünnen mit dest. W.) einwirken, so vollzieht sich eine *Umwandlung des Blutfarbstoffs in Gallenfarbstoff*. Die spektroskopische Beobachtung gestattet die Unterscheidung zweier wesentlicher Reaktionsphasen: 1. ein Stadium, bei dem sich das Pigment fortwährend verändert, stets aber die Eigenschaften eines Fe-haltigen Blutfarbstoffs zeigt; 2. ein Stadium, wo der Zusatz von Reduktionsmitteln ohne Wrkg. bleibt und der Farbstoff nach Verlust seines Fe sich den Gallenfarbstoffen nähert, deren charakteristische Rkk. (Rk. von ROSENBACH, GMELIN, ROSIN MARÉCHAL) positiv werden. Die gebildete Substanz besitzt ferner die Löslichkeitsverhältnisse der Gallenpigmente. Nach GRIMBERT läßt sich daraus eine alkoh. Biliverdinlg. erhalten. Beim Zentrifugieren setzt sich ein schwärzlicher, aus einem Fe-Salz bestehender Nd. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1518—20. [26/12.\* 1911].) GUGGENHEIM.

Frank Lee Pyman, *Aminoalkylglyoxaline*. Die Feststellungen von BARGER u. DALE (Journ. of Physiol. 41. 19; C. 1911. I. 28) gaben Veranlassung, den Einfluß der Länge der Seitenkette in Aminoalkylglyoxalinen auf die physiologische Wrkg. der Basen zu untersuchen. Die zu diesem Zwecke dargestellten 4(5)-Aminomethyl- und 4(5)- $\gamma$ -Aminobutylglyoxalin erwiesen sich aber im Vergleich zum 4(5)- $\beta$ -Aminoäthylglyoxalin (DALE, LAIDLAW, Journ. of Physiol. 41. 318; C. 1911. I. 579) als physiologisch (P. P. LAIDLAW) fast indifferent. — 4(5)-Aminomethylglyoxalin (I), aus 1,29 g 2-Thiol-4(5)-aminomethylglyoxalin (Journ. Chem. Soc. London 99. 672; C. 1911. II. 30) in 50 ccm W. und 9,8 g FeCl<sub>3</sub> in 100 ccm in  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·2HCl, farblose Nadeln mit  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O aus W., F. 244—245° (korr.) nach dem Trocknen bei 100° und Sintern bei ca. 235°; saures Oxalat, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, monokline, sechseckige Tafeln aus W., zers. sich bei 218° (korr.), wl. in k. W.; Pikrat, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, hexagonale Tafeln mit 1H<sub>2</sub>O aus Wasser, F. 210—211° (korr.). — 4(5)- $\gamma$ -Ketobutylglyoxalin [4(5)-Glyoxalinäthylmethylketon], C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (II), aus 4(5)-Glyoxalinmethylacetessigsäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London 99. 1392; C. 1911. II. 760) bei 3-stünd. Kochen mit verd. HCl, farblose Nadeln aus Essigester, F. 80—81° (korr.), sl. in W., A., Chlf., swl. in Ä., Bzl.; Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus W., F. 192—193° (korr.), swl. in k. W., A. — 4(5)- $\gamma$ -Oximinobutylglyoxalin, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus dem Keton in W. und NH<sub>2</sub>·OH, HCl in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, farblose Tafeln aus W., F. 152—153° (korr.), swl. in k. W., zl. in Ä., swl. in Chlf.; Pikrat, runde Körner aus W., F. 166—168° (korr.), wl. in k. W. — 4(5)- $\gamma$ -Aminobutylglyoxalin (III), aus 4(5)- $\gamma$ -Oximinobutylglyoxalin in alkoh. Eg. und Na-Amalgam; Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, goldene Nadeln aus W., F. 247° (korr.) mit folgender Zers.:

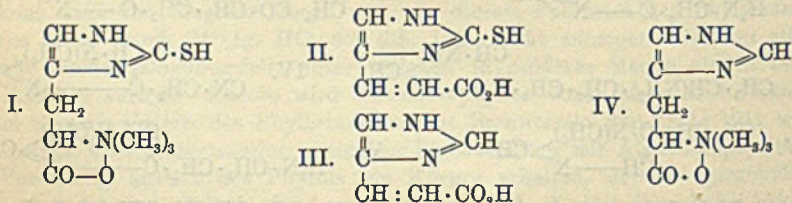


*2,7-Bis[4(5)-glyoxalin]-propylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>)·C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus  $\alpha,\beta$ -Bis[4(5)-glyoxalin]-propionitril, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, bei der Reduktion mit Na und A.; C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>·3HCl, farblose Prismen mit 1H<sub>2</sub>O aus verd. A., F. 235—237° (korr.) nach dem Sintern bei ca. 140°, ll. in W., unl. in Ä.; Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orange-

gelbe Nadeln aus W., zers. sich bei 158° (korr.) nach dem Erweichen bei 150°, swl. in k. W. — Als Nebenprod. der Reduktion entsteht  $\alpha, \beta$ -Bis[4(5)-glyoxalin]-propionsäure, deren Pikrat,  $C_9H_{10}O_2N_4 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , Krystalle, F. 218—220° (korr.) unter Zers., leichter l. ist als das des Amins. 4(5)-Cyanmethylglyoxalin liefert bei Einw. von Methylsulfat und 10%ig. wss. NaOH 1-Methyl-4-cyan- und 1-Methyl-5-cyanmethylglyoxalin nebeneinander, die mittels Pikrinsäure getrennt werden können. — 1-Methyl-4-cyanmethylglyoxalin,  $C_6H_7N_3$  (IV.), Tafeln aus Chlf., F. 34 bis 36° (korr.), zerfließlich, ll. in organischen Fl. außer Ä., PAe.; saures Oxalat,  $C_6H_7N_3 \cdot C_2H_2O_4$ , Nadeln aus W., F. 116—117° (korr.), ll. in W., wl. in A.; Pikrat,  $C_6H_7N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbliche Nadeln aus W., F. 209—210° (korr.), swl. in k. W. — 1-Methyl-5-cyanmethylglyoxalin (V.), Öl, ll. in W., A., Chlf.; saures Oxalat,  $C_6H_7N_3 \cdot C_2H_2O_4$ , Prismen aus A., F. 139—140° (korr.) unter Zers. nach dem Sintern bei 135°, ll. in W., wl. in A.; Pikrat,  $C_6H_7N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbliche Blättchen aus W., F. 156—157° (korr.), wl. in k. W. — 1-Methylglyoxalin-4-essigsäure, aus 1-Methyl-4-cyanmethylglyoxalin beim Kochen mit verd. wss. NaOH; Pikrat,  $C_6H_5O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , Prismen aus W., F. 187—189° (korr.); Äthylester, aus 1-Methyl-4-cyanmethylglyoxalin bei 2-stünd. Kochen mit 15%ig. alkoh. HCl, Pikrat,  $C_6H_5O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Fasern aus W., F. 133—134° (korr.), swl. in k. W. — 1-Methylglyoxalin-5-essigsäure, aus dem Nitril; Pikrat,  $C_6H_5O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , hexagonale Tafeln aus W., F. 180—181° (korr.) nach vorherigem Sintern, wl. in k. W.

Bei der Reduktion von 1-Methyl-4-cyanmethylglyoxalin mit Na u. A. entsteht 1-Methyl-4- $\beta$ -aminoäthylglyoxalin (VI.);  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ , Prismen aus A., F. 204 bis 206° (korr.), zerfließlich, wl. in A.; Pikrat,  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , Nadeln aus W., F. 217° (korr.), swl. in k. W.; als Nebenprod. der Reduktion findet man 1,4-Dimethylglyoxalin, dessen B. die Konstitution des Ausgangsmaterials beweist. Ebenso verhält sich 1-Methyl-5-cyanmethylglyoxalin; 1-Methyl-5- $\beta$ -aminoäthylglyoxalinpikrat,  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Nadeln, F. 201° (korr.); 1,5-Dimethylglyoxalinpikrat,  $C_6H_5N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , Nadeln, F. 167—168° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2172—83. Dez. 1911. Dartford. Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

George Barger und Arthur James Ewins, *Die Konstitution des Ergothioneins, eines mit dem Histidin verwandten Betains*. Das von TANRET (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 145; C. 1909. II. 1475) aus dem Mutterkorn isolierte Ergothionein,  $C_9H_{15}O_2N_2S$ , ist ziemlich sicher  $\beta$ -2-Thiolglyoxalin-4(5)-propiobetain (I.). Denn es besitzt wie andere Betaine keine ausgesprochene physiologische Wirkg. Durch konz. KOH wird es in Trimethylamin und  $\beta$ -2-Thiolglyoxalin-4-acrylsäure (II.) gespalten, die in  $\beta$ -Glyoxalin-4(5)-propionsäure übergeführt werden konnte. Die Stellung des S ergibt sich aus der nahen Verwandtschaft der Verb. mit den 2-Thiolglyoxalinen (vgl. PYMAN, vorsteh. Ref.), während andererseits wichtige Eigenschaften des Cysteinschwefels fehlen.



Experimentelles.  $\beta$ -2-Thiolglyoxalin-4-acrylsäure,  $C_6H_5O_2N_2S$  (II.), aus 0,88 g Ergothionein beim Kochen mit 20 ccm 50%ig. wss. KOH neben Trimethylamin, gelbe Prismen aus der angesäuerten, sehr verd. Lsg. des Na-Salzes, schm. nicht

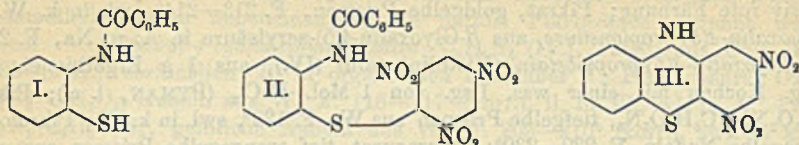
unter 275°, wl. in Pyridin, fast unl. in anderen Fl. —  $\beta$ -Glyoxalin-4(5)-acrylsäure,  $C_6H_6N_2O_2$  (III.), aus 0,4 g  $\beta$ -2-Thiolglyoxalin-4-acrylsäure bei kurzem Kochen mit 20 ccm 10%ig. wss.  $HNO_3$  und Zers. des Nitrates mit  $Na_2CO_3$  oder aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -glyoxalin-4(5)-propionsäure bei Einw. von Trimethylamin, Krystalle aus verd. Aceton, F. 235—236°, sl. in h. W.; gibt mit p-diazobenzolsulfosaurem Na eine intensiv rote Färbung; Pikrat, goldgelbe Prismen, F. 213—214°, wl. in k. W. —  $\beta$ -Glyoxalin-4(5)-propionsäure, aus  $\beta$ -Glyoxalin-4(5)-acrylsäure in A. u. Na, F. 202°. —  $\beta$ -Glyoxalin-4(5)-propiobetain (Histidinbetain) (IV.), aus 1 g Ergothionein bei 1-stdg. Kochen mit einer wss. Lsg. von 1 Mol.  $FeCl_3$  (PYMAN, l. c.); Pikrat,  $C_9H_{16}O_2N_3 \cdot 2C_6H_3O_2N_3$ , tiefgelbe Prismen aus W., F. 123°, swl. in k. W.; Pikrolonat, orangegelbe Nadeln, F. 229—230°; Chloroaurat, tief orangegelbe Prismen aus verd. wss.  $HCl$ , F. 171°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2336—41. Dez. 1911. London. Herne Hill, Brockwell Hall. The Wellcome Physiol. Research Labb.) FRANZ.

Frank Stevenson Long, *Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Alkylbromiden an cyclische, tertiäre Basen*. Die Geschwindigkeit der streng dimolekularen Rk. zwischen Alkylhalogeniden, es wurden fast ausschließlich Bromide verwendet, und cyclischen tertiären Basen in Isoamylalkohol bei ca. 92° nimmt ganz regelmäßig in der Reihe: Pyridin,  $\beta$ -Picolin,  $\alpha$ -Picolin, Lutidin, Chinolin, 2-Methylchinolin ab, was durch sterische Einflüsse zu erklären ist. Andererseits reagiert Isoamylbromid durchschnittlich 7 mal, Isopropylbromid 3 mal schneller als Isobutylbromid, während Propylbromid 14 mal schneller reagiert. Hier nimmt also die Reaktionsfähigkeit mit der Entfernung des Halogens von der Dimethylgruppe zu; die Anomalie beim Isopropylbromid dürfte auf die sekundäre Natur der Verb. zurückzuführen sein. Die Geschwindigkeitsmessungen sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2164—71. Dez. 1911. East London College.) FRANZ.

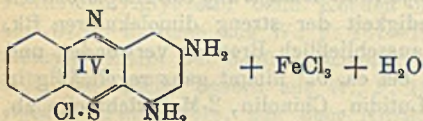
J. Gadamer, *Über cyclische Ammoniumbasen. Erwiderung auf die unter diesem Titel erschienene Abhandlung der Herren Hermann Decker und Adolf Kaufmann*. Vf. wendet sich gegen die in der genannten Abhandlung (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 219; C. 1911. II. 959) aufgestellte Behauptung, daß er in seinen Arbeiten über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen für die Carbinolbasen in allen Fällen die offene Formel annehme. Hiergegen führt Vf. verschiedene Stellen aus seinen Arbeiten an. Nur beim *Kotarnin* und *Hydrastinin* hält Vf. die offene Formel für sicher richtig. Arbeiten, die diese Frage für das *Berberin* entscheiden sollten, sind noch nicht vollendet. Unabhängig hiervon hält es aber Vf. für feststehend, daß bei cyclischen Ammoniumbasen neben der Carbinolform bis zum Gleichgewichtszustande die Aldehydform auftreten kann, wenn sie auch nicht bei allen beobachtet werden wird. Nach Ansicht des Vf. ist es nicht, wie DECKER meint, der basische Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, mit dem die negativen Gruppen kuppeln, sondern wahrscheinlich der amphotere Charakter der Carbinolhydroxylgruppe, der es ermöglicht, daß sie mit Alkoholen dissoziierende Ester bildet, die das Alkoholradikal gegen ein anderes auszutauschen vermögen. Die genannte Anschauung der amphoteren Natur der Carbinolbasen ermöglicht ohne weiteres das Verständnis der aldehydischen Funktion des Hydroxyls und des Übergangs des Carbinols in einen echten Aldehyd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 817—20. 4/12. 1911.) POSNER.

Richard Möhlau, H. Beyschlag und H. Köhres, *Zur Kenntnis der Thiazine*. Die Vf. haben die Angaben von KEHRMANN und STEINBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3011; C. 1911. II. 1946) nachgeprüft und können sie bestätigen. Der F. des 1,3-Dinitrophen-thiazins liegt bei 187°. Wenn letztere Verb. die von KEHRMANN

angenommene Konstitution tatsächlich hat, so muß ein Prod. mit ihr isomer und von ihr verschieden sein, welches dadurch zustande kommt, daß man das Disulfid des Dibenzoyl-*o*-aminothiophenols (I.) zu letzterem reduziert, dessen Na-Salz mit Pikrylchlorid zu Benzoyl-*o*-aminophenylpikrylsulfid (II.) umsetzt und dieses mit Natronlauge erwärmt. Es sollte dann das 2,4-Dinitrophenthiazin (III.) entstehen.



Das in dieser Weise gewonnene Dinitrophenthiazin ist dem KEHRMANNschen sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch den höheren F. (218°). Das Dinitrophenthiazin vom F. 218° läßt sich zu einem Zinndoppelsalz der entsprechenden Diaminoverb. reduzieren, das sich leicht zum zugehörigen Farbstoff oxydiert, z. B. mit  $\text{FeCl}_3$ . Und zwar scheidet sich dieser entgegen KEHRMANNs 1,3-Diaminophenazthioniumchlorid, welches eisenfrei erhalten wird, als Eisenchloriddoppelsalz (IV.) ab, analog dem von MITSUGI, BEYSLAG und MÖHLAU aufgefundenen Diaminopheno-[benzoylamino]-toluazthioniumchlorid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 927; C. 1910. I. 1725), welches die beiden Aminogruppen in denselben Stellungen enthält wie das 2,4-Diaminophenazthioniumchlorid. Die Fähigkeit, ein Eisendoppelsalz zu bilden, scheint hiernach mit dieser abweichenden Stellung des Aminostickstoffs zum die Benzolkerne verkettenden S und N in Beziehung zu stehen.



Wird durch diese Unters. gleichfalls die Richtigkeit der KEHRMANNschen Annahme erwiesen, daß unter den gewählten Bedingungen bei der Einw. von Pikrylchlorid auf *o*-Aminothiophenol der H der Aminogruppe mit Cl reagiert, so dürften entgegen der Ansicht von KEHRMANN die Verss. von MITSUGI, BEYSLAG und MÖHLAU nicht als revisionsbedürftig erscheinen.

Experimenteller Teil. *o*-Diaminodiphenyldisulfid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ; aus *o*-Dinitrodiphenyldisulfid (hellgelbe, glänzende Blättchen oder Nadelchen aus Eg.; F. 195°) beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und A.; hellgelbe Blättchen; F. 93°; gibt in Essigester mit Benzoylchlorid die Dibenzoylverb.,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ ; Krystalle (aus viel A. oder Essigester); F. 141°. — [Benzoyl-*o*-aminophenyl]-pikrylsulfid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$  (II.); aus Dibenzoyl-*o*-diaminodiphenyldisulfid und  $\text{Na}_2\text{S}$  und darauffolgende Zugabe von Pikrylchlorid und 95%ig. A. zum Reduktionsprod.; gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure); F. 169°; wl. in A. und Ä.; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit orangegelber Farbe; gibt beim Erhitzen mit A. u.  $\text{NaOH}$  2,4-Dinitrophenthiazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$  (III.); glänzende, fast schwarze, in der Durchsicht rotbraune Prismen (aus A. + Eg.); F. 218°; ll. in Bzl., Essigester und Pyridin, unl. in Ä.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit bräunlichgelber, in dünner Schicht rosaroter Farbe;  $\text{NaOH}$  färbt die alkoh. Lsg. blauviolett; gibt in A. mit Zinnsalz und konz.  $\text{HCl}$  die Zinndoppelsalze des 2,4-Diaminophenazthioniums,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Zn}$ ; bräunlichgelbe, in A. und W. ll. Nadeln; gibt mit A., konz.  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. das Eisenchloriddoppelsalz des 2,4-Diaminophenazthioniumchlorids,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{SFe} + \text{H}_2\text{O}$  (IV.); mkr., grünlich-schwarze Krystalle, verliert das Krystallwasser bei 110°; wl. in W. mit olivgrüner Farbe; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von wenig W. im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün erscheint. Die mit  $\text{NaOH}$  ausfallende freie Base wird von Ä. mit gelber Farbe aufgenommen. Chromat und Platindoppelsalz der Base sind braun bis schwarz, das Carbonat dunkelbraun-

flockig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 131—37. 25/1. [2/1.] Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.) BLOCH.

J. Buraczewski und L. Kranze, *Über Oxyprotosulfosäure*. I. Mitteilung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 37—43. 30/11. [9/10.] 1911. Chem. Lab. Staatsgewerbeschule Krakau. — C. 1911. II. 1948.) BLOCH.

## Physiologische Chemie.

G. André, *Verdrängung der im Plasma der Kartoffelknollen enthaltenen löslichen Substanzen durch Wasser*. (Vgl. S. 501.) Neue Kartoffeln, wie sie Ende März auf den Markt kommen, gaben im Laufe von 13 Monaten an W. 54,67% ihres Gehaltes an N-Substanzen, 65,55% ihres Gehaltes an  $H_3PO_4$  und 95,79% ihres Gehaltes an  $K_2O$  ab. In den ersten 33 Tagen betrug die von dem W. aufgenommene  $H_3PO_4$ -Menge 33,80%, die  $K_2O$ -Menge 49,79%, die N-Menge 24,02%. — Um eine Hydrolyse durch Enzymwrkg. auszuschließen, wurden neue Kartoffeln zuvor 3 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt und dann in W. gelegt. Dieselben gaben an das W. in 14 Monaten 54,29% ihres Gehaltes an N-Substanzen, 84,96% ihres Gehaltes an  $H_3PO_4$  und 97,88% ihres Gehaltes an  $K_2O$  ab. In den ersten 40 Tagen gingen 57,37% der  $H_3PO_4$  in das W. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1497—1500. [26/12.\* 1911.]) DÜSTERBEHN.

T. F. Hanausek, *Zur Kenntnis der Verbreitung der Phytomelane*. (Vgl. DAFERT und MIKLAUZ, Denkschrift der Mathemat.-Naturwissenschaftl. Klasse der K. Akad. der Wissenschaften in Wien 87. 143; C. 1911. II. 290.) Als erster Entdecker der Phytomelane ist GREENISH (Pharmaceutical Journ. 1884. 1/3.) zu bezeichnen. — Bisher war die Wurzel von *Perezia* als einziges unterirdisches Organ bekannt, in dem Phytomelan deponiert ist. KRAEMER und SOLLENBERGER (Amer. Journ. Pharm. 83. 315) haben es auch in der Wurzel von *Echinacea augustifolia* nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 558—62. 23/11. [21/10.] 1911.) KEMPE.

Johannes Schröder und Hans Dammann, *Zur Kenntnis der aus verschiedenen Hirsearten entwickelten Blausäuremengen*. Es ließ sich experimentell feststellen, daß aus Pflanzen der drei Arten von *Adropogon sorghum*, *Sorghum saccharatum*, *halepensis* und *vulgaris*, Blausäure entwickelt wird. Sie ist jedoch nicht als freie S. in den Pflanzen vorhanden. Ihre Menge nimmt mit dem Wachstum ab. Düngung mit Chilesalpeter erhöht, Trocknen verringert den Gehalt an Blausäure. (Chem.-Ztg. 35. 1436—37. 28/12. 1911. Montevideo.) LÖB.

C. Wehmer, *Die Natur der lichtbrechenden Tröpfchen in den Sporen des Hausschwammes (Merulius lacrymans)*. Diese Tropfen scheinen aus einem ätherischen Öl zu bestehen, das sich beim Trocknen der Sporen an der Luft verflüchtigt. Mit Osmiumsäure und Jodjodkalium lassen sich die Tropfen nicht färben. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 483—87. 23/11. [21/9.] 1911. Hannover. Bakteriolog.-Techn. Lab. der techn. Hochsch.) KEMPE.

Ewald Pyhälä, *Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Naphthalogie*. Anwendung der Lehren der Kolloidchemie auf die verschiedenen Gebiete der Naphthalogie. Im einzelnen theoretische Studien über die Mitwrkg. kolloidchemischer Vorgänge bei der Entstehung der Naphtha; den kolloiden Charakter der Naphtha und

ihrer Derivate; die Suspensions- und Emulsionskolloide der Naphtha und ihrer Derivate; die kolloidchemischen Vorgänge bei der Mineralölraffination; Filtration durch Sole und Gelgerüste und Bedeutung kolloidchemischer Arbeitsmethoden für die Naphthaforschung im allgemeinen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 209—16. November [9/10.] 1911. Baku.)

BLOCH.

Ewald Pyhälä, *Die Gesetzmäßigkeit der Viscosität einiger kaukasischer Erdöle und Erdölderivate bei korrespondierenden Temperaturen und in beliebigen Mischungsverhältnissen*. Die Arbeit zerfällt in zwei Teile, von denen der erste den Viscositätsverlauf bei korrespondierenden Temp. behandelt, die praktisch-technischen Ergebnisse im Auge behaltend, während der zweite sich mit dem Viscositätsverlauf der Ölgemische vom technisch-theoretischen Standpunkte aus beschäftigt.

Der Vf. gibt nachstehende Zusammenfassung: Beim Studium der Viscosität von 24 verschiedenen Erdölen, bezw. Erdölderivaten kaukasischer Provenienz ergab sich, daß die Viscosität der paraffinhaltigen Erdöle bei korrespondierenden Temp. hyperbolisch verläuft, während die Viscosität der paraffinfreien Prodd. einen exponentiellen Charakter trägt. — Die den Viscositätsverlauf bei korrespondierenden Temp. darstellenden Exponentialkurven sind als in zwei Phasen verlaufend anzusehen; sie zeigen zunächst einen beinahe linearen Verlauf, der allmählich in einen exponentiellen übergeht. Beide können rechnerisch durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$V_t = a + (n - 1)q^{[c - (t - 15) \cdot s]} \quad \text{und} \quad V_t = a \cdot q^{(n - 1)[\eta - (t - 15) \cdot s]},$$

worin  $V_t$  den Englergrad bei der Temp.  $t$ ,  $a$  den Englergrad des Anfangsgliedes,  $q$  die Differenz und  $n$  die Gliederordnung bei dem  $t$  entsprechenden Temperaturintervall bedeutet;  $a$  und  $q$  sind für jedes Prod. konstant,  $q$  ist konstant für alle Prodd., und zwar 1,5;  $c$  ist das spezifische Gewicht bei  $+15^\circ$ ,  $s$  der Korrektionskoeffizient des Prod.;  $\eta = V_t$ .

Aus diesen Formeln geht die innere Natur der Viscosität bei korrespondierenden Temp. hervor. Beide Formeln haben praktisch-technische Bedeutung. — Der Viscositätsverlauf der Ölgemische scheint je nach der Beschaffenheit der Komponenten einen deutlich exponentiellen bis vollständig linearen Charakter aufzuweisen. — Die verschiedenen prozentualen Mischungen zweier Öle ergeben, graphisch dargestellt, die der prozentualen Zus. der Mischung entsprechenden Viscositäten. Diese können jede für sich als die Viscosität besonderer Öle bei der gegebenen Temp. betrachtet werden. Konstruktiv lassen sich diese Viscositäten in Kurvensysteme transformieren, die den korrespondierenden Temp. entsprechen. Alle diese Viscositätskurven, bei korrespondierenden Temp. miteinander verglichen, schneiden die gemeinsame Ordinate so, daß die Viscositäten der Gemische beinahe eine harmonische Serie bilden oder daß die Fluiditäten beinahe in einer arithmetischen Progression stehen. — Hieraus läßt sich in Rücksicht auf die chemisch-physikalischen Sonderheiten der Öle für die Berechnung der Viscosität der Ölgemische folgende Formel ableiten:  $x = \frac{(m + n) \cdot a \cdot b}{m b + n a} \cdot k$ . Aus den Unterss.

geht unter anderem hervor, daß eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem molekularen Zustand der Öle bei korrespondierenden Temp. einerseits und Mischungen hochviscoser Öle mit leichtfl. Ölen andererseits besteht. Diese Ähnlichkeit kommt am deutlichsten im Verhalten der Atom-, bezw. Molekularvolumina zum Ausdruck, wodurch auch eine vergleichende Betrachtung des Viscositätsverlaufes bei korrespondierenden Temp. und Mischungen ermöglicht wird. (Petroleum 7. 207—29. 6/12. 1911. Baku.)

BLOCH.



C. Engler und W. Steinkopf, *Über die Anwesenheit von Cholesterin in Java-erdölen*. Eine Entgegnung an Herrn A. K. KOSS (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 697; C. 1911. II. 1960), der diese Arbeit auf Veranlassung und unter Leitung von STEINKOPF ausgeführt und unberechtigterweise vorzeitig allein und unter seinem Namen veröffentlicht hat. Zugleich Hinweis auf unrichtige Beurteilung der Resultate. (Petroleum 7. 205—6. 6/12. [22/11.] 1911; Journ. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 43. 1820—25. Karlsruhe.)

BLOCH.

Hans Molisch, *Über das Vorkommen von Saponarin bei einem Lebermoos (Madotheka platyphylla)*. Mit Hilfe der Jodrk. konnte Vf. das von BARGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1296; C. 1902. I. 1060) als Glucosid angesprochene Saponarin mikrochemisch nachweisen. In 35 anderen Arten von Lebermoosen war es nicht vorhanden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 487—91. 23/11. [2/10.] 1911. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.)

KEMPE.

Henri Coupin, *Über die Ablagerung der Farbstoffe in der Samenschale der Bohnen*. Vf. untersuchte die Samenschale einiger Abarten der Gattungen Phaseolus und Dolichos daraufhin, in welcher Schicht (Epidermis, Hypoderm mit Krystalleinlagerung, Hypoderm mit Hohlräumen, schwammiges Gewebe) die Farbstoffe abgelagert sind. Es ergab sich, daß die Verteilung der Farbstoffe keine gleichmäßige ist. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1489—92. [26/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Anwendung der biochemischen Methode bei Kalmia latifolia L. und Gewinnung eines Glucosids*. Durch die biochemische Unters. der frischen Blätter von Kalmia latifolia, einer in Europa als Zierstrauch kultivierten Ericacee, konnten Vff. die Ggw. von Saccharose und einem durch Emulsin spaltbaren Glucosid (enzymolytischer Index 357—360) nachweisen. Bei dem Vers. zur Isolierung dieses Glucosids durch Extraktion der Blätter mit sd. 90%ig. A. erhielten Vff. feine, weiße Nadeln von anfangs kreidigem, dann schwach süßem, hinterher bitterem Geschmack, F. 150°, kl. in k. W. (bei 19—20° 0,114%), zl. in sd. W., ll. in A. und Essigester,  $[\alpha]_D = -59^{\circ} 1'$  (in 50%ig. A.), reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach dem Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei Glucose und eine krystallinische Substanz gebildet wird. Die wss. Lsg. wird durch FeCl<sub>3</sub> intensiv rot gefärbt; die Färbung ist noch in einer Verdünnung von 1:15000 sichtbar. Das Glucosid ist vielleicht identisch mit dem Asebotin aus Andromeda japonica. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1500—2. [26/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

Raphael Dubois, *Die Vakuoliden der Purpurase und die Vakuolidentheorie*. Im Anschluß an eine Publikation von GRYNFELT über die Purpurdrüsen (vgl. Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 117; C. 1903. I. 473), in welcher dieser Forscher den Ausdruck „Vakuoliden“ nicht in dem gleichen Sinne wie Vf. anwendet, präzisiert letzterer seine Anschauungen über die Vakuolidentheorie wie folgt. Die von GRYNFELT beschriebenen elementaren Sphärülen der purpuriparen Zellen sind identisch mit den Vakuoliden der Purpurase von R. DUBOIS. Die Purpurase ist kein Prod. der Zelltätigkeit, sie verdankt vielmehr ihre Entstehung der Entw. aktiver Granulationen des Bioproteons durch Vergrößerung und Vermehrung. Die Purpurase besitzt alle Eigenschaften der Zymasen und die vakuolidäre Struktur. In morphologischer und physiologischer Beziehung verhalten sich diese Vakuoliden wie die Leuciten, welche lediglich erweiterte Vakuoliden sind. Die Purpurase zeigt unter gewissen Einflüssen das dem Cytoplasma selbst zugeschriebene Aussehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1507—9. [26/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

**Gabriel Bertrand, Rosenblatt und Frau Rosenblatt, Aktivierung der Sucrase durch verschiedene Säuren.** (Vgl. G. BERTRAND u. M. ROSENBLAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 297; C. 1909. I. 1023.) Vff. haben 15 g Zucker mit 84 ccm der titrierten Säurelg., 0,23 mg Sucrase und 10 Tropfen Toluol 24 Stdn. bei 28° stehen lassen und sodann das Reduktionsvermögen der Fl. bestimmt. Ein gleichzeitig laufender Vers., bei welchem die Sucrase zuvor durch Hitze inaktiviert worden war, gab Aufschluß über die Wrkg. der S. allein auf den Zucker. Durch Verwendung von Säurelgg. verschiedener Konzentration gelang es den Vff., bis auf ca. 10% die Konzentration einer jeden S. zu ermitteln, welche für die Wrkg. der Hefe-Sucrase die günstigste ist. Studiert wurden: *Benzolsulfosäure, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Buttersäure, Propionsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, d- und l-Weinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Citronensäure, Borsäure, Monokaliumsulfat, -oxalat, -citrat, -phosphat, Mononatriumtartrat und -malonat.*

Vergleicht man die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate mit den Zahlen, welche die katalytische Aktivität der SS. auf die Saccharose (nach OSWALD) zum Ausdruck bringen, so sieht man, daß die Reihenfolge bis auf zwei Ausnahmen in beiden Fällen dieselbe ist. Jede S. nimmt also in dem enzymatischen Vorgang den gleichen Platz, bezogen auf die übrigen SS., ein, als wenn sie allein auf die hydrolysierbare Substanz einwirkt. Diese Beziehung läßt in einer sehr deutlichen Weise den Anteil erkennen, welchen die S. an dem enzymatischen Vorgang hat u. veranschaulicht klar den Wert der Hypothese, welche aus dieser S. die wirksame Ergänzung des durch die Sucrase repräsentierten, komplexen Systems macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1515—18. [26/12.\* 1911.]) DÜSTERBEHN.

**Maurice Leprince, Pharmakognostische Studie von Adenium Hongkel D. C. und Xanthoxylum ochroxylum D. C.** Adenium Hongkel D. C. ist ein in Westafrika einheimischer, zur Familie der Apocynaceen gehörender Strauch, welcher von den Eingeborenen Kidi Sarané genannt u. dessen Saft gegen bösartige Geschwüre u. kariöse Zähne, aber auch zu verbrecherischen Zwecken benutzt wird. Die chemische Unters. ergab, daß die Pflanze kein Alkaloid, aber einen amorphen, hellgelben, in W. völlig unl. Körper, das *Adeniin*,  $C_{15}H_{22}O_8$ , F. 84—85°,  $[\alpha]_D = +134^\circ$  (in alkoh. Lsg.), enthält. Das Adeniin wird durch konz.  $H_2SO_4$  intensiv violettrot gefärbt; es ist kein Glucosid. Die pharmakodynamischen Eigenschaften des Adeniins verweisen dasselbe unter die energischen Herzgifte u. in die Gruppe des Digitalins.

Xanthoxylum ochroxylum D. C. oder Busaga blanca ist ein in Zentral- und Südamerika einheimischer Baum aus der Familie der Rutaceen. Die Wurzelrinde und Samen werden in Venezuela als Lokalanästheticum gegen Zahnschmerzen und Neuralgie angewandt. Vf. isolierte aus der Pflanze zwei anscheinend zur Gruppe des Berberins gehörende Alkaloide, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Xantherin, zwei krystallinische, neutrale Körper, das  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Xanthoxylin, u. ein Gemisch von äth. u. fettem Öl. Das  $\alpha$ -Xantherin,  $C_{24}H_{35}O_6N$ , ist in der Rinde am reichlichsten enthalten (mit dem  $\beta$ -Xantherin zusammen zu 0,3%), es krystallisiert aus Bzl. in farblosen, an der Luft sich gelb färbenden, mkr. Nadeln, F. 186—187°, unl. in W., swl. in A. u. Ä., wl. in Bzl. Die Salze erinnern durch ihre Unlöslichkeit, Krystallform, Farbe und ihren Geschmack an die Berberinsalze. Das  $\beta$ -Xantherin unterscheidet sich von dem ersteren Alkaloid durch seinen F. u. die große Löslichkeit des Chlorhydrats in W. — Das durch PAE. extrahierte Fett, Ausbeute 6%, D.<sup>15</sup> 0,945, ist gelb, von kräftigem Geruch u. charakteristischem, brennend-scharfem, anästhesierendem Geschmack, sd. unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers., destilliert unter 10 mm Druck teilweise unter geringer Zers., bleibt bei der Behandlung mit alkoh. Kali-

lauge größtenteils unverseift. Im Laufe einiger Wochen verwandelt sich dieses Fett in eine in PAe. teilweise unl., wachsartige M. von widerlichem Geruch. — Das Fett ist ein Analgeticum, das  $\alpha$ -Xantherin wirkt lähmend auf das intracardiale Nervensystem. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 337—45.) DÜSTERBEHN.

W. Palladin, *Über die Wirkung von Methylenblau auf die Atmung und alkoholische Gärung lebender und abgetöteter Pflanzen. (Zur Kenntnis der intracellularen Bewegung des Wasserstoffs.)* (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 472—76. 23/11. 1911. — C. 1911. II. 1250.) KEMPE.

Leonid Iwanow, *Über die sogenannte Atmung der zerriebenen Samen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 25. 171; C. 1910. I. 2121.) Die postmortale  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung im Erbsenmehl ist auch bei vollkommener Durchlüftung von einer B. von A. begleitet, dessen Menge zu der entwickelten  $\text{CO}_2$ -Menge ungefähr in demselben Verhältnis steht, wie sie der alkoh. Gärung entspricht. Wird das Erbsenmehl mit einer Koenzymlg. (gekochter Zymineextrakt) befeuchtet, so steigt die  $\text{CO}_2$ - und A.-Entw. um das 2—4-fache des normalen Wertes. Es scheint also diese postmortale  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung vorwiegend durch ein der Hefezymase ähnliches Enzym erzeugt zu werden. Eine Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung ist nicht von einer Steigerung der O-Absorption begleitet. Hiernach ist das bei der Stimulation mehr ausgeschiedene  $\text{CO}_2$  ausschließlich anaeroben Ursprunges. Dasselbe gilt für lebende Weizenkeime. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 563—70. 23/11. [22/10.] 1911. St. Petersburg. Botan. Kabinett des Forst-Inst.) KEMPE.

Sergius Iwanow, *Über Ölsynthese unter Vermittlung der pflanzlichen Lipase.* Vermischt man den Glycerinauszug von unreifen Ölsamen mit Oleinsäure, so findet eine Ölsynthese statt, wie die Abnahme der Säurezahl des Gemisches zeigt. Auch wenn man den Glycerinauszug von Rapssamen, die nie Oleinsäure enthalten, zu den Verss. benutzt, erfolgt die Ölsynthese. Verdünnt man aber die Glycerinauszüge mit W. und läßt sie dann auf Öl einwirken, so wird das Öl gespalten. Auch mit A.-Fällungen der Glycerinauszüge kann man die Verss. ausführen. Vf. schließt aus diesen Verss., daß das Enzym aus reifenden Samen je nach den gegebenen Bedingungen synthetisch oder spaltend, wirkt und daß dieses Enzym ohne weiteres als Lipase anzusehen ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 595—602. 23/11. [27/10.] 1911. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) KEMPE.

Guilliermond, *Über den Ursprung der Leukoplasten und über den cytologischen Vorgang der Entstehung der Stärke in den Kartoffelknollen.* Vf. studierte an ganz jungen Kartoffelknollen die Beziehungen, welche zwischen den Mitochondrien und den Leukoplasten vorhanden sind, und die cytologischen Vorgänge, denen das Stärke Korn seine B. in der Zelle verdankt. Es ergab sich folgendes. Die Leukoplasten oder Amyloleuciten sind nichts anderes als das Prod. einer geringen Differenzierung der Mitochondrien. Diese Gebilde entstehen einfach durch Anschwellen der Mitochondrien, ein Anschwellen, auf welches unmittelbar die B. des Stärkekorns folgt. Die Leukoplasten sind also in Entw. begriffene Mitochondrien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1492—94. [26/12\*. 1911].) DÜSTERBEHN.

P. Koenig, *Über die Bedeutung des Chlors für die Pflanzen.* Aus seinen Verss. (betreffs Einzelheiten siehe Original!) folgert Vf.: 1. Das Element Chlor ist für Buchweizen wie für andere Pflanzen entbehrlich. — 2. In chlorfreien Lsgg. bilden die Pflanzen, auch Buchweizen, Samen aus. — 3. Die Krankheitserscheinungen des Buchweizens stehen in keiner Beziehung zur Chlorfreiheit oder zum Chlor-

mangel. — 4. Die Stärkestockung in den Blättern des Buchweizens kann nicht mit dem Fehlen der Chloride begründet werden. — 5. Die Chloride wirken in bestimmten, für jeden Boden und für jede Pflanze verschiedenen Konzentrationen als Reizmittel. — 6. Überschreitet man die Reizwachstumskonzentrationen der Chloride, so treten Giftwrgg. ein. (Veröff. der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte 1911. 261—66. Karlsruhe. Sep. vom Vf.) GRIMME.

**Heinrich Stromberg**, *Methodisches über Blutgerinnung, nebst Bemerkungen über das Wesen des Gerinnungsvorganges*. Aus den Unterss. des Vf. ergibt sich, daß der beste Weg zur Erzielung einer einwandfreien Versuchsanordnung zur Beurteilung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes in einer Kombination der Methode WOHLGEMUTHS mit der Zeitmethode liegt: durch die Best. der umgesetzten Mengen einerseits und der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der Wirkungsenergie, andererseits wird die Beschaffenheit einer thrombinhaltigen Fl. am besten beurteilt werden. Die vom Vf. gefundenen Tatsachen (Näheres vgl. Original) sprechen für quantitative Beziehungen zwischen dem Thrombin und dem Fibrinogen. Für die fermentative Natur des Thrombins spricht vor allem die quantitative Beteiligung des Thrombins am Gerinnungsvorgange, derart, daß bei genügender Fibrinogenmenge das Thrombin sogar vollständig aufgebracht wird. — In weiten Temperaturgrenzen, von 17—41° bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche, nur bei bedeutender Temperaturerniedrigung ist eine Verzögerung vorhanden. Für die Gerinnungszeiten des genuinen Blutes haben aber schon geringe Temperaturschwankungen große Bedeutung. Das Zeitgesetz gilt beim Thrombin nur für größere Konzentrationen; bei absteigenden Mengen erlahmt die Wirksamkeit des Thrombins viel schneller, als man dem Grade der Verdünnung nach erwarten könnte. — Soweit man heute die Verhältnisse überblicken kann, läßt sich der Gerinnungsprozeß mit einiger Bestimmtheit als eine nicht fermentative Rk. charakterisieren. (Biochem. Ztschr. 37. 177—217. 28/11. [10/10.] 1911. Freiburg i. Br. Mediz. Poliklinik d. Univ.) RONA.

**Kiyohisa Yoshimura**, *Über das Vorkommen einiger organischer Basen im Fleisch des Wildkaninchens*. Aus 1 kg frischem Fleisch des Wildkaninchens wurden gefunden: Kreatin 2 g, Hypoxanthin 0,04 g, Xanthin vorhanden, Carnosin 2,23 g. (Biochem. Ztschr. 37. 477—81. 6/12. [6/11.] 1911. Halle a. S. Univ.-Lab. für Nahrungsmittelchemie.) RONA.

**Tamio Tanaka**, *Zur Kenntnis der Milzenzyme*. Vf. stellte fest, daß das trockene Pulver der *Schweinemilz*, Katalase, Oxydase, Stärke und Glykogen spaltende Diastase, Inulase, Invertase, Lipase, Urease und Enzyme vom Typus des Pepsins, Trypsins und Erepsins enthält. Hingegen fehlen Lactase, Desamidase und glykolytische Enzyme. (Biochem. Ztschr. 37. 249—61. 28/11. [17/10.] 1911. Berlin. Biochem. Abt. des RUDOLF-VIRCHOW-Krankenhauses.) RONA.

**Nagamichi Shibata und Shigekiyo Endo**, *Vergleichende histologische und chemische Untersuchungen über den Fettgehalt der inneren Organe*. Vf. untersuchten 33 Nieren und 27 Lebern mit oder ohne degenerative Veränderung auf ihren Fettgehalt. Die Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben. Es ergibt sich, daß die histologischen Befunde des Organfettes mit den chemischen Bestst. im allgemeinen insofern sehr gut übereinstimmen, daß der wahre Fettgehalt der Organe nach der Verseifungsmethode mit der mikroskopischen Schätzung der Gesamtmenge der Fettsubstanzen parallel steigt und fällt. (Biochem. Ztschr. 37. 399—409. 6/12. [29/8.] 1911. Tokio. Mediz.-chem. u. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Volcy Boucher**, *Graphische Wiedergabe der hauptsächlichsten Resultate der Harnanalyse*. Vf. stellt die Beziehung RT/RN für die hauptsächlichsten urologischen Verhältnisse auf, wobei RT das gefundene, RN das normale Verhältnis bedeutet, und der sich ergebende Wert in % ausgedrückt wird. Werden diese Werte als Ordinaten u. die normalen Verhältnisse, gleichfalls in %, ausgedrückt, als Abszissen eingetragen, so ergibt sich für den normalen Harn eine gerade, horizontale, im anderen Falle aber eine gebrochene Linie. Die am häufigsten in Frage kommenden urologischen Verhältnisse sind folgende. Harnstoff-N : Gesamt-N (0,95—0,90), Harnsäure : Harnstoff (0,025),  $P_2O_5$  : Harnstoff (0,10),  $P_2O_5$  : Gesamt-N (0,18), Asche : Extrakt (0,30), Chloride : Harnstoff (0,45). (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 354—55.)

DÜSTERBEHN.

**Peter Bergell**, *Über den derzeitigen Stand der Fermentforschung*. Vortrag über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf dem erwähnten Gebiete. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 560—78. [9/11\*. 1911].)

DÜSTERBEHN.

**A. H. Koelker**, *Über ein Dipeptid und Tripeptid spaltendes Enzym des Speichels*. Wie WARFIELD (JOHNS HOPKINS Hospital Bulletin 22. 150) gezeigt hat, ist im Speichel ein Enzym vorhanden, welches *Glycyltryptophan* spaltet. Dieses Enzym wird schon durch schwach saure Rk. geschädigt. Da *Glycyltryptophan* nur für qualitative Verss. verwendbar ist, so hat Vf. quantitative Unterss. angestellt, in denen die Wrkg. des Fermentes des menschlichen Speichels auf einige Polypeptide mit Hilfe der optischen Methode (vgl. Journ. of Biol. Chem. 8. 145; C. 1910. II. 1232) geprüft wurde. *l*-Leucylglycyl-*d*-alanin wird durch das Speichelferment quantitativ in *l*-Leucin und *Glycyl-d*-alanin gespalten. Diese Hydrolyse erfolgt rascher als die asymmetrische Spaltung des rac. *Alanyl*glycins. Das bei der Spaltung des Tripeptids gebildete *Glycyl-d*-alanin wird nur sehr langsam weiter gespalten, während rac. *Glycyl*alanin durch Speichel gar nicht gespalten wird. Die Kurve, welche die Spaltung des *l*-Leucylglycyl-*d*-alanins durch Speichel darstellt, ist mit der bei Einw. von Erepsin auf das Tripeptid erhaltenen identisch. *d*-*Alanyl-d*-alanin, rac. *Alanyl*glycin, rac. *Leucyl*glycin und *Glycyl-l*-tyrosin werden gleichfalls vom Speichel hydrolysiert. Der schwach saure oder alkal. Charakter des aufgefangenen Speichels scheint die Hydrolyse des rac. *Alanyl*glycins in qualitativer Hinsicht nicht zu beeinflussen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 27—36. 30/11. [28/8.] 1911. Physiol.-chem. Lab. der JOHNS HOPKINS-UNIV.)

KEMPE.

**Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys**, *Die Beeinflussung der Entwicklung und der Oxydationsvorgänge im Seeigeei (Arbacia) durch Basen*. Vf. untersuchten die Furchung und den O-Verbrauch der frisch befruchteten Eier von *Arbacia* in Lsgg. von  $NaCl + KCl + CaCl_2$ , in denen die Konzentration der OH-Ionen durch Zusatz von HCl, resp. NaOH variiert ist. Es ergab sich, daß dem Ansteigen von  $C_{OH}$  von  $10^{-10} n$  auf  $10^{-4} n$  eine Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit von nur etwa 20% entspricht; dann aber folgt eine raschere Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit wachsender  $C_{OH}$ . Von  $C_{OH} = 10^{-4} n$  bis  $C_{OH} = 8 \cdot 10^{-4}$  steigt die Oxydation aufs Doppelte. Die hemmende Wrkg. von NaOH auf die Furchung, in hoher Konzentration der Lsg. zugesetzt, beruht nicht auf der bloßen Oxydationsbeschleunigung, denn wenn man dieselbe Oxydationsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung herbeiführt, so wird bei passender Wahl der Anfangstemp. die Entw. des Eies beschleunigt. Die Giftigkeit erhöhende, bzw. die Giftigkeit erniedrigende Wrkg. von NaOH zu einer Mischung von  $NaCl + KCl$ , bzw.  $NaCl + CaCl_2$ , beruht anscheinend nicht auf Verschiedenheiten der Oxydationsbeeinflussung der Eier in diesen Lsgg. — Die Oxydationsgeschwindigkeit der Eier

von *Arbacia* in neutralen Lsgg. von NaCl + KCl ist nahezu von derselben Größenordnung wie in NaCl + CaCl<sub>2</sub>, oder NaCl + KCl + CaCl<sub>2</sub>. Der von MEYERHOF für das Ei von *Strangylocentrotus* gezogene Schluß, daß die Ggw. von Ca dessen Oxydationen auf das 12—15-fache ihres normalen Wertes herunterdrücke, läßt sich für die Eier von *Arbacia* nicht bestätigen. Es wird gezeigt, daß bei gleicher (oder niedriger) Konzentration NH<sub>4</sub>OH die Geschwindigkeit der Oxydation im befruchteten Ei von *Arbacia* ungefähr ebenso stark erhöht wie NaOH. Es liegt nahe, statt der Wrkg. der freien OH-Ionen an eine Wrkg. der Basen mittels Salzbildung zu denken. (Biochem. Ztschr. 37. 410—23. 6/12. [15/10.] 1911. New-York. ROCKEFELLER Inst.)

RONA.

Leon Kepinow, *Über die Beeinflussung der Autolyse durch Jod*. Vf. faßt die Ergebnisse der Unters. in den folgenden Punkten zusammen: Zusatz von Jod hat eine erhebliche Steigerung der Leberautolyse zur Folge. Zusatz von KJ erhöht die Autolyse nicht. Injektion von LUGOLSCHER Lsg. hat verstärkte Leberautolyse zur Folge, wenn die Leber 6—24 Stdn. nach der Einspritzung entnommen wird. Nur wenn die Tiere der Injektion erliegen, ist eine Verstärkung der Autolyse nicht zu konstatieren. Einspritzung von KJ wirkt in gleicher Weise steigernd auf den autolytischen Prozeß ein. Länger dauernde Vorbehandlung der Kaninchen mit Einspritzungen von KJ hat eine noch weitergehende Steigerung der Leberautolyse nach der Entnahme zur Folge. Das Serum der mit KJ vorbehandelten Tiere hat, mit KJ vereinigt, auch eine geringe Steigerung zur Folge. Die Spaltung des auf 95° erhitzten Lebergewebes durch Pankreatin (MERCK) wird durch Zusatz von Jod nicht erhöht, sondern herabgesetzt. Der antitryptische Index steigt nach der Injektion von J u. *Kaliumjodid*. (Biochem. Ztschr. 37. 238—48. 28/11. [16/10.] 1911. Heidelberg. Biolog. Abt. d. Inst. f. exper. Krebsforschung.)

RONA.

L. K. Gould und A. J. Carlson, *Weitere Studien über die Beziehung des Pankreas zu den Diastasen des Blutes und der Lymphe*. Es wurde der Diastasegehalt des Bluteserums von Hunden und Schweinen untersucht, deren Pankreas exstirpiert worden oder nach Abbindung der Ductus pancreatici u. des dem Duodenum anliegenden Pankreasgewebes atrophisch geworden war. Auch wurde die Einw. längerer Fastens auf die Konzentration der Serumdiastasen beim Hunde untersucht, und es wurde der Diastasegehalt eines leukocytenreichen Pleuraexsudats, ebenfalls beim Hunde, bestimmt. Die Abbindung der Ductus pancreatici und des dem Duodenum anliegenden Pankreasgewebes bei Hunden hatte eine bedeutende Steigerung des diastatischen Vermögens des Bluteserums zur Folge. Nach Entfernung des atrophischen Pankreas erfolgte eine Abnahme des diastatischen Vermögens des Bluteserums. Die Exstirpation des normalen Pankreas hatte beim Hunde ein rasches Absinken der Konzentration der Diastase im Blute zur Folge, beim Schwein dagegen war eine solche Abnahme erst längere Zeit nach der Operation zu beobachten. — Die leukocytenreichen Exsudate zeigten ein viel geringeres diastatisches Vermögen als das Serum desselben Tieres. Längeres Fasten hatte keinen Einfluß auf den Gehalt des Serums an Diastase. — Die Verss. führen zu dem Schluß, daß weder das Pankreas noch die Leukocyten als wesentlichste Bildungsstätte der Blutdiastasen anzusprechen sind. (Amer. Journ. Physiol. 29. 165—81. 1/12. 1911. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

J. van de Erve, *Über die Rolle der Nieren bei der Regulierung der Konzentration der Serumdiastase*. Es wurde das diastatische Vermögen des Bluteserums von Hunden untersucht, bei welchen man durch Abbindung der Nierenarterien Anurie, oder durch Durchschneidung der Nierennerven oder Verabfolgung großer

Mengen physiologischer NaCl-Lsg. per os Polyurie erzeugt hatte. Die Abbindung der Nierenarterien verursachte keine Veränderung des diastatischen Vermögens des Serums; ebenso unwirksam war die Durchschneidung der Nierenerven. Die Verabfolgung großer Mengen von NaCl-Lsg. hatte eine Verminderung des diastatischen Vermögens des Serums zur Folge; dieselbe scheint aber nicht auf einer gesteigerten Elimination von Diastase durch die Nieren, sondern auf einer wirklichen Verdünnung des Blutes zu beruhen. (Amer. Journ. Physiol. 29. 182—86. 1/12. 1911. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

E. V. Mc Collum, *Die Kreatininausscheidung des Schweins*. Sieben Schweine wurden längere Zeit hindurch (21—36 Tage) auf N-freie Diät gesetzt, u. es wurde während dieser Zeit die tägliche Gesamt-N-Ausscheidung u. die tägliche Kreatininausscheidung bestimmt. Das Verhältnis: ausgeschiedene Gesamt-N-Menge zu Menge des ausgeschiedenen Kreatinin-N näherte sich im Lauf der Versuchstage immer mehr einem konstanten Wert und betrug im Durchschnitt  $100:18,5 = 5,4$ ; es wurden also während der jeweiligen letzten Versuchstage täglich nahezu konstant 18,5% des insgesamt zur Ausscheidung gelangenden Gesamt-N als Kreatinin-N ausgeschieden. (Amer. Journ. Physiol. 29. 210—14. 1/12. 1911. University of Wisconsin.) HENLE.

E. V. Mc Collum, *Die Natur der Restitutionsprozesse beim Eiweißstoffwechsel*. Es wurden Stoffwechselunterss. an Schweinen ausgeführt, und zwar wurden die Tiere zunächst so lange mit N-freier Nahrung gefüttert, bis eine möglichst geringe und annähernd konstante N-Ausscheidung erzielt war, so daß diese so gut wie vollständig auf den Zerfall von Körpersubstanz bezogen werden konnte. Alsdann wurden neben der bisherigen N-freien Nahrung Hafer, Mais, Weizen, Zein, Gelatine und Casein verfüttert, und zwar erhielten die Tiere so viel von diesen Substanzen, daß ihnen ebensoviel N täglich zugeführt wurde, wie sie vorher täglich ausgeschieden hatten. Zein und Gelatine wurden auch in größeren Mengen verfüttert. Stets wurde die täglich ausgeschiedene Gesamt-N- und Kreatininmenge bestimmt. Bei Verfütterung von Hafer und Mais blieb die Menge des täglich ausgeschiedenen N annähernd die gleiche wie vorher bei Aufnahme der N-freien Nahrung; die Proteine des Hafers und des Mais genügten demgemäß zum Wiederaufbau des zerfallenden Körpereißes. Ähnliche Resultate wurden bei Weizenfütterung erhalten. Auch bei Verfütterung von Zein, Gelatine und Casein war die tägliche N-Ausscheidung keine übermäßig hohe; ein Beweis dafür, daß auch diese Substanzen bis zu einem gewissen Grade zur Restitution von zerfallenem Körpereiß allein ausreichen. Bei Verfütterung von Casein als einzigem Eiweißkörper wurde sogar ein Ansatz von Körpereiß beobachtet. — Eine genauere Betrachtung der Versuchsergebnisse ergibt, daß die Restitutionsprozesse im tierischen Organismus von den Wachstumsprozessen prinzipiell verschieden sind. (Amer. Journ. Physiol. 29. 215—37. 1/12. 1911. University of Wisconsin.) HENLE.

J. Morgenroth und L. Halberstaedter, *Über die Heilwirkung von Chininderivaten bei experimenteller Trypanosomeninfektion*. Das Hydrochlorisochinin erwies sich bei Infektion von Mäusen in den größten noch ertragenen Dosen ohne Heilwirkung. Im Gegensatz hierzu kann man mit Dosen von Hydrochininchlorhydrat, die denen des Chinins entsprechen, durch eine bis 3 Injektionen an aufeinanderfolgenden Tagen in fast allen Fällen ein völliges Verschwinden der Trypanosomen aus der Blutbahn erzielen. Es tritt, wie im prophylaktischen Vers., eine entschiedene Überlegenheit des Hydrochinins gegenüber dem Chinin zutage. (Berl. klin. Wchschr. 48. Nr. 34. Berlin. Bakteriolog. Abt. des Pathol. Inst. — Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

**J. Morgenroth und Richard Levy, *Chemotherapie der Pneumokokkeninfektion.*** Vff. haben im Äthylhydrocupreinsulfat eine Verb. gefunden, welcher eine spezifische Wrkg. bei der Pneumokokkeninfektion zukommt. Die Wrkg. auf andere Bakterienarten muß noch untersucht werden, namentlich auf Streptokokken. Auf Schweinerotlaufinfektion war die Verb. ohne Einfluß. (Berl. klin. Wchschr. 48. Nr. 34. Berlin. Bakteriolog. Abt. des Patholog. Inst. der Univ. Sep. von Vff.) PROSKAUER.

**J. Morgenroth und Richard Levy, *Chemotherapie der Pneumokokkeninfektion.*** Die neuen Verss. bestätigen die im vorstehenden Referat angeführten Ergebnisse mit dem Äthylhydrocuprein. Dasselbe ist in seiner Wrkg. dem nächst niedrigen Homologen, dem Hydrochinin, bedeutend überlegen. Dem Chinin kommt eine Schutzwirkung gegenüber der Pneumokokkeninfektion in so geringem Maße und so selten zu, daß sie einem Experimentator, der sich mit einer niedrigen Anzahl von Verss. begnügt hätte, leicht entgangen wäre. Es läßt sich die früher beschriebene, jetzt wieder bestätigte prophylaktische Wrkg. des Äthylhydrocupreins mit unschädlichen Dosen erzielen. — Vff. beschreiben die Heilverss. mit Hydrocuprein, die gute Resultate lieferten. (Berl. klin. Wchschr. 48. Nr. 44. Berlin. Bakteriolog. Abt. des Patholog. Inst. der Univ. — Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

**J. Morgenroth, *Über eine eigentümliche Wirkung der Pyocyanase auf das Diphtherietoxin.*** Entgegen den Angaben von EMMERICH und LÖW fand Vf., daß durch die Einw. der Pyocyanase nicht nur keine Abschwächung des Diphtheriegiftes, sondern eine eigentümliche, nicht unerhebliche Verstärkung seiner Toxizität stattfindet. Die Verss. sprechen dafür, daß in den üblichen Lsgg. des Diphtheriegiftes von vorneherein Modifikationen des Diphtherietoxins vorhanden sind, die man mit den Toxoiden vielleicht auf eine Stufe stellen darf, bei denen aber die Möglichkeit vorhanden ist, unter gewissen Bedingungen in wirksame Toxine überzugehen. Zu diesen Bedingungen würde die Ggw. eines nicht weiter bekannten Bestandteiles der Pyocyanase in der Lsg. gehören. Zur Stütze dieser Annahme führt Vf. Analoga an sowohl beim Cobragift, als auch Dysenteriegift (DOERR), als auch die Verss. von NEUFELD und UNGERMANN. (Charité-Annalen 35. [1911.] Berlin. Bakteriolog. Abt. d. Pathol. Inst.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

**Emanuele A. Fubini und Leopoldina Antonini, *Über die pharmakologische Wirkung des frischen Saftes von Viscum album.*** 2. Teil. Nach den in der 1. Mitteilung (vgl. Giornale della R. Accad. di medicina 17. Heft 4—5) an Warm- und Kaltblütern ausgeführten Verss. besitzt der frische Saft von *Viscum album* eine kräftig paralyisierende Wrkg. sowohl peripherer, als zentraler Natur. In der vorliegenden Arbeit wird an Kaninchen und Hunden eine blutdrucksenkende und atemungsverlangsamende Wrkg., beruhend auf einer Beeinflussung der entsprechenden Zentren, festgestellt. Die Effekte sind am deutlichsten nach intravenöser Applikation. Der Stoffwechsel des Hundes wird nach länger dauernder oraler Verabreichung (1 g pro Tag) nicht modifiziert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 450—55. 15/11. 1911. Turin. Med.-chem. und exper.-pharmakol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**H. Claude und A. Baudouin, *Über die Wirkungen einiger Hypophysenextrakte.*** Am Hund und Kaninchen, namentlich aber am Menschen wurden folgende Extrakte geprüft: 1. Ein Gesamtextrakt, erhalten aus den im Vakuum in der Kälte getrockneten, mit Chlf. entfetteten Gesamtdrüsen durch Extraktion mit physiologischer NaCl-Lsg.; 2. ein in 70%ig. A. l. Extrakt, erhalten aus 1. durch Extraktion mit A.; 3. eine Lsg., erhalten durch Zentrifugieren des in 70%ig. A. unl. Teiles mit physiologischer NaCl-Lsg. Am Hund und Kaninchen bewirkte subcutane Injektion von



0,2 cem 1. keine tödlichen Vergiftungen, hingegen eine Hypertrophie der Ovarien und der Nebennieren. Den Menschen wurden 2—5 cem, entsprechend 0,1 g trockenem Gesamtextrakt und 0,45 g frischer Hypophyse, injiziert. Es wurde die lokale Wrkg., die Wrkg. auf Herz und Zirkulation, auf die glatte Muskulatur (Peristaltik), auf die Diurese, auf die Glucosurie beobachtet. Die Wrkgg. der einzelnen Extrakte zeigten sich in hohem Grade abhängig vom individuellen Zustande der Versuchspersonen. Namentlich der Zustand der Drüsenapparate, und zwar nicht bloß der Hypophyse, ist von Bedeutung. So sind die Blutdruckphänomene beim Basedowkranken, beim Myoxödematösen, bei Acromegalie abweichend von den Effekten beim Normalen. Die alimentäre *Glucosurie* wurde am Menschen und am Kaninchen durch Injektion von *Hypophysenextrakten* wesentlich verstärkt. Am Hund wurde sie nie beobachtet. Auffallend stark war sie bei innersekretorischen Anomalien (PARKINSONsche Krankheit, Acromegalie, Basedow, Ovarieninsuffizienz). (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1513—15. [26/12.\* 1911.]

GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, *Über die Spezifität der Antiseren. Anticobra-, Antithrops- und Anticrotals serum.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 355; C. 1911. II. 1469.) Aus den mit den Giften von Cobra, von Lachesis lanceolatus, Crotalus terrificus, Crotalus adamanteus und deren Antiseren in vivo (intravenöse, subcutane, intramuskuläre Injektion) und in vitro ausgeführten Verss. ergibt sich, daß die Neutralisierung der Gifteffekte (Blutkoagulation, Blutdrucksenkung, Atmungsbeschleunigung) durch die Antiseren im allgemeinen streng artspezifisch erfolgt. Sie vollzieht sich meist nur für die Gifte, die man bei der Herst. des antitoxischen Pferdeserums verwendet hat. Über einige Ausnahmen vgl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1504—7. [26/12.\* 1911.]

GUGGENHEIM.

M. Radais und A. Sartory, *Über die Giftigkeit des Schierling-Eierpilzes (Amanita phalloides Fr.).* (Vgl. S. 88.) Der genannte Pilz behält seine Giftigkeit, auch wenn er einer Temp. über 100° ausgesetzt wird. Die Giftigkeit wird bei dem getrockneten Pilz im Laufe eines Jahres nicht vermindert und besteht sogar noch nach 10jähriger Aufbewahrung. Das Gift wird von dem Pilzgewebe selbst nach dem Kochen mit W. energisch zurückgehalten. Es ist daher ein Fehler, im Publikum die unrichtige Meinung zu verbreiten, daß alle giftigen Pilze durch Behandeln mit sd. W. u. darauffolgendes Waschen mit k. W. unschädlich würden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1527—29. [26/12.\* 1911.]

DÜSTERBEHN.

Nagamichi Shibata, *Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Fettwanderung bei der Phosphorvergiftung mit Berücksichtigung der Herkunft des Fettes im Tierorganismus.* Die Frage der *Fettbildung* aus *Eiweiß* infolge P-Vergiftung wird durch die Unterss. des Vfs. an Fröschen u. Tanzmäusen mittels der einwandfreien Fettbestimmungsmethode nach KAMAGAWA und SUTO dahin entschieden, daß kein Fett aus Eiweiß gebildet wird. Sowohl bei Fröschen wie bei Mäusen fand infolge P-Vergiftung trotz starker Herabsetzung des Gesamtfettes eine beträchtliche Vermehrung des Leberfettes statt. Das Fett, das infolge der P-Vergiftung nach der Leber hin wandert, stammt vom Unterhautdepot ab. Der den Mäusen subcutan injizierte Lebertran, der im Laufe von 5-tägiger Inanition fast gar nicht resorbiert wird, wandert infolge der P-Vergiftung ganz prompt in die Leber. Diese Fettwanderung nach der Leber findet sowohl bei hungernden wie bei normal ernährten Tieren statt. Die öfters ausgesprochene Ansicht von ROSENFELD, daß die P-Fettleber allein ausnahmsweise durch Zufuhr von Glykogenbildnern nicht beseitigt werden soll, trifft nach der Unters. des Vfs. nicht zu, denn es entsteht bei Mäusen infolge der P-Vergiftung überhaupt keine Fettleber, wenn man dieselben sowohl

vor wie nach der Vergiftung mit Brot füttert. Da indes auch in diesen Fällen eine unverkennbare Fettwanderung nach der Leber hin stattfindet, so kann der Vorgang folgendermaßen gedeutet werden: Bei gleichzeitiger Einverleibung von P und Glykogenbildnern wird nicht bloß das präformierte, sondern auch das eingewanderte Fett in der Leber durch die unbekannte Wrkg. des Kohlenhydrats rasch zur Oxydation gebracht. Infolgedessen kommt der merkwürdige Befund zustande, daß hier nicht bloß keine Fettleber entsteht, sondern überhaupt eine abnorm starke Zers. des Gesamtfettes verursacht wird. (Näheres vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. 37. 345—98. 6/12. [4/9.] 1911. Tokio. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Widar Brenner, *Untersuchungen über die Stickstoffernährung von Aspergillus niger und deren Verwertung*. Vorläufige Mitteilung. Von den untersuchten N-Verbb. erwies sich zunächst eine Anzahl als ungeeignet, das N-Bedürfnis des Pilzes zu befriedigen, teils weil sie giftig wirkten, teils weil sie vom Pilze nicht verarbeitet werden konnten. Zur ersten Gruppe gehören außer dem  $\text{NH}_3$ , das  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ -Valerianat und KCN, zur letzteren Gruppe die große Mehrzahl untauglicher Verbb., wie Tetramethylammoniumchlorid, Nitroguanidin, Nitromethan, iso-Amylaminacetat, Pyridinchlorid und Piperidinchlorid. Ordnet man die tauglichen N-Verbb. nach ihrer Verwertbarkeit für *Aspergillus niger*, wobei man einerseits die Größen der Maximalernten und andererseits die Zeit, welche zur Gewinnung der Maximalernte erforderlich ist, berücksichtigt, so kommen zuerst  $\text{NH}_4$ -Lactat, -Tartrat und Asparagin, sowie wegen der sehr kurzen, für die Maximalwerte nötigen Zeit  $\text{NH}_4$ -Succinat und -Oxalat. In zweiter Linie stehen die  $\text{NH}_4$ -Salze der Mineralsäuren, und zwar in der Reihenfolge: Sulfat, Chlorid, Nitrat, Phosphat. Denselben Nahrungswert besitzt auch Carbamid. Dann folgen  $\text{NH}_4$ -Acetat und Formiat und Formamid. Hier schließt sich das Nitrosodimethylaminchlorid an, dann Natrium- und Pyridinnitrat, welche eine mäßige Ernte liefern. Weiter folgen n-Butylaminchlorid, Guanidinnitrat und -chlorid, iso-Butylaminchlorid, iso-Amylaminchlorid, Hydroxylaminsulfat, Benzylaminsulfat, Dicyandiamid und an letzter Stelle Acetonitril. — Die Kulturen zeigten ein Wachsen bis zu einem bestimmten Tag bei vorhandenem Zuckergehalt. In der dann folgenden Degenerationsperiode fand außer der Abnahme der Nahrungsquantitäten eine Abscheidung meist unnützer, aus der N-Quelle stammender Stoffe statt. Hatten diese sauren Charakter, so blieben sie als solche in der Lsg., waren sie dagegen alkal., so wurden sie durch gebildete Oxalsäure neutralisiert. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 479—83. 23/11. [28/8.] 1911. Helsingfors. Botan. Inst. d. Univ.) KEMPE.

G. E. Bitter, *Ammoniak und Nitrate als Stickstoffquelle für Schimmelpilze*. In einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 582; C. 1910. I. 944) hatte Vf. gezeigt, daß einige als Nitratpilze bezeichnete Schimmelpilze sich besser entwickeln, wenn sie mit Ammoniak-N ernährt würden, als bei Ernährung mit Nitrat-N. Im letzteren Falle zeigten die Kulturen alkal. Rk., die man für das Zurückbleiben der Nitratkulturen hätte verantwortlich machen können. Von dem störenden Einfluß der alkal. Rk. kann man sich befreien, wenn man statt  $\text{KNO}_3$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  anwendet. Auch in diesem Falle, wo also die Rk. der Kulturflüssigkeit sauer war, lieferten die Nitratpilze *Mucor racemosus* und *Cladosporium herbarum* auf  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  geringere Ernten als auf Ammoniumphosphat. Als C-Quellen wurden bei diesen Verss. Zucker, Mannit und Glycerin benutzt. Die Ernten auf Mannit fielen auffallend hoch aus. Es ergab sich durch weitere Verss., daß eine ganze Anzahl von

Schimmelpilzen auf Mannit bei geeigneter N-Quelle viel höhere Ernten als auf Zucker liefert. — Alle nitratassimilierenden Pilze vermögen die Nitrate unter geeigneten Bedingungen zu Nitriten zu reduzieren. Um die Nitrite nachweisen zu können, hat man nur dafür zu sorgen, daß die Kulturflüssigkeit neutral oder alkal. bleibt. Man kann das dadurch erreichen, daß man die Nährlsg. von Anfang an mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert, oder dadurch, daß man den Pilz durch passende Auswahl der C- und N-Quellen zwingt, die Kulturflüssigkeit alkal. zu machen, oder dadurch, daß man die Kulturflüssigkeit unter einer gut entwickelten Pilzdecke durch eine andere schwach alkal. ersetzt. Auf diese Weise ließ sich bei folgenden Schimmelpilzen B. von Nitrit aus Nitrat mit dem TROMMSDORFSchen Reagens und mit Metaphenylendiamin nachweisen: *Botrytis cinerea*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger* und *glaucus*, *Macrosporium commune*, *Mucor racemosus* und *spinosus*. Nitratassimilierende Pilze vermögen auch Nitrite als N-Quelle zu benutzen, wie Verss. mit *Cladosporium herbarum*, *Mucor racemosus* und *spinosus* zeigten. Die Nitrite sind also als bei der Nitratassimilation auftretende Zwischenprodd. aufzufassen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 570—77. 23/11. [23/10.] 1911. Nowo-Alexandria. Inst. f. Land- und Forstwirtschaft.)

KEMPE.

Hans Euler und Hjalmar Ohlson, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Wirkung der Phosphatase*. Der wss. Extrakt aus Hefe, die bei Temp. über  $50^\circ$  getrocknet ist, bewirkt enzymatisch die Bindung der Phosphorsäure an ein Kohlenhydrat, das vorher aus den gärungsfähigen Hexosen entsteht. Das dabei wirksame Enzym ist von anderen Bestandteilen der Zymase abtrennbar. Die synthetische Wrkg. des Extraktes wird durch Erwärmen auf Temp. zwischen  $30$  und  $40^\circ$  in hohem Grade verstärkt. Vff. weisen darauf hin, daß die Verstärkung der Enzymwrkg. durch Erwärmung eines enzymhaltigen Extraktes eine Erscheinung ist, die ohne Analogie dasteht. Sie erinnert einerseits an die Reaktivierungen unwirksam gewordener Enzyme durch gekochte Enzymsäfte, andererseits an die B. eines Enzyms aus Zymogen durch Erwärmen. (Biochem. Ztschr. 37. 313—20. 28/11. [23/10.] 1911. Stockholm. Biochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

RONA.

A. Rochaix und G. Colin, *Wirkung der Strahlen der Quarzquecksilberlampe auf die Färbbarkeit säurebeständiger Bacillen*. Rindertuberkeln, *Grasbacillus* II (MOELLER), *Smegmabacillus*, *Milchbacillus* (MOELLER), *Butterbacillus* (RABINOWITSCH), *Bacillus* II (TOBLER) wurden in trockenem und emulgiertem Zustande den Strahlen der Quarz-Hg-Lampe ausgesetzt. Sie verloren unter deren Wrkg. ihre Färbbarkeit nach GRAM, MUCH und ZIEHL. Die MUCHsche Färbung besteht für sämtliche Bakterien am längsten. Die emulgierten Bakterien verlieren bei der Bestrahlung die GRAMSche Färbung rascher als im trockenen Zustande, behalten jedoch die ZIEHlsche länger. Bei andauernder Bestrahlung verlieren sie ihre Säureresistenz. Diese Beobachtungen ergeben einen neuen Beweis für die direkte Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf die Bakterien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1253—56. [11/12.\* 1911].)

GUGGENHEIM.

A. Rochaix und G. Colin, *Färbung des Tuberkelbacillus und Granulationen von Much. Nichtspezifität dieser Granulationen*. Das Negativwerden der GRAMschen und MUCHschen Färbung säurefester Bakterien unter dem Einfluß der Quarz-Hg-Lampe (vgl. vorsteh. Ref.) ist ein allmähliches. Die Färbung bleibt in den MUCHschen Granulationen am längsten bestehen. Die Säureresistenz, indiziert durch die Färbbarkeit nach ZIEHL, ist homogen im Protoplasma verteilt; die Entfärbung erfolgt gleichmäßig an allen Punkten. Elektiv färbbare MUCHsche Granulationen finden sich nicht bloß bei Tuberkelbacillen, sondern auch bei anderen

säurefesten Bacillen (Grasbacillus II, Milchbacillus von MOELLER, Bacillus II TOBLER. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1530—31. [26/12.\* 1911.]) GUGGENH.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Walter Schoeller und Walther Schrauth, *Über die Desinfektionskraft komplexer organischer Quecksilberverbindungen. I. Aromatische Quecksilbercarbonsäuren. II. Mittlg.* (vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 66. 497; C. 1910. II. 1395). Die Oxyquecksilberbenzoesäure eignet sich für eine vergleichende Unters. über die Desinfektionskraft komplexer organ. Hg-Verbb., da hier die Möglichkeit gegeben ist zu prüfen, in welcher Weise der Eintritt neuer Gruppen in das Mol. die Desinfektionskraft verändert. Die vorliegende Unters. soll zeigen, welchen Einfluß die Nebengruppierung im Benzolkern auf die Desinfektionskraft dieser Verb. ausübt. Geprüft wurde vornehmlich der Einfluß, welchen die Halogene (Cl, J), die  $\text{CH}_3$ -, OH-,  $\text{CH}_3\text{O}$ - und  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, sowie der Aminorest und seine basischen oder sauren Substitutionsprodd. beim Eintritt in den Benzolkern hervorrufen. Daran anschließend konnte sodann durch den Vergleich des *Oxyquecksilberphenylglycin-natriums* mit dem Natriumsalz der *Oxyquecksilberphenylglycin-o-carbonsäure* der Wirkungswert der COOH-Gruppe selbst erwiesen werden. Die genannten Substituenten waren stets in die Orthostellung zur COOH-Gruppe eingeführt, so daß die geprüften Monosubstitutionsprodd. des oxyquecksilberbenzoesauren Natriums fast ausnahmslos die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} (1) \cdot \text{COONa} (2) \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH} (3)$ , worin X das eingeführte Radikal bedeutet, besitzen. — Als Testobjekt dienten wieder der *Staphyloc. pyogenes aureus*, zum Teil auch Milzbrandsporen. Die Testobjekte wurden an mit Flußsäure gerauhte Glasperlen möglichst gleicher Größe angeordnet.

Die Resultate waren die folgenden: Die Einführung von Cl und J,  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen in den Benzolkern des oxyquecksilberbenzoesauren Natriums steigert die Desinfektionskraft erheblich; der Eintritt der sauren, salzbildenden Phenol(OH)- und Sulfo( $\text{SO}_3\text{H}$ )-Gruppe in den Benzolkern schwächt sie dagegen. In ähnlicher Weise vermindert auch der Eintritt des Aminorestes in den Kern die baktericide Wrkg. Durch eine Alkylsubstitution in der Aminogruppe wird jedoch entsprechend der Anzahl der eingeführten Alkylgruppen die Desinfektionskraft wieder gesteigert. Eine saure Substitution in der Aminogruppe setzt dagegen die Desinfektionskraft der Oxyquecksilberaminobenzoessäure (Anthraniensäure) weiter erheblich herab. Durch Eliminierung der Kerncarboxylgruppe aus dem Mol. des oxyquecksilberphenylglycin-o-carbonsauren Natriums erfährt die Desinfektionskraft der Verbindung aber wiederum eine Erhöhung. Der Eintritt einer zweiten Oxyquecksilbergruppe in den Benzolkern steigert die Desinfektionskraft.

Es ist nach diesen Resultaten die Möglichkeit gegeben, durch geeignete Kombination der die Desinfektionskraft steigernden Kernsubstituenten organ. Hg-Verbb. darzustellen, welche auch den besten der hier geprüften Stoffe an Wrkg. noch überlegen sein können. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70. 24—34. 15/11. 1911. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

E. Sachse & Co., *Über den Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf die Geschmacks-korrigenzen von Mundwässern.* Zur Prüfung dieser Frage wurden Mischungen von 40 g A. (90 vol.-%ig), 30 g W. und 25 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (12%ig) mit 0,05 g eines äth. Öles versetzt und nach 2 Monaten mit frisch angesetzten Mischungen verglichen. Es ergab sich, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  stark verändernd auf Geraniol, Menthol, Menthylacetat, Pfefferminzöl, Zimtaldehyd, schwächer auf Carvacrol, Eugenol, Geraniumöle tsf,

Nelkenöl tsf und Terpeneol einwirkt. Vollständig unverändert sind Anethol, Bornylacetat, Eucalyptol, Eucalyptusöl tsf, sibir. Fichtennadelöl tsf, Sternanisöl tsf und Thymol geblieben. (Apoth.-Ztg. 27. 19. 6/1.; Pharmaz. Ztg. 57. 34. 13/1.; Seifensieder-Ztg. 39. 51. 17/1. Leipzig. Lab. der Firma E. SACHSE & Co.) ALEFELD.

H. Antony, *Euresol*. Euresol (*Resorcinnmonoacetat*) zeigt günstige Wrkgg. beim krankhaften Ausfallen des Kopfhaares. Es wird eine Reihe kosmetischer Rezepte angegeben. (Seifensieder-Ztg. 39. 5—6. 3/1.) HÖHN.

Utz, *Über Eierfleischteigwaren*. Die Unters. erstreckten sich auf ZIPPERERS Eierfleischteigwaren, welche mit anderen Eierteigwaren in Vergleich gestellt wurden. Die Analyse ergab folgendes Bild:

	W. %	Trocken- substanz %	Asche %	davon NaCl %	Fett %	Stickstoff- substanz %	Lecithin- phosphor- säure %	Künstliche Färbung
ZIPPERERS Eierfleisch- teigwaren . . . . .	6,64	93,36	5,17	0,33	2,61	16,19	0,090	nicht nach- weisbar
Allerbeste Hausmacher- eiernudeln . . . . .	9,09	90,91	0,71	—	3,98	14,88	0,051	
Eierfaden 0 . . . . .	8,81	91,19	0,45	—	3,13	12,58	0,0349	
Eiernudeln 1 . . . . .	9,93	90,07	0,43	—	1,28	11,16	0,0128	

Es werden noch zahlreiche Analysen aus der Literatur angeführt. Der hohe Gehalt an Lecithinphosphorsäure und Stickstoffsubstanz macht die Angabe des Fabrikanten, daß auf 100 kg Mehl 600 Eier und Fleischsaft verarbeitet werden, glaubhaft, auch ist der geforderte Preis von 0,94 Mark pro Pfund ein angemessener. (Pharm. Zentralhalle 53. 35—36. 11/1. München. Chem. Abt. der hygien.-chem. Unters.-Stelle.) GRIMME.

G. L. Voerman und C. Bakker, *Untersuchung einiger Proben echten Honigs*. Angaben über Erntezeit, Herkunft, hauptsächlichste Stammpflanze u. Gewinnungsweise, sowie die chemische Zus. von 37 inländischen (holländischen) und 8 ausländischen echten Honigen. Die Polarisation war bei allen Proben sowohl vor als auch nach der Inversion linksdrehend; sie schwankte gewöhnlich von  $-1,5^{\circ}$  bis  $-4^{\circ}$  vor der Inversion; bei 2 Proben betrug sie  $-6,27^{\circ}$ , bzw.  $-7,03^{\circ}$ ; beide Proben waren nach einem Jahre noch dünnflüssig u. nicht im mindesten krystallisiert. Bei 1 Probe ist sie im Gegenteil sehr niedrig, nämlich  $-0,31^{\circ}$  vor und  $-0,80^{\circ}$  nach der Inversion. Der Aschengehalt schwankte von 0,1—0,55%, häufig war die Asche Mn-haltig. Die Rk. nach FIEHE war stets negativ. Die Tanninfallung nach LUND schwankte zwischen 1 und fast 25 ccm, die Fällung mit Phosphorwolframsäure, die sich schneller und besser als erstere absetzt, schwankte zwischen 0,5 u. 11 ccm. Die Rk. auf Stärkesirup nach FIEHE war in der Regel negativ; bei positivem Ausfall dieser Rk. darf eine Bestätigung durch die Polarisation oder auf andere Weise nicht unterbleiben (vgl. VAN GIERBERGEN u. VOERMAN, Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 369; C. 1910. II. 1629). (Chemisch Weekblad 8. 784—90. 21/10. [Sept.]; Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 461—67. 30/12. 1911. Leiden. Reichsanst. zur Unters. von Handelswaren.) RÜHLE.

K. Feist und A. Bertges, *Untersuchung der Zusammensetzung von Herkulespeisewürze*. Die Unters., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, ergab,

daß Herkulespeisewürze entsprechend der Deklaration eine stark kochsalzhaltige Lsg. von Hefeextrakt ist, dem wegen Mangel an Eiweißverb. kein Nährwert, wegen des nicht unbeträchtlichen Gehaltes an Xanthinverb. jedoch ein gewisser Nutzwert zuzusprechen ist. (Apoth.-Ztg. 27. 7—8. 3/1. Gießen. Pharm.-chem. Abteil. des chem. Univ.-Lab.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

**Simi Schwarz**, *Die Einwirkung eines kieseläurehaltigen Mineralwassers, der Glashäger Mineralquelle, auf die Zahl der Leukocyten im menschlichen Blute*. Dreissig an den verschiedensten Krankheiten leidende Patienten erhielten je 3 Tage hindurch größere Mengen Glashäger Mineralwassers; während dieser Zeit sowohl wie an den vorhergehenden u. nachfolgenden Tagen wurde täglich viermal die Menge der im Blut der Patienten enthaltenen weißen Blutkörperchen ermittelt. In den meisten Fällen war unter Einw. des Mineralwassers eine deutliche Steigerung der Zahl der Leukocyten nachzuweisen, eine Erscheinung, welche der in dem Mineralwasser enthaltenen Kieselsäure zuzuschreiben ist. (Sitzungsber. u. Abhdlgn. d. naturf. Ges. zu Rostock 1911. 45 Seiten. Rostock. Mediz. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) HENLE.

**E. Chauvelot**, *Sehr große Gallensteine*. Vf. berichtet über einen auf dem Darmweg ausgestoßenen *Cholesteringallenstein* von  $5\frac{1}{2}$  cm Durchmesser und 21,5 g Gewicht. Da die Elimination des Gallensteins keine Peritonitis zur Folge hatte, bleibt die Art der Passage durch den engen Gallenkanal rätselhaft. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 558—59. 16/12. 1911.) GUGGENHEIM.

**L. Launoy und C. Levaditi**, *Neue Untersuchungen über die Quecksilbertherapie der experimentellen Kaninchensyphilis*. In Verfolgung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 304; C. 1911. II. 1055) beobachteten spirillociden Wrkg. des Phenylmethyldithiocarbonats wurden weitere Hg-Verbb. untersucht, die nach ihrer Stabilität in 5 Klassen gereiht werden. 1. Hg-Salze, fällbar durch NaOH. Beispiel:  $\text{HgCl}_2$ . 2. Halorganometallische Verbb., beständig gegenüber NaOH, fällbar durch h.  $\text{Na}_2\text{S}$ . Beispiele: *Hg-Salicylat* und *Quecksilberphenoxypropandiolhydroxyd*,  $\text{OH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{O}$  (= Salz Nr. 22). 3. Organometallische Verbb., beständig gegen NaOH und  $\text{Na}_2\text{S}$ . Beispiel:  $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COONa})_2\text{Hg}$  und  $(\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COONa})_2\text{Hg}$ . 4. Ein komplexes Sulfid, nicht fällbar durch NaOH, beim Erwärmen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  kolloidales  $\text{HgS}$  bildend. Beispiel: *Phenylmethyldithiocarbonat*. 5. Ein gemischtes Sulfid von einer Beständigkeit zwischen 3 und 4, das *Phenylmethylaminodithiocarbonat des Quecksilberpropandiols* (Substanz Nr. 57),  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{COONa})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CS}\cdot\text{SHg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . 1. u. 2. besitzen selbst in starken Dosen keine merkliche spirillocide Wrkg. am experimentellen Schanker des Kaninchens. Von 3. ist das Aminoderivat völlig wirkungslos. Das Nitroderivat ist in starken u. wiederholten subcutanen Dosen merklich wirksam; es ist auch toxischer als das Amin.

Den besten therapeutischen Effekt beobachtet man bei 4. In günstigen Fällen bewirkt eine einzige Injektion Heilung. Durch Kochen wird die Wirksamkeit zerstört. In einem Falle wurde ein Tier nach Injektion von 0,0023 g Hg in Form von 4. spirochaetenfrei. An den Spirillen des Rekurrensfiebers ist das Präparat bis jetzt wirkungslos geblieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1520—22. [26/12.\* 1911.]) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Ristin* ist der geschützte Name für den Monobenzoessäureester des Äthylenglykols, ein von Z. NEUBERGER empfohlenes wirksames, farb- u. geruchloses Antiscabiosum. — *Scharlachserum Marpmann*, aus dem Blutserum immunisierter Tiere hergestellt, wird neuerdings auch in Form von Tabletten in den Handel gebracht. — *Erepton* ist ein nach den Angaben ABDERHALDENS hergestelltes Nährpräparat, welches aus vollständig bis zu den Aminosäuren abgebautem Fleisch besteht. Man läßt auf fett- und sehnenfreies Fleisch der Reihe nach Pepsinsalzsäure, Trypsin und Erepsin einwirken u. bringt das Endprod. in geeigneter Weise zur Trockne. Bräunliches, hygroskopisches, in W. ll. Pulver, welches einen an Fleischextrakt erinnernden Geruch und Geschmack besitzt und pro 100 g ca. 12 g N ohne Biuretrk. enthält. — *Metaferrin* ist eine Eiseneiweißverb. mit 10% Fe und 10% Phosphorsäure. *Arsenmetaferrin* enthält außerdem 0,1% As, *Jodmetaferrin* 7,5% organisch gebundenes Jod, 7,5% Fe und 8% Phosphorsäure. Eine aus Metaferrin hergestellte, wohlschmeckende Lsg., die ca. 0,4% Fe und 0,4% Phosphorsäure enthält, wird *Metaferrose* genannt. — *Extradigin* enthält die gesamten wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter: 1 g Extradigin entspricht 1 g Blätter.

*Hepinsauerstoffbad* heißt ein neues Sauerstoffbad, in welchem der O aus zugesetztem  $H_2O_2$  durch Hepin, einer von den Bering-Werken, Marburg, hergestellten Leberkatalase, frei gemacht wird. — *Melicedinstroschein*, ein neues Mittel gegen Diabetes melitus, ist eine Anlagerung der Citrate des Sr und Na an Glycerin. — *Orthonal* ist eine Kombination einer 0,5%ig. Cocainlsg. mit einer 0,75%ig. Alypinlsg., der 6% einer Adrenalinlsg. 1:10,000 zugesetzt ist. — *Pituglandol*, ein Konkurrenzprod. des Pituitrins, ist ein aus dem Infundibularteil von Hypophysen gewonnenes Extrakt. 1 ccm entspricht 0,1 g frischer Substanz. — *Insipin* ist das Sulfat des Chinindiglykolsäureesters,  $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ , weißes, geschmackloses Krystallpulver, unl. in k. W. und k. A., swl. in h. W. und h. A., enthält 72,2% Chinin. Die mit Hilfe von etwas  $H_2SO_4$  bereitete wss. Lsg. fluoresciert blau. Wird durch Alkalien leichter gespalten, als die bisher bekannten ähnlichen Chininderivate. — *Imidoroche* heißt eine 1%ig. Lsg. des  $\beta$ -Imidazolyläthylamins, welches ähnlich wie Adrenalin wirkt.

*Embarin*, ein neues Antisyphilitikum, ist eine 6,6%ig. Lsg. von mercurisalicylsulfosaurem Na u. enthält außerdem 0,5% Akoin. 1 ccm Embarin enthält 0,03 g Hg in maskierter Form. — *Prohämmin* ist ein neues, trockenes Blutpräparat, in welchem die gesamten Eiweißkörper des Blutes, einschließlich des organisch gebundenen Fe und  $P_2O_5$ , enthalten sind. — *Chinarsil*, ein neues Mittel gegen Maul- und Klauenseuche, ist eine Kombination von Chinin. hydrochlor. u. Natr. arsanic., die 33% Chinin u. 67% Aminophenylarsinsäure enthält. — *Azodermin Agfa* heißt die Acetylverb. des Aminoazotoluols, gelblichrotes in Ä. und A. l. Pulver, welches als ungiftiger Ersatz für die seither in der Wundbehandlung verwendeten Azofarbstoffe dienen soll. (Pharmaz. Ztg. 56. 868. 28/10. 922—23. 15/11. 940. 22/11. 962. 29/11. 970—71. 2/12. 984. 6/12. 992. 9/12. 1003. 13/12. 1020. 20/12. 1046. 30/12. 1911.)

DÜSTERBEHN.

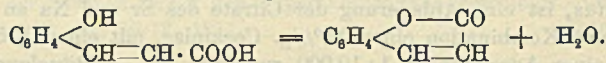
**M. Vogtherr**, *Dampf-Medizinal-Lebertran*, Marke „Loroco“. Die Unters. ergab, daß der fragliche Tran nicht reiner Lebertran ist, sondern ein nicht trockenendes Öl enthält. (Pharmaz. Ztg. 56. 1038—39. 27/12. 1911. Berlin.) DÜSTERBEHN.

**James Burmann**, *Über den Gehalt einiger Arzneipflanzen an wirksamen Substanzen im Jahre 1911*. In Verfolg seiner regelmäßigen Unters. über die jährlichen

Gehaltsschwankungen einiger Arzneipflanzen an wirksamen Substanzen teilt Vf. die Daten für das verflossene Jahr mit. Es ergaben sich im Mittel: Für *Aconitum Napellus* (in der Blüte gesammelt in einer Höhe von 1500—1700 m) 0,094%, für *Atropa Belladonna* (in der Blüte) 0,099%, für *Colechicum autumnale* (Samen im Juni-Juli gesammelt) 0,200%, für *Digitalis ambigua* (1200—2000 m hoch, in der Blüte gesammelt) 0,148% und für *Digitalis purpurea* (in der Blüte gesammelt) 0,070%. Die Mittelzahlen für die letzten 5 Jahre sind in einer graphischen Tabelle beigegeben. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 2—4. 6/1. Aigle.) GRIMME.

J. W. Plenderleith, *Krystallinische Abscheidungen in Sennainfusion*. Vf. beobachtete in Sennainfusion die mit Chlf. + A. haltbar gemacht waren, nach einiger Zeit krystallinische Abscheidungen, die durch die Analyse als Ca-Tartrat identifiziert wurden. Der Befund bestätigt die Angaben CASSELMANN'S (GMELIN'S „Chemistry“, X. 287) über das Vorkommen von Ca-Tartrat in Sennablättern. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 884—85. 30/12. 1911.) GRIMME.

J. Tait, *Mitteilung über Zimtwasser*. In einem 2 Jahre alten Zimtwasser, welches von Bakterienkolonien durchsetzt war, beobachtete Vf. einen krystallinischen Bodensatz (durchscheinende Krystallblättchen, F. 135°). Das W. reagierte sauer, roch beim Erwärmen nach Benzol, nach dem Wiedererkalten nach Cumarin. Die Krystalle wurden als Zimtsäure identifiziert, welche durch die Lebensfunktionen der Bakterien (eine Mucorart) aus dem Zimtaldehyd gebildet waren. Der Geruch nach Cumarin erklärt sich daraus, daß in der sauren Lsg. die Säure unter Wasserabspaltung in Cumarin teilweise übergeführt wird:



(Pharmaceutical Journ. [4] 33. 886—87. 30/12. 1911.)

GRIMME.

## Agrikulturrechemie.

A. Einecke, *Über die Wirkung steigender Mineralstoffdüngungen ohne und mit Beigabe von Stallmist*. (Nach Versuchen von O. Lemmermann, A. Einecke, H. Dammann u. P. Liebau.) Die Verss. sollten die Frage beantworten, welche Bedeutung eine Stallmistdüngung für Ertragsteigerung der Ernten im Vergleich zu reiner Minereraldüngung besitzt. Sie wurden so ausgeführt, daß die Parzellen, welche im ersten Jahre mit Futterrüben bestellt wurden, teils ungedüngt blieben, teils verschieden starke Minereraldüngungen mit u. ohne Stallmistdüngung erhielten. Um die Nachwirkung der Düngung festzustellen, wurde im 2. Jahr Hafer, im 3. Winterweizen angebaut. Entsprechend den steigenden Düngergaben stiegen auch die Erträge, so daß die höchste Minereraldüngung mit Stallmist auch den höchsten Rübenertrag lieferte. Doch stand der Ertrag bei höchster Minereraldüngung allein nur wenig hinter diesem Höchstertrag zurück. Die durch Minereraldüngung + Stallmist bewirkten Mehrerträge gegenüber reiner Minereraldüngung standen in keinem Verhältnis zu der durch den Stallmist bewirkten Mehrzufuhr von Pflanzennährstoffen. Die Stallmistdüngung hat scheinbar die Ausnutzung der Mineralstoffdüngung ungünstig beeinflußt, wahrscheinlich weil das Verhältnis des N und Kaliphosphats in den Düngungen durch die Beigabe von Stallmist ein engeres wurde. Die Nachwirkung der Düngung war im Verhältnis zur Menge der zugeführten Pflanzennährstoffe nur gering. (Landw. Jahrb. 41. 373—87. 9/12. 1911. Berlin. Inst. für Versuchswesen und Bakteriologie an der Landw. Hochschule.)

KEMPE.



**Henry Prentiss Armsby**, *Der Nährwert des Nichteiweißes von Futterstoffen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der bisherigen Unterss. über die Verwertung der nichteiweißartigen N-Verbb. durch den tierischen Organismus u. eine eingehende Besprechung der von den einzelnen Forschern erhaltenen Resultate. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Animal Industry. Bulletin 139. 49 Seiten. 14/8. [8/5.] 1911. Inst. of Animal Nutrition of The Pennsylvania State College.) KEMPE.

**Gustav Fingerling**, *Die Verwertung der in den Futtermitteln enthaltenen Phosphorverbindungen durch Wiederkäuer*. Vorläufige Mitteilung. Nach den Verss. von J. LEHMANN u. WEISKE werden die in den Futtermitteln enthaltenen organischen P-Verbb. nur in auffallend geringem Maße vom Wiederkäuer verwertet. Diese Verhältnisse suchte Vf. durch systematisch angelegte Fütterungsversuche aufzuklären. Er fand zunächst, daß tatsächlich die P-Verbb. des Heus oder Grummets nur zu 50—60% vom Wiederkäuer verwertet werden. Es lag nahe, diese schlechte Verwertung durch eine verschiedene Verwertbarkeit der einzelnen Bindungsformen des P in den Futtermitteln zu erklären. Fütterungsversuche mit Lämmern und Milchziegen jedoch, bei denen die einzelnen P-Verbb. in isolierter Form dem phosphorsäurearmen Futter beigelegt wurden, ergaben, daß erhebliche Unterschiede in der Verwertung der einzelnen P-Verbb. nicht auftreten. Es wurde die Verwertbarkeit von Phytin, Lecithin, Nuclein, nucleinsaurem Na und Dinatriumphosphat nacheinander geprüft. Es zeigte sich weiter, daß die P-Verbb. in Kraftfuttermitteln u. Körnern viel besser, zu ca. 90%, ausgenutzt werden als die in Rauhfuttermitteln. Es hängt die Verwertung der P-Verbb. also nicht von der Form ab, in der sie in den Futterstoffen enthalten sind, sondern von dem Gehalt der Futtermittel an einhüllenden und inkrustierenden Bestandteilen, überhaupt von den mehr oder weniger großen Hindernissen, die sich der Auflösung der P-Verbb. durch die Verdauungssäfte entgegenstellen. Damit stimmt auch überein, daß die P-Verbb. von frischem Gras in den Verss. des Vf. viel besser, zu 91%, verwertet wurden, als die des daraus bereitetes Heus, welches nur eine Verwertung von 53,4% zeigte. (Biochem. Ztschr. 37. 266—71. 28/11. [20/10.] 1911. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat. Nach einem in der Abteil. für Agrikulturchemie u. landw. Versuchswesen der 83. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Karlsruhe gehaltenen Vortrage.) KEMPE.

**G. Fingerling und A. Hecking**, *Zur Frage der quantitativen Trennung der organischen Phosphorverbindungen von den Phosphaten in Futtermitteln*. Zur Feststellung der Verwertung der verschiedenen P-Verbb. durch den tierischen Organismus (cf. vorst. Ref.) benötigten die Vff. einer Methode, die die Trennung der organischen P-haltigen Stoffe von den anorganischen erlaubte. Sie prüften die von STUTZER (Biochem. Ztschr. 7. 471; C. 1908. I. 1190) angegebene Methode. Es zeigte sich, daß diese Methode brauchbar ist für die Trennung der anorganischen Phosphorsäure von Lecithin, Casein, Nuclein und nucleinsaurem Na, daß sie aber versagt, sobald Phytin zugegen ist. (Biochem. Ztschr. 37. 452—56. 6/12. [1/11.] 1911. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

**A. Vivier**, *Einfluß der Fütterung mit Rübenblättern auf die Produktion und Zusammensetzung der Milch*. Bericht über vergleichende Fütterungsverss. mit Maiskraut und Rübenblättern ausgeführt mit 2 Kühen. Die Rübenblattfütterung zeigte in bezug auf die Fettproduktion eine ziemliche Überlegenheit gegenüber dem Maiskraute. Die Analyse der ermolkenen Milch ergab im Mittel folgende Werte:

	Maiskrautfütterung	Rübenblätterfütterung
D. <sup>15</sup> . . . . .	1,0319	1,0316
Fett pro Liter . . . . .	56,0	60,2
Milchzucker pro Liter . . . . .	49,1	47,3
Casein " " . . . . .	39,9	35,1
Asche " " . . . . .	7,6	7,8
Bei 95° getrocknet. Extrakt pro Liter	148,7	150,8
Fettfreies Extrakt pro Liter . . . . .	92,7	92,9

Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 4. 638—41. Dezember 1911. Landwirtschaft. Versuchsstation f. d. Bezirk Seine u. Marne.) GRIMME.

### Mineralogische und geologische Chemie.

**Lahache, Fossile Kieselerde. Die Kieselgur von Algier.** Nach einer allgemeinen Beschreibung der Kieselgur, ihrer Entstehung, ihrer Verunreinigungen etc. werden die Hauptfundorte aufgezählt, alsdann wird auf die Lagerstätten in Algier eingegangen. Die systematische Durchforschung hat ergeben, daß die Kieselgur hier in den ruhigen Flachseen entstanden ist, welche einst (im Altalluvium) sehr zahlreich waren u. unter sich im Zusammenhang standen, jetzt aber zumeist ausgetrocknet sind oder nur vorübergehend in der Regenzeit existieren. Die D.-Best. des weißen, feinsten, mehrlartigen Staubes stößt auf Schwierigkeiten. Hält die M. zusammen, so schneidet Vf. aus ihr einen Würfel oder Zylinder, umgibt denselben mit einem Kollodiumhäutchen und macht dadurch eine für die Praxis hinreichend genaue D.-Best. möglich. Ist die M. dagegen pulverförmig, so erhält Vf. für die D. einen Näherungswert, indem er eine gewogene Menge in einen kleinen Maßzylinder bringt und denselben so lange leicht auf den Holztisch stößt, bis sich die M. nicht mehr setzt und also das Volumen ablesbar ist. Die so ermittelte D. schwankte bei zusammenhaltenden Stücken zwischen 0,38 und 0,42, bei Staubmehl zwischen 0,42 und 0,44. Die chemische Analyse lieferte die unten angegebenen Werte, und zwar bezieht sich 1. und 2. auf Proben aus Oran, 3. auf Material von Saint-Denis du Sig., 4. von Charchell. Die Chlorüre sind als NaCl, die Erdcarbonate als CaCO<sub>3</sub>, die Erdsulfate als MgSO<sub>4</sub> berechnet, als Verunreinigungen gelten (Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, organische Substanz etc. Bezüglich der angeführten Diatomeenarten muß auf das Original verwiesen werden. Der ursprüngliche Zusammenhang aller an der Entstehung der nordafrikanischen Kieselgur beteiligten Gewässer brachte es mit sich, daß das entstandene Prod. sehr formenarm ist.

	H <sub>2</sub> O (bei 100°)	Hydratische Kieselsäure	NaCl	CaCO <sub>3</sub>	MgSiO <sub>4</sub>	Ver- unreinigungen
1.	5,70	72,60	0,30	14,80	2,20	4,20
2.	5,70	74,10	0,90	13,60	2,40	4,10
3.	6,20	78,50	0,20	4,80	1,80	8,50
4.	6,10	80,40	0,20	4,40	1,60	8,10.

(Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 357--63. 3/12. 1911.) ETZOLD.

**Otto A. Welter, Ein Beitrag zur Geologie des Nephrits in den Alpen und im Frankenwalde.** Durch KALKOWSKYS (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 58. 307; C. 1908. II. 307; Abh. naturw. Ges. Isis, Dresden. 1906, Heft 1) u. STEINMANN'S (Sitzungsber. d. niederrh. Ges. f. Nat.- u. Heilk. 1908. 13/j.; C. 1909. II. 469) Arbeiten

angeregt, suchte und fand Vf. in den Alpen und im Frankenwald den Nephrit auf Grund des gesetzmäßigen Verbandes von Gabbro, Serpentin und Nephrit. Der letztere ist als solcher nicht immer leicht erkennbar, da er außen häufig stark verwittert, weißlich, mürbe, mit dem Messer schneidbar ist und erst im Innern großer Blöcke die Härte 6,5 aufweist. Das V. bei Salux hatte nach MATHEI die Zus. 1, das im Val da Fallar bei Mühlen (Oberhalbstein) nach MAU die Zus. 2 und ist mineralogisch den Bodenseeartefakten recht ähnlich. Der Nephrit von Schwarzenbach a. d. Saale im Frankenwald wies die Zus. 3 auf. Was die Entstehung anlangt, so findet Vf. in STEINMANNs Oedemetamorphose deren wahrscheinlichste Erklärung. Bis jetzt hat sich im Harz, im Unterengadin, im Oberhalbstein u. im Frankenwald Nephrit in engem Verbande mit Gabbro und Serpentin gefunden, sich aber nicht eingestellt, wo Gabbro fehlte und Serpentin allein vorhanden war.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O (gebund.)	H <sub>2</sub> O (hygrosk.)
1.	57,1	2,3	4,0	—	13,4	21,2		1,9
2.	56,1	6,4	2,1	—	13,7	20,2		2,4
3.	55,41	2,79	—	3,32	11,75	22,41	3,80	0,11.

(N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 86—106. 16/12. 1911. Bonn.)

ETZOLD.

**O. Mügge**, *Über metamorphische Prozesse in krystallinischen Schieferen*. Die Gesetze, nach denen die Herausbildung der krystallinen Schiefer aus ihren Ursprungsmaterialien erfolgt, sind noch recht wenig bekannt, die größte Ähnlichkeit unter allen geologischen Prozessen besteht bei der exomorphen Kontaktmetamorphose. Weitgehende Stoffwanderungen erfolgen bei der B. der krystallinen Schiefer nicht, eine eigentliche krystalloblastische Reihe kann nicht aufgestellt werden. Zur Stütze des sogenannten Volumgesetzes verdienen nur BECKES die im Ausgangsmaterial und metamorphen Gestein wirklich vorhandenen Komponenten enthaltenden Gleichungen Berücksichtigung. Die Folgerungen aus dem RIECKEsehen Prinzip stimmen im allgemeinen mit den Beobachtungen überein, erklären aber viele Eigentümlichkeiten nicht, so wird die kristallographische Orientierung zum Druckmaximum nicht bestimmt, ist aber keineswegs unabhängig von der Schieferungsebene und läßt sich durch die mechanische Einstellung der anisometrischen Gemengteile zur Pressungsrichtung, wie auch (nach RIECKE) durch die F.-Erniedrigung (oder Löslichkeitserhöhung) bei einseitigem Druck erklären. Schließlich wird noch eine Anzahl Eigentümlichkeiten der krystallinen Schiefer (Implikationsstruktur, Palimpseststruktur, Strukturzentren, Knoten u. Flecken) nach ihrer Bildungsmöglichkeit erörtert u. Unterschiede zwischen krystallinen Schieferen und kontaktmetamorphen Gesteinen (Natur der Porphyroblasten) hervorgehoben. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 98—117. [11/11. 1911].) ETZOLD.

**K. Völzing**, *Der Traß des Brohltales*. Anerkannt ist, daß der Traß den weißen Bimssteintuffen gleichzusetzen ist, Meinungsverschiedenheiten bestehen aber über die Ursprungsstelle und die Bildungsweise, bezüglich deren Vf. an vom Laacher See als Krater herabbrausende Eruptionswolken (nuées ardentes der Montagne Pelée) denkt. Die den Traß bildenden Bimssteine (Analyse 2) enthalten Feldspat (D. 2,57, nach Analyse 1 Natronorthoklas und Anorthoklas), Hornblende, gemeinen Augit, Ägirinaugit, Apatit, Titanit, Biotit, Hauyn, bezw. Nosean, Magnetit. Die den technischen Wert bedingenden Bestandteile (wasserhaltige Kieselsäure u. neugebildete, wasserhaltige, als solche aber mikroskopisch nicht erkennbare Silicate) hat der Traß aus dem Gesteinsglas durch beständige Durchfeuchtung mit CO<sub>2</sub>-haltigem W. er-

langt. Am wertvollsten ist der feste blaue Traß (Analyse 3), die obersten lockeren Massen (Bergtraß, wilder Traß oder Asche) sind technisch kaum brauchbar.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	64,96	—	17,82	0,98	—	1,69	0,54	8,05	5,42	0,41	99,87
2.	55,50	0,21	19,81	2,47	1,22	1,13	0,95	5,72	8,51	3,99	99,92 <sup>1)</sup>
3.	51,53	0,76	17,36	5,43	Sp.	2,20	2,82	4,22	4,28	10,84 <sup>2)</sup>	99,39

<sup>1)</sup> Inkl. 0,41 Glühverlust. — <sup>2)</sup> 3,26 unter, 7,58 über 108°.

(Jahrb. d. preuß. geol. Landesanstalt 28. 1—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 228—30. 16/12. 1911. Ref. BRAUNS.) ETZOLD.

Ch. Bouvelot, *Die Trinkwässer der Städte Pondichéry und Chandernagor*. Vf. teilt die Ergebnisse der chemischen und bakteriologischen Analysen des W. aus dem alten Brunnen von Montrepaléom, aus dem Montbrunbrunnen u. dem Hoogly, einem der Arme des Ganges, mit. Das erstere und letztere W. ist schwer verunreinigt und sehr gesundheitsgefährlich. Das W. des Brunnens von Montbrun ist als Trinkwasser verwendbar. Beide Städte haben inzwischen gutes Trinkwasser erhalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 345—50.) DÜSTERBEHN.

John Satterly, *Eine Untersuchung über den Gehalt der Luft verschiedener Böden an Radiumemanation*. (Vgl. die folgenden Referate, sowie Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 540; C. 1910. II. 1723.) Der Vf. fand, daß die an verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen dem Boden in der Gegend von Cambridge entnommene Luft einen Gehalt an Radium- (und Thorium-) emanation aufweist. Der Radiumgehalt des in Betracht kommenden Bodens ist von verschiedenen Beobachtern im Durchschnitt pro g zu ca.  $1,4 \times 10^{-12}$  g gefunden worden. Wie der Vf. zeigen konnte, ist nur ca.  $\frac{1}{7}$  dieses Betrages erforderlich, um die Emanation zu liefern, die man durch Ansaugen dem Boden entziehen kann. Der Rest der Emanation wird offenbar okkludiert und zerfällt an der Entstehungsstelle. Mit zunehmender Tiefe wurden steigende Emanationsbeträge festgestellt. Die Resultate variierten je nach der Witterung, doch konnten allgemein gültige Beziehungen zwischen Emanationsgehalt der Bodenluft und Wetterfaktoren nicht aufgefunden werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 336—55. 1/12. [26/7.\*] 1911. St. JOHN'S Coll.) BUGGE.

John Satterly, *Die Radioaktivität des Sumpfgases*. (Vgl. vorstehendes und folgendes Ref.) Das aus Sümpfen etc. in der Umgebung von Cambridge sich entwickelnde Sumpfgas ist infolge eines Gehaltes an Radiumemanation radioaktiv. Im Durchschnitt ist der Emanationsgehalt pro Liter Gas gleich der Menge, die sich mit  $1,57 \times 10^{-9}$  g Ra im Gleichgewicht befinden würde ( $= 3 \times 10^{-10}$  Curie). Dies ist ungefähr derselbe Wert, wie er für den Emanationsgehalt der Bodenluft in 3—5 Fuß Tiefe erhalten wurde. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 356—59. 1/12. [21/8.\*] 1911. St. JOHN'S Coll.) BUGGE.

John Satterly, *Über den Radiumgehalt verschiedener frischer Wässer, Seewässer und anderer Substanzen*. (Vgl. vorst. Referate, sowie Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 540; C. 1910. II. 1723.) Die Unters. von frischem Cambridger Leitungswasser ergab bezüglich seines Emanationsgehaltes dieselben Resultate wie früher. Das W. enthält, ebenso wie andere Wässer aus der Gegend von Cambridge, relativ viel Radiumemanation gel., und zwar bedeutend mehr, als man nach der tatsächlich im W. gel. Radiummenge erwarten müßte. Quellwässer enthalten mehr Emanation als Flußwasser, obwohl beide gleichviel Ra gel. enthalten. — Drei

Proben von Seewasser wiesen einen Radiumgehalt von ca.  $1,0 \times 10^{-12}$  g pro Liter auf. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von EVE ( $0,9 \times 10^{-12}$ ), weicht aber ab von den Angaben JOLYS ( $16 \times 10^{-12}$ ). Lsgg. von Salzsäure, Zucker etc. waren infolge der Aktivität des W. ebenfalls radioaktiv. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 360—64. 1/12. [29/8.\*] 1911. St. JOHN'S Coll.)  
BUGGE.

E. Czakó, *Die Naturgase Siebenbürgens und die Erdgasquelle von Kissármás*. Unter Mitbenutzung des Berichtes über die Resultate der bisher zur Erforschung der Erdgasvorkommen des Siebenbürger Beckens vorgenommenen Unterss. I. Teil, herausgegeben vom Kgl. Ungarischen Finanzministerium, Budapest 1911. Deutsche Übersetzung durch die Universitätsbuchhandlung F. KILIAN'S Nachf. Budapest IV. wird eine kurze, zusammenfassende Schilderung der ungarischen Erdgasfrage gegeben. Es handelt sich hierbei um ein Gas, das bei Gelegenheit von Salzschürfungen zum ersten Male am 26. November 1908 in Kissármás bereits 22 m unter der Erde, dann aber auch an zahlreichen anderen Orten erbohrt wurde und zu 99% aus Methan besteht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1250—54. 23/12. 1911. Karlsruhe.)  
LEIMBACH.

## Analytische Chemie.

A. Gutbier, *Analytische Chemie der Metalloide*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 53—54. 13/1. 66—68. 18/1. 94—96. 25/1.) BLOCH.

Raphael E. Liesegang, *Die Moellgaardsche vitale Fixation* besteht darin, daß das lebensfrische Gewebe in eine  $-40^\circ$  kalte Fl. getaucht und bei  $-20^\circ$  geschnitten wird (MOELLGAARD, Anatomische Beihefte Nr. 131). Die mit dieser Methode erhaltenen Strukturen in Ganglienzellen stellen aber Artefakte dar, da man entsprechende Gebilde auch durch Gefrieren von Gelatinegallerte erhalten kann. (Anatomischer Anzeiger 39. 487—89. Frankfurt a. M. Neurolog. Inst. Sep. v Vf.)  
KEMPE.

F. v. Oefele, *Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Folin-Oefele*. Das Verf. bezweckt das Abtreiben des  $\text{NH}_3$  nach der Zers. ohne Anwendung von Wärme. Sieben Waschflaschen sind hintereinander geschaltet und die letzte mit einer Wasserluftpumpe verbunden. Die erste Flasche enthält verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um  $\text{NH}_3$  der Laboratoriumsluft zu binden, 2, 4 und 6 enthalten je einen verd. und mit Alkali im Überschuß versetzten KJELDAHLSchen Aufschluß, 3, 5 und 7 enthalten genau eingestellte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um das aus 2, 4 und 6 abgesogene  $\text{NH}_3$  zu binden. Durch Öffnen der Luftpumpe geht ein konstanter Luftstrom durch den App., wodurch aller  $\text{NH}_3$  übergetrieben wird. — *Zum feuersicheren Übertreiben von Flüssigkeiten* hat Vf. einen praktischen App. konstruiert. Ein Stehkolben mit weitem Halse ist mit 2 Tuben versehen zum Durchleiten von w. W. In den weiten Hals ist zentral ein zylindrisches Gefäß montiert, welches zur Aufnahme der Extraktionsfl. dient und in üblicher Weise mit dem Extraktionsapp. verbunden ist. Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H. Berlin N. 39. (Pharm. Zentralhalle 53. 37—38. 11/1.)  
GRIMME.

P. Melikow, *Methode zur Trennung der Phosphormolybdate und Silicomolybdate*. Das Trennungsverf. beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Molybdate in  $\text{H}_2\text{O}_2$ . So löst 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei gewöhnlicher Temp. 43% Ammoniumphosphormolybdat u. nur 6,9% Ammoniumsilicomolybdat, 15%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  26,5, bzw. 4,3% dieser Prodd. Da sich beim Auflösen dieser beiden Molybdate in  $\text{H}_2\text{O}$  eine

Spaltung analog wie beim Borax unter B. von Permolybdat vollziehen dürfte, so müßte es gelingen, durch einen Zusatz von Ammoniumpermolybdat zum  $H_2O_2$  die Löslichkeit des Silicomolybdats auf Null herabzudrücken. Dies ist in der Tat der Fall, wenn man gleiche Vol. von 30%ig.  $H_2O_2$  u. einer 8%ig. Lsg. von Ammoniummolybdat in  $HNO_3$  als Lösungsmittel verwendet. In diesem Reagens ist das Silicomolybdat völlig unl., das Phosphormolybdat aber noch zl. — Dieses Verhalten der beiden Molybdate gegenüber  $H_2O_2$  läßt sich auch zum mikrochemischen Nachweis der beiden Molybdate verwerten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1478—79. [26/12.\* 1911.] DÜSTERBEHN.

C. F. Reichhardt, *Über den Nachweis von Methylalkohol*. Vf. arbeitet nach folgender Vorschrift: Zu 1 ccm NaOH (D. A. B.) gibt man 2,5 ccm des zu untersuchenden A. (der mindestens 90%ig. sein muß) und 3 Tropfen einer 1%ig. Lsg. von alizarinsulfosaurem Na. In die klare, blauviolette Lsg. gibt man 0,3—0,35 g Oxalsäure und schüttelt kräftig um. Methylalkohol verursacht Abscheidung von schmutzig violetten, gelatineartigen Massen, welche nach einigen Stunden gelb werden. (Pharmaz. Ztg. 57. 33. 13/1. Rußdorf.) GRIMME.

Aufrecht, *Über den Nachweis von Methylalkohol*. 100 ccm der zu untersuchenden Probe werden der Dest. unterworfen, 30 ccm Destillat mit 100 ccm W. verdünnt und unter guter Kühlung 20 g konz.  $H_2SO_4$  und 10 g Kaliumbichromat zugegeben. Mehrere Stunden stehen lassen u. 20—30 ccm abdestillieren. Destillat mit der 10-fachen Menge W. verdünnen. 10—20 ccm mit 2 ccm Dimethylanilin und 1 ccm verd.  $H_2SO_4$  in verschlossener Flasche 5 Stunden auf ca. 70° erhitzen, alkal. machen und überschüssiges Dimethylanilin mit W.-Dampf abjagen, Rückstand mit Essigsäure ansäuern und mit in W. suspendiertem Bleisuperoxyd oxydieren. Bei Anwesenheit von Methylalkohol entsteht eine selbst in starker Verdünnung prachtvoll blaue Färbung, die durch Erwärmen noch intensiver wird. (Pharmaz. Ztg. 57. 33. 13/1.) GRIMME.

Heinrich Güth, *Prüfung von Trinkbranntwein, Tinkturen, Parfümerien und Äther (Ester) auf Verfälschung mit Methylalkohol*. Die betreffenden Proben werden wie folgt zur Ermittlung eines Methylalkoholzusatzes vorbereitet: 1. Trinkbranntweine (einschließlich der Liköre und der versetzten Branntweine), Essenzen und Fruchtsäfte. 100 ccm werden zwecks Entfernung von Estern und äth. Öl mit konz. NaOH-Lsg. geschüttelt, die oben schwimmenden aromatischen Bestandteile entfernt und von der Salzlsg. 10 ccm abdestilliert. Fehlen die aromatischen Bestandteile, so werden von 100 ccm Originalprobe 10 ccm abdestilliert. — 2. Heilmittel, Tinkturen und Fluidextrakte. Es ist zu beobachten, daß zahlreiche Arzneistoffe von Haus aus Methylalkohol enthalten. — 3. Parfümerien, Kopf-, Zahn- u. Mundwässer. Zur Entfernung von Harzen u. anderen Extraktionsstoffen werden 50 ccm mit 50 ccm W. versetzt u. 90 ccm überdestilliert. Ist die Mischung sauer, so ist vor der Dest. mit NaOH schwach zu übersättigen. Glycerinhaltige Zubereitungen werden vor der Dest. mit dem doppelten Gewicht W. verdünnt. — 4. Äther (Ester). Verseifen von 25 g durch Kochen mit KOH und Abdestillieren des A. — Zur eigentlichen Prüfung auf Methylalkohol hat zunächst eine Anreicherung desselben im Destillat zu erfolgen. 10 ccm werden aus einem kleinen Kölbchen zur Dest. gebracht. Als Kühler dient ein etwa 75 cm langes, in gleichen Abständen zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Die Erhitzung hat so vorsichtig zu erfolgen, daß das untere Ende des absteigenden Schenkels des Glasrohres nicht warm wird. 1 ccm Destillat wird in graduierstem 10 ccm-Zylinder aufgefangen, mit 4 ccm  $H_2SO_4$  (20%) vermischt und in ein Probierglas

übergossen. Eintragen von 1 g fein gepulvertem  $\text{KMnO}_4$  unter Schütteln und starker Kühlung. Nach Verschwinden der Violettfärbung abfiltrieren durch ein trockenes Filter und kurz gelindes Erwärmen. Vermischen von 1 cem unter Kühlung mit 5 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zugeben von 2,5 cem einer frisch bereiteten Lsg. von 0,2 g Morphinhydrochlorid in 10 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vorsichtig durchrühren. Eine spätestens innerhalb 20 Min. auftretende Violettfärbung zeigt Methylalkohol an. Der ungefähre  $\%$ -Gehalt wird mit Vergleichsrkk. mit Lsgg. von bekanntem Gehalt an Methylalkohol ermittelt. (Pharm. Zentralhalle 53. 57—59. 18/1.) GRIMME.

**J. Schirmer**, *Methylalkohol zu Trinkzwecken*. Vf. hat 5 Proben verschiedener Trinkbranntweine des Handels untersucht und in sämtlichen Methylalkohol nachgewiesen. Der Nachweis erfolgte nach der Methode von RIEBE u. BARDY folgendermaßen: Destillieren von 500 cem nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alkoh. Destillat fraktionieren. Die letzten 10 cem werden mit 15 g Jod und 2 g amorphem P am Rückfluß versetzt, die entstandenen Alkyljodide abdestilliert, mit 6 cem frisch destilliertem Anilin versetzt und 10 Min. auf 50—60° erwärmt. Der Kolbeninhalt erstarrt kristallinisch. In W. durch Kochen lösen, mit NaOH alkal. machen und abgeschiedene Basen abhebern. 1 cem davon wird mit 40 g einer Mischung von gleichen Teilen  $\text{NaCl}$ - $\text{Cu}(\text{SO}_3)_2$  u. Sand gemischt u. 10 Stdn. auf 90° erhitzt, nach dem Erkalten zerreiben, mit 100 cem absol. A. auskochen und filtrieren. 1 cem Filtrat mit 500 cem W. mischen. Bei Anwesenheit von Methylalkohol ist die Lsg. deutlich violett gefärbt. (Pharmaz. Ztg. 57. 74. 27/1. Saarburg i. L.) GRIMME.

**Hugo Ditz und Friedrich Bardach**, *Über die Bestimmung von Phenol und p-Kresol in ihren Gemischen*. Auf Grund ihrer mit verschiedenen Bromat-Bromidlsgg. durchgeführten Verss. kommen Vf. zu dem Ergebnis, daß die von DITZ und CEDIVODA prinzipiell angegebene, für Gemische von Phenol und p-Kresol von den Vf. näher geprüfte Methode weit bessere Resultate liefert, als das von SIEGFRIED und ZIMMERMANN modifizierte KEPLERSche Verf. Ferner wurde festgestellt, daß die Methode der Vf. auch bessere Resultate liefert, als das Verf. von SIEGFRIED und ZIMMERMANN zur Best. von  $b_1$  ( $\text{wo } b_1 = \frac{6\text{Br}}{\text{Phenol}} x + \frac{6\text{Br}}{\text{Kresol}} y$ ) u. auch dem kombinierten Verf., das für den speziellen Zweck der Best. von Phenol u. p-Kresol in wss. Lsgg. empfohlen wird, weit überlegen ist. Bezüglich der zahlreichen experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 37. 272—312. 28/11. [19/10.] 1911. Prag. Lab. für chem. Technologie anorg. Stoffe der deutsch. techn. Hochschule.) RONA.

**John Joseph Sudborough und Ebenezer Rees Thomas**, *Die Trennung von Gemischen organischer Säuren durch partielle Veresterung*. Die bisherigen Erfahrungen über Veresterungskonstanten (Journ. Chem. Soc. London 95. 975; C. 1909. II. 343) haben zur Ausarbeitung eines allgemein anwendbaren Verf. zur *Trennung von Säuregemischen* geführt. Man behandelt das Gemisch, wenn die leichter zu veresternde S. eine Konstante von ca. 40 hat, was event. durch einen Vorversuch festzustellen ist, mit 0,22-n. alkoh. HCl, bei kleinerer Konstante mit entsprechend stärkerer HCl, wobei das 25—30-fache der zur völligen Veresterung erforderlichen Menge A. anzuwenden ist. Die Lsg. des Gemisches in der alkoh. HCl läßt man 5 und mehr Stdn. bei ca. 20° stehen, gießt sie dann in ca. 4 Raumteile W., zieht den Ester mit Ä. aus und hydrolysiert ihn. Im Original findet man nähere Angaben über die *Trennung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren von ihren gesättigten Analogen* (Zimtsäure,  $\beta$ -Phenylpropionsäure; Crotonsäure, Buttersäure; Dimethylacrylsäure, Isovaleriansäure); *Trennung  $\alpha, \beta$ - und  $\beta, \gamma$ -ungesättigter SS.* (Zimtsäure, Phenyl-

isocrotonsäure; *Phenylisocrotonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_4$ ,  $Kp_{763}$  281—282°,  $D_{20}$  1,030;  $\beta$ -Äthylacrylsäure, Äthylidenpropionsäure; Hydrosorbinsäure,  $\alpha, \beta$ -Hexensäure), die wohl eine besondere präparative Bedeutung haben wird; und Trennung  $\alpha, \beta$ - und  $\gamma, \delta$ -ungesättigter SS. ( $\delta$ -Phenyl- $\Delta^\alpha$ - u.  $\Delta^\gamma$ -pentensäure). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2307—18. Dez. 1911. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

K. Reicher und E. H. Stein, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Kohlenhydratstoffwechsels*. Das von Vf. ausgearbeitete *colorimetrische* Verf. zur Best. des Traubenzuckers in *physiologischen Fl.* mittels  $\alpha$ -Naphthol- $H_2SO_4$  wird so ausgeführt, daß man in graduierten Röhrchen (zu haben bei J. D. RIEDEL, Berlin) bis zur Marke 10 konz.  $H_2SO_4$  füllt, auf die  $H_2SO_4$  eine  $\alpha$ -Naphtholtablette (von 0,05 g) wirft und dann aus einer Pipette 2 ccm der zu untersuchenden Fl. langsam an der Wandung des schräg gehaltenen Glases herabfließen läßt. Man mischt vorsichtig und füllt, wenn das Glas abgekühlt ist, mit konz.  $H_2SO_4$  genau bis zur Marke 20, verschließt mit dem eingeschliffenen Glasstopfen und mischt das Ganze. Eine in derselben Weise behandelte Traubenzuckerlsg. von 0,02% dient als Vergleichslsg. Als Colorimeter benutzen Vf. entweder das Chromophotometer von PLESCH, oder das Universalchromoskop von STEIN. Als Enteiweißungsmethode empfehlen sie die „Eisenmethode“ von RONA u. MICHAELIS. Es ist jedoch zu bemerken, daß bei Verwendung alkal., speziell ammoniakalischer Harne mit der Eisenmethode beträchtliche Fehler entstehen können; das eiweißhaltige Gemisch muß demnach absolut neutral sein. (Biochem. Ztschr. 37. 321—44. 28/11. [27/10.] 1911; 38. 344. 24/1. 1912. Berlin. II. Med. Klinik der Univ.) RONA.

B. Kühn, *Über den Einfluß von Konservierungsmitteln auf die Guajacreaktion roher und abgekochter Milch*. Der Vf. war in einem Strafverf. zu einem Gutachten darüber aufgefordert worden, ob mit K-Dichromat konservierte, vorschriftsmäßig abgekochte Milch bei der Prüfung mit *Guajacharzintinktur* (allein, ohne O-Überträger, wie  $H_2O_2$  u. a.) einen nicht abgekochten Zustand vortäuschen könne. Die daraufhin angestellten Verss. wurden nicht auf K-Dichromat beschränkt; sie erstreckten sich auf 1.  $NaHCO_3$ , 2. Borax, 3. Borsäure, 4. Salicylsäure, 5. Formalin, 6. K-Dichromat u. 7.  $H_2O_2$ . Die Konservierungsmittel unter 1.—4. haben, wie die Verss. ergaben, auf die Guajacharzk. keinen derartigen Einfluß, daß sie rohe Milch als abgekochte u. abgekochte Milch als roh vortäuschen könnten. Formalin kann die Guajacharzk. roher Milch erst bei Zusatz erheblicher, zur Konservierung von Milch praktisch nicht in Frage kommender Mengen (20 ccm 40%ig. Formalins auf 1 l Milch) abschwächen, bzw. aufheben, in abgekochter Milch kann es bei der Guajacprobe niemals rohe Milch vortäuschen. Wohl aber kann durch Formalin gegen Guajactinktur inaktivierte Rohmilch mittels einer Spur  $H_2O_2$  (etwa  $\frac{1}{10}$  Tropfen 3%ig.  $H_2O_2$  auf 5 ccm Milch) wieder zur Blaufärbung gebracht werden. Umgekehrt wird aber durch  $H_2O_2$  inaktivierte Rohmilch (s. u.) durch Formalin nicht wieder reaktiviert. K-Dichromat, in Mengen von 0,05—0,2% der Milch zugesetzt, vermag rohe, bzw. nicht genügend erhitze Milch vorzutäuschen, wenn vorschriftsmäßig abgekochte Milch in der Tat vorliegt.  $H_2O_2$  (3%ig), in Mengen von 0,75—5 ccm zu 100 ccm abgekochter Milch zugesetzt, gab niemals mit Guajactinktur eine Blaufärbung. Wird  $H_2O_2$  (3%ig) in gleichen Mengen zu roher Milch hinzugefügt, die in unkonserviertem Zustande sowohl sofort als auch nach 24 Stdn. die blaue Guajack. gab, so trat bei den geringeren Mengen  $H_2O_2$  zunächst nur eine Schwächung der Rk. ein, die nach 24 Stdn. zumeist in eine völlige Auslöschung übergegangen war (vgl. WÄNTIG, Experiment. u. krit. Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen zur einheitl. Unters. u. Beurteilung von Nahrungs-



u. Genußmitteln f. d. Deutsche Reich I. 57); diese Auslöschung war bei Verwendung von 1,5 ccm  $H_2O_2$  an aufwärts meist schon nach 15 Stdn. erreicht. Da beim Konservieren von Milch mit  $H_2O_2$  mindestens 1,5 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  auf 100 ccm Milch verwendet werden, so ist die Gefahr, bei der Guajacprobe rohe Milch, die mit  $H_2O_2$  konserviert war, für abgekocht zu halten, nicht zu unterschätzen. Im Gegenteil hierzu erhöhen bekanntlich Spuren von  $H_2O_2$  (0,05–0,1 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  auf 100 ccm Milch) die Guajackr. roher Milch. Abgesehen von den Einww., die K-Dichromat und  $H_2O_2$  haben können, hat sich bei den Verss. die Guajackr. bei Anwendung aktiver Tinktur für die Prüfung von Milch auf den rohen u. abgekochten Zustand als zuverlässig erwiesen. Es empfiehlt sich, die Tinktur vor dem Gebrauch stets an nachweisbar roher Milch zu prüfen.

Zu der Arbeit von SCHERN und SCHELLHASE (Berl. Tierärztl. Wchschr. 1911. Nr. 48), in der Verwendung eines Gemisches von Guajactinktur und Guajacol, das in 100 ccm zur Verstärkung der Rk. 1 Tropfen 3%ig.  $H_2O_2$  enthält, empfohlen wird, bemerkt Vf., daß sich das  $H_2O_2$  in der Tinktur nicht lange halten dürfte. Außerdem ist noch durch umfangreiche Unterss. festzustellen, daß dieses neue Reagens nicht, wie das STORCHSche u. ROTHENFUSZERSche Reagens — wie Vf. bei Gelegenheit vorliegender Unterss. im Gegensatz zur Guajackr. gefunden hat — imstande ist, gekochte Milch, die mehrere Tage aufbewahrt wurde, durch eine positive Rk. als roh vorzutauschen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 22. 115–24. Jan. Stettin. Lab. der Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle; Sep. vom Vf. 10 Seiten.)

RÜHLE.

O. Rammstedt, *Kochprobe, Alkoholprobe und Säuregrad der Milch.* (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. 35. 1218; C. 1911. II. 1887.) Vf. bespricht eingehend die hierüber vorliegende Literatur u. eigene Unterss. an Vollmilch, Vorzugsmilch u. pasteurisierter Milch des Handels. Vf. faßt seine Erfahrungen dahin zusammen, daß, wenn auch feste Beziehungen zwischen Alkoholprobe und Säuregrad nicht nachzuweisen sind, so doch die Kochprobe, Alkoholprobe u. die Best. des Säuregrades wohl geeignet sind, eine vorläufige Auskunft über die Beschaffenheit einer Milch zu geben. Ferner geht aus den Verss. des Vfs. hervor, daß eine peinlich sauber gewonnene Milch bedeutend widerstandsfähiger gegen hohe Sommertemp. ist als gewöhnliche rohe Marktmilch u. als pasteurisierte Milch, u. daß man diese Widerstandsfähigkeit gut beurteilen kann nach dem Grade der Zunahme des Säuregrades u. nach dem Verhalten in der Koch- und Alkoholprobe der bei einer bestimmten Temp. eine bestimmte Zeit lang aufbewahrten Milch. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 441–55. 15/12. 467–71. 30/12. [27/11.] 1911. Dresden.)

RÜHLE.

Clemens Grimme, *Fettbestimmung in Futtermitteln auf kaltem Wege durch Ausschüttlung.* Vergleichende Fettbest. mit Ä.,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , Di-, Tri- und Perchloräthylen, sowie Tetra- und Pentachloräthan. Als Extraktionsgut diente Baumwollsaatmehl. Je 10 g wurden mit 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels in einer mit Korkstopfen verschlossenen Arzneiflasche von 150 ccm Fassungsvermögen 1 Stde. geschüttelt. Absetzenlassen, unter Bedecken filtrieren und von 50 ccm des klaren Filtrats Lösungsmittel abdestillieren und das getrocknete Fett wägen. Die so erhaltenen Fette wurden analysiert (s. Tabelle).

Ausbeute, Farbe und Konstanten ergeben, daß nur  $CCl_4$  und Trichloräthylen mit Ä. übereinstimmende Resultate geben. Weitere Verss. dienten zur Best. der Schüttlungsdauer und der Menge des Lösungsmittels. Letztere wurde für beide auf 100 ccm bei 10 g Extraktionsgut festgesetzt, erstere für  $CCl_4$  auf  $\frac{3}{4}$  Stde., bei Trichloräthylen auf  $\frac{1}{2}$  Stde. Aus den angeführten Berechnungen ergibt sich, daß bei einem Fettgehalt bis 10% der erhaltene Wert als %-Zahl anzunehmen ist, bis zu 15% ist eine Korrektur von  $+0,2\%$  bis zu  $20\%$  eine solche von  $+0,4\%$  an-

Öl extrahiert durch	Öl %	Farbe des Öles	SZ.	ber. als freie Öl- säure %	VZ.	EZ.	Jodzähl (WIJS)
Äther . . . . .	7,45	hellbraun	8,79	4,43	199,8	191,0	105,8
Chloroform . . . . .	8,58	dunkelbraun	9,51	4,79	205,4	195,9	98,8
Tetrachlorkohlenstoff	7,43	braun	8,78	4,43	199,2	190,4	104,8
Dichloräthylen . . . . .	8,13	schwarzbraun	12,36	6,23	202,1	189,7	102,1
Trichloräthylen . . . . .	7,46	braun	8,66	4,36	200,3	191,6	104,3
Perchloräthylen . . . . .	7,79	tief dunkelbraun	12,34	6,22	205,1	192,8	96,7
Tetrachloräthan . . . . .	7,71	schwarzbraun	14,96	7,53	208,3	193,3	94,4
Pentachloräthan . . . . .	9,62	schwarzbraun	16,01	8,06	211,6	195,6	89,8
Baumwollsaatöl (Mit- telwerte) . . . . .					191-197		106-111

zubringen. In einer großen Tabelle ist der Beweis geführt, daß die Ausschüttlungsmethode bei allen gebräuchlichen Handelsfuttermitteln mit der Ä-Extraktion gut übereinstimmende Werte liefert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 1-5. Hamburg. Lab. f. Warenkunde der botan. Staatsinst.) GRIMME.

A. C. Andersen, *Notiz über den Nachweis und die Bestimmung des Harnzuckers*. Während bei den Best., wie auch beim qualitativen Nachweis des Harnzuckers das von BANG und BOHMANSSON in Vorschlag gebrachte Verf. nicht ohne Fehler benutzbar ist, kann folgende Methode in vielen Fällen gute Dienste tun: 40 ccm Harn werden mit 50%ig. Essigsäure bis auf 50 ccm und dann mit 4 g gepulverter Blutkohle versetzt, innerhalb 5-10 Min. mehrmals geschüttelt. Die Mischung wird dann auf ein trockenes Filter gegossen, wobei die Fl. wasserhell und farblos abläuft. Das Filtrat kann ohne Neutralisation polarisiert, oder nach BANG titriert werden. (Biochem. Ztschr. 37. 262-65. 28/11. [19/10.] 1911. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

A. Porai-Koschitz und J. Auschkap, *Spektrophotometrische Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser*. Vorläufige Mitteilung. Um Färbungen direkt, ohne vorherige Ablösung von der Faser, spektroskopisch untersuchen zu können, bestimmen die Vf. die Lage der Absorptionsmaxima spektrophotometrisch, d. h. durch systematischen Vergleich der Lichtstärke in verschiedenen Teilen der Reflexionsspektren eines gefärbten und eines ungefärbten Musters. Zu einem Spektralapp. nach KIRCHHOF-BUNSEN von SCHMIDT & HÄNSCH mit der FORMANEKschen Skala, dem bilateralen Doppelspalt, dem Okularspalt u. der mikrometrischen Bewegung des Okularrohres wurde eine Vorrichtung konstruiert, die zur Aufnahme der zu untersuchenden Muster, zur gleichmäßigen Beleuchtung derselben und zur Beförderung des von ihnen reflektierten Lichtes in die verschiedenen Hälften des Doppelspaltes diente. Abbildungen s. Original. — Man erhält bei den Messungen eine Reihe von Zahlen, die den Grad der Lichtabsorption durch das gefärbte Muster im Vergleich mit dem ungefärbten für die Strahlen verschiedener Wellenlänge ausdrücken; die daraus sich ergebenden Kurven haben ein oder mehrere Maxima, welche, in Verb. mit dem Gesamtaussehen der Kurve, für jede einzelne Färbung ebenso charakteristisch sind, wie die FORMANEKschen Kurven u. Maxima für Farbstoffe in Lsg.

Für eine größere Anzahl von Farbstoffen werden die Absorptionswerte in Tabellen und Diagrammen mitgeteilt. — Die Beobachtungen sind um so genauer, je glatter u. glänzender die Oberfläche der Gewebe ist. Der Einfluß verschiedener Fasern auf das optische Verhalten der Farbstoffe ist verschieden; Wolle u. Seide

zeigen in dieser Beziehung sehr große Ähnlichkeit miteinander, während die substantiven Färbungen auf Baumwolle meist den Farbstofflsgg. in neutralen Lösungsmitteln am nächsten stehen. — Mit der Konzentration des Farbstoffes auf der Faser nimmt auch die Intensität der Absorption der Strahlen in der Gegend der Maxima zu; möglicherweise ist dadurch im Mittel zur quantitativen Best. der Farbstoffe auf der Faser gegeben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 10. 293—97. 1/11. 321 bis 326. 15/11. 342—44. 1/12. [2/11.] 1911. St. Petersburg. Lab. f. Färberei u. Farbstoffe des Technolog. Kaiser NIKOLAUS I.-Inst.) HÖHN.

Kurt Gebhard, *Kritische Bemerkungen zu dem Vorschlag von P. Kraus: Maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 1807. 1856; C. 1911. II. 1383.) Wie sich die Nuancen von Färbungen, besonders von grauen, mit wechselnder Beleuchtung ändern, so muß die verschiedene Beleuchtung auch bei praktischen Lichtechtheitsproben in Betracht gezogen werden. Die verschiedene Echtheit einer Anzahl von Farbstoffen bei Tages- und Quecksilberlicht wird tabellarisch veranschaulicht. Die Farbstoffe lassen sich danach in 3 Hauptklassen einteilen (vgl. l. c.): a) Farbstoffe, welche hauptsächlich durch langwellige, b) Farbstoffe, welche hauptsächlich durch kurzwellige Strahlen zerstört werden, c) Farbstoffe, die durch lang- und kurzwellige Strahlen zerstört werden. Wechselnde Beleuchtung kann aber nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe in sehr verschiedenem Maß beeinflussen, sondern sie vermag auch die beim Ausbleichen stattfindenden Rkk. in verschiedene Bahnen zu lenken. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2426—29. 22/12. [15/11.] 1911.) HÖHN.

F. Schwarz, *Verfahren zur Bestimmung des Asphaltgehaltes von Mineralölen, Erdölpechen u. dgl.* (Vgl. F. SCHWARZ und H. SCHLÜTER, Chem.-Ztg. 35. 413; C. 1911. I. 1564.) Der Vf. bespricht eine neue Methode, deren Prinzip die Anwendung wasserhaltigen Butanons ist. Bei der Prüfung von Ölen werden 2—4 g Öl mit 40—80 cem. eines bei Zimmerwärme mit W. gesättigten Butanons (spez. Gewicht 0,835) unter kräftigem Umschütteln etwa 1 Minute ausgekocht und darauf noch 2-mal mit je 20—40 cem desselben Butanons in gleicher Weise behandelt. Die Auszüge werden durch ein glattes Filter heiß filtriert, ohne daß das am Boden befindliche Öl auf das Filter gelangt. Sodann wird dreimalige Auskochung mit Butanonwassermischung von spez. Gewicht 0,812 bei 20° vorgenommen, die erhaltenen Auszüge werden heiß durch das zuerst verwendete Filter gegossen. Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in Bzl. oder Chlf. gelöst u. die Lsg. durch das vorher benutzte Filter in eine Schale gespült. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand enthält manchmal noch Spuren öligere Stoffe, die man durch Behandeln mit möglichst wenig (5—10 cem) leicht sd. Bzn. von Asphalt trennen kann. Letzterer wird abfiltriert, mit möglichst wenig Bzn. ausgewaschen und mit Bzl. oder Chlf. in eine gewogene Schale gespült und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gewogen. Der so erhaltene Asphalt ist bei 100° vollkommen spröde.

Vergleichende Verss. zeigen, daß nach dem Butanonverf. stets spröder Asphalt, bei dem Alkoholätherverf. außer sprödem Asphalt auch Stoffe von weichharziger Beschaffenheit ausfallen. Mit Butanon fallen größere Mengen Asphalt aus als mit Normalbenzin.

Die Wiedergewinnung des Butanons vom spez. Gewicht 0,812 erfolgt in der Weise, daß man die Filtrate abdestilliert, das Destillat mit Chlorecalcium kräftig schüttelt und die wss. Chlorecalciumschicht abläßt. Darauf wird das filtrierte Butanon mit dem Aräometer eingestellt.

Zum Zweck der Zerlegung fester bituminöser Stoffe wird etwa 1 g chloro-

formlösliches Bitumen 4—6-mal mit je 20 cem Butanon (spez. Gewicht 0,812) auf dem Wasserbad unter Umschütteln behandelt. Die Auszüge werden heiß filtriert, das Filter wird mit Butanon (spez. Gewicht 0,812) ausgewaschen, der Rückstand mit Chlf. in eine Schale gespült, abgedampft und gewogen.

Der Vf. gibt eine Übersicht über die wichtigsten bekannten Forschungsergebnisse über die chemische Zus. von Asphalten und kommt durch einen Vergleich der Butanonmethode mit den anderen Asphaltuntersuchungsmethoden zu dem Schluß, daß das Butanonverf. den Vorteil gewährt, die Zerlegung der Asphalte zu bewirken, ohne daß eine chemische Veränderung der Einzelbestandteile eintritt, und daß sich die Lösungsfähigkeit dieses Mittels durch Zusatz verschiedener Mengen W. wechselnd gestalten läßt, wodurch sich die Asphalte in eine Reihe besonders charakteristischer Einzelbestandteile zerlegen lassen.

Zum Schluß weist der Vf. darauf hin, daß wasserfreies Butanon als Ersatz für Alkoholäther zum Nachweis von Paraffin in Ceresin und zur Best. von Paraffin in Mineralölen bei Verss. herangezogen wurde. Durch eine einmalige Fällung (Abkühlung der Butanonöslg. in Viehsalz-Eismischung und Filtration des Nd. bei  $-15^{\circ}$ ) kann das gesamte Paraffin abgeschieden werden. (Chem.-Ztg. 35. 1417 bis 1419. 23/12. 1911. Kgl. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West.) JUNG.

**H. M. Sechler und M. Becker**, *Nachweis von Ammoniacum und Galbanum in Asa foetida*. 1. Farbrkk.: Die Verss. wurden angestellt mit 10%ig. wss. Emulsionen der 3 Gummiharze. Beim Überschichten einer Mischung von 2 cem Emulsion mit 2 cem W. mit Bromlauge (40 g NaOH, 10 cem Br, W. zu 200 cem) gibt Asa foetida eine olivgrüne Färbung, ebenso Galbanum und eine Mischung aus beiden, Ammoniacum wird braunrot, eine Mischung aus ihm und Asa foetida vorübergehend rot. Konz.  $H_2SO_4$  gibt mit Asa foetida u. Ammoniacum keine Färbung, Galbanum wird violett. Mit Phloroglucin u. HCl wird Asa foetida rotbraun, nach dem Behandeln mit  $H_2SO_4$  u. Neutralisieren mit  $NH_3$  beobachtet man eine prachtvolle Blaufluorescenz. Letztere Rk. ist charakteristisch für alle Umbelliferenharze mit Ausnahme von Ammoniacum. — 2. Rkk. der äth. Öle. Asa foetida enthält 4% farbloses Öl, Ammoniacum nur 0,2% dunkelgelbes, sehr viscoses Öl u. Galbanum 20% leicht fl., hellgelbes Öl. Als Brechungsexponenten wurden ermittelt (25°): Asa foetida: 1,4974, Ammoniacum: 1,4765, Galbanum: 1,4840, Mischung aus Asa foetida u. Ammoniacum: 1,4959, aus Asa foetida: 1,4929. Vf. schlägt als unterste Grenze für das Öl von Asa foetida 1,4960 (25°) vor. (Amer. Journ. Pharm. 84. 4 bis 7. Jan. Analytical Department, SMITH, KLINE u. FRENCH Co.) GRIMME.

**H. R. Jensen**, *Zusammensetzung von aromatischem Ammoniakspiritus*. Vf. gibt Analysen von 4 Proben des Handels. Bestimmt wurden Ammoniumcarbonat als Ba-Carbonat, Gesamt- $NH_3$  und freier  $NH_3$ . Betreffs Einzelheiten siehe Original! (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 4—5. 6/1. Liverpool.) GRIMME.

**Linwood A. Brown**, *Aromatischer Ammoniakspiritus*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist auf die so sehr schwankende Zus. der Handelsprodd. hin und gibt dafür der ungenauen Herstellungsvorschrift die Schuld. Zur Unters. empfiehlt er folgende Methode: 25 cem werden mit  $CO_2$ -freiem W. zu 100 cem verd. Bestimmung von Gesamt- $NH_3$  u. Alkohol: 50 cem der Lsg. werden in einem 300 cem-Erlenmeyer mit 25 cem  $\frac{1}{1}$ -n.  $H_2SO_4$  gemischt, einige Stücke Filtrierpapier zum Verhindern des Stoßens hinzugegeben u. ca. 50 cem unter guter Kühlung abdestilliert, abkühlen, genau auffüllen, und Best. des A. durch die D. Der geringe Gehalt an äth. Ölen (0,15%) kann vernachlässigt werden. Man kann sie aber auch mit NaCl

aussalzen u. in Bzn. aufnehmen. Der Destillationsrückstand wird auf ca. 150 ccm verd. und mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert (Indicator Cochenille):

$$\text{Verbrauchte ccm H}_2\text{SO}_4 \times 0,01693 \times 2 \times 4 = \text{g NH}_3$$

in 100 ccm der Originalprobe. — Bestimmung von  $\text{CO}_2$ : 10 ccm obiger Lsg. werden in einem 150 ccm-Kolben mit 25 ccm  $\text{CO}_2$ -freiem W. verd. und 10 ccm gesättigte Barytlauge zugegeben. 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen lassen oder 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzen. Der Nd. kann auf zweierlei Art und Weise behandelt werden: a) Gewichtsanalytisch. Abfiltrieren durch einen Goochtiel, Auswaschen mit W., dann mit A. trocknen und wiegen:

$$\text{BaCO}_3 \times 0,3989 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2; \quad \text{BaCO}_3 \times 0,4005 = \text{NH}_4\text{HCO}_3.$$

b) Maßanalytisch. Tiegel mit gut ausgewaschenem Nd. wird in einem 200 ccm-Bechergläse mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl übergossen, bis zur Lsg. des  $\text{BaCO}_3$  auf dem Wasserbade erwärmt, der Tiegel mit W. gut ausgewaschen, Filtrieren der Lsg. durch Watte u. Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Indicator Methylorange). 1 ccm

$$\frac{1}{10}\text{-n. HCl entspricht } 0,0039 \text{ g } \begin{Bmatrix} \text{NH}_4\text{HCO}_3 \\ \text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2 \end{Bmatrix} :$$

Verbrauchte ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl  $\times 0,0039 \times 10 \times 4 = \text{g Ammoniumcarbonat U.S.P.}$  in 100 ccm der Originalprobe. — Aus den erhaltenen Daten läßt sich nun leicht die Zus. der Probe ableiten:

$$\text{g Ammoniumcarbonat U.S.P.} \times 0,3255 = \text{NH}_3 \text{ als Carbonat.}$$

Gesamt- $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_3$  als Carbonat =  $\text{NH}_3$  als Hydroxyd. Da nach U.S.P. wss.  $\text{NH}_3$ -Lsg. 10%<sub>0</sub> enthalten soll, was einer D. von 0,960 entspricht, so ist:

$$\frac{\text{g NH}_3\text{OH} \times 10}{0,96} = \text{ccm } 10\%_{\text{ig.}} \text{ NH}_3\text{OH.}$$

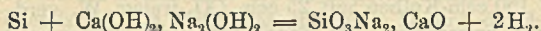
Die Methode ist an mehreren Beispielen erläutert. (Amer. Journ. Pharm. 84. 7–14. Januar. Kentucky. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

## Technische Chemie.

August Thienemann, *Hydrobiologische und fischereiliche Untersuchungen an den westfälischen Talsperren*. Aus der umfangreichen Arbeit sind die Angaben über die chemische Zus. des Talsperrenwassers hervorzuheben. Der Abdampfdruck schwankte zwischen 27,2 und 100 mg, der Cl-Gehalt zwischen 1,2 u. 14 mg, der Kalkgehalt zwischen 2,4 und 48,0 mg, der Gehalt an Magnesia zwischen 1,8 und 12,5, an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwischen 1,2 und 17,2 mg im Liter. Das Talsperrenwasser ist sehr weich. Es zeigt keine prinzipiellen Unterschiede gegen das W. der Gebirgsbäche des Sauerlandes. Gegenüber anderen Fluß-, Teich- und Seewässern ist es bedeutend ärmer an gel. Stoffen. (Landw. Jahrb. 41. 535–716. 9/12. [März] 1911. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

George F. Jaubert, *Die neuen Verfahren der Wasserstoffgewinnung für militärische Zwecke*. Vf. bespricht an der Hand von zahlreichen Abbildungen die verschiedenen Fabrikationsmethoden für Wasserstoff: Mit Hilfe von S.; elektrolytische Verf.; Zers. von Wasserdampf durch Fe; Isolierung des  $\text{H}_2$  aus Leucht- oder Wassergas. Im Anschluß an diese älteren Verf. wird die Zweckmäßigkeit des Wasserstofftransports in Stahlflaschen für Heereszwecke erörtert (Figg. im Original). — Schließlich bespricht Vf. eingehend, wiederum besonders im Hinblick auf ihre

militärische Verwendbarkeit, die neueren Methoden der  $H_2$ -Gewinnung: 1. Zers. von *Hydrolith* durch W.:  $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$ ; Eigenschaften des Hydroliths; Abbildung der auf Wagen montierten Apparate. — 2. *Silicol*-Verf.:  $Si + 2NaOH + H_2O = SiO_3Na_2 + 2H_2$ . — 3. Gewinnung des  $H_2$  mit Hilfe von *Hydrogenit* (Ferosilicium) und  $Ca(OH)_2$  etc.:



(Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 373—418. 17/12. 429—33. 31/12. [18/9.\*] 1911. Paris.) JOST.

**Schmelzpunkte von Oxyden, Silicaten, Boraten und Aluminaten und deren eutektischen Gemischen.** Die vorliegenden Angaben sind in einer Tabelle, enthaltend molekulare u. %ige Zus. der betr. Körper, Schmelzpunkt u. Beobachter, übersichtlich zusammengestellt. Nach Möglichkeit sind die neuesten Bestimmungen berücksichtigt, nur in zweifelhaften Fällen sind die Angaben verschiedener Autoren aufgenommen. Außer den Schmelzpunkten der reinen Verb. u. der eutektischen Gemische sind noch einige wichtigere Umwandlungspunkte aufgenommen. (Sprechsaal 44. 710—12. 7/12. 729—30. 14/12. 744—45. 21/12. 1911.) HÖHN.

**Reinhold Rieke, Die Schmelzpunkte der Segerkegel 022—15.** Zahlreiche, in verschiedenen Öfen angestellte Messungen ergaben, daß die Schmelzpunkte aller Segerkegel von 022—15 mehr oder weniger von der Erhitzungsdauer, bzw. der Schnelligkeit des Temperaturanstiegs abhängig sind. Andere Faktoren, die ebenfalls auf die Temp. des Umschmelzens von Einfluß sind, scheinen gegenüber dem großen Einfluß der Erhitzungsdauer in den Hintergrund zu treten. Unter gleichen Bedingungen schm. die einzelnen Segerkegel bei annähernd derselben Temp. und stets in der vorschrittmäßigen Reihenfolge, vorausgesetzt, daß nicht einzelne Kegel in den Öfen der unmittelbaren Einw. von Stichflammen etc. ausgesetzt sind. — Während die niedrigsten Segerkegel bei sehr langsamer Erhitzung früher umschmelzen, als bei schneller, zeigen die höheren von etwa 012a an bis ca. gegen 1 ein entgegengesetztes Verh., indem sie bei übermäßig langer Erhitzung — wohl infolge einer Art von Entglasungserscheinungen, bzw. der B. schwerschmelzbarer Verb., bes. an ihrer Oberfläche — schwerer schmelzbar werden. Die Abstände der Schmelztemp. zweier aufeinander folgender Nummern werden hierbei häufig verändert und unter Umständen stark verringert, doch bleibt die richtige Reihenfolge erhalten. Segerkegel, die in einem Brand noch nicht umgeschmolzen wurden, dürfen also in einem 2. Brand nicht mehr verwendet werden. Von etwa SK 1 an schm. sämtliche Kegel bei langsamer Erhitzung bei niedrigerer Temp. als bei raschem Erhitzen; die hierbei auftretenden Unterschiede können 60—100° betragen.

Die Schmelztemp. der Segerkegel lassen sich nicht ein für allemal in Graden festlegen; eine Verwendung der Kegel zu direkten Temperaturmessungen ist nur möglich, wenn die Schmelzpunkte der einzelnen Kegel für best., genau reproduzierbare Erhitzungsbedingungen bekannt sind. In allen anderen Fällen kann die Angabe der Schmelztemp. der Segerkegel in Graden nur ganz annähernd stattfinden. — Die in keramischen etc. Massen sich abspielenden physikalischen u. chemischen Vorgänge werden oberhalb einer gewissen Minimaltemp. nicht nur durch die Höhe der Temp., sondern fast ebenso stark durch die Dauer der Erhitzung beeinflusst, und um von den beiden Faktoren abhängigen Effekt beurteilen zu können, ist die Beobachtung der ganz ähnlichen, durch dieselben Faktoren bedingten Vorgänge bei den ebenfalls aus Silicatgemischen bestehenden Segerkegel ein in jeder

Beziehung brauchbares Mittel. (Sprechsaal 44. 726—29. 14/12. 741—44. 21/12. 1911. Charlottenburg. Chem.-techn. Versuchsanst. bei der K. Porzellanmanufaktur.)  
HÖHN.

R. Loebe, *Metallurgie, einschließlich der Elektrometallurgie*. Bericht über Fortschritte vom Juli 1910 bis Juli 1911. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 5. 31—52. 1/1.)  
BLOCH.

O. Boudouard, *Elektrischer Widerstand von Spezialstählen*. Es wurde der elektrische Widerstand von Nickel-, Mangan-, Chrom- und Wolframstählen nach einer von Lord KELVIN angegebenen Methode bei 18° bestimmt. In Kohlenstoffstahl wächst der Widerstand mit dem C-Gehalte. In Nickelstählen von konstantem Ni-Gehalte wird der Widerstand durch den Kohlenstoff beträchtlich vermehrt. Bei wachsendem Ni-Gehalte durchläuft die Widerstandskurve ein Maximum bei der Zus. NiFe<sub>3</sub>. Bei den Manganstählen ist der Einfluß des C unwesentlich. Ein Maximum des Widerstandes tritt bei 12—13% Mn auf. Bei den Chromstählen beobachtet man Unregelmäßigkeiten, die auch wohl mit dem C-Gehalte zusammenhängen. Bei den Wolframstählen ist der Zustand der Legierung auf den Widerstand ohne merklichen Einfluß. Die Widerstandskurve geht durch ein Maximum und dann durch ein Minimum. Zum Schluß wird auf die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Stähle von den darin enthaltenen Elementen eine Formel von BENEDICKS anzuwenden versucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1475—78. [26/12. 1911\*].)  
MEYER.

M. U. Schoop, *Die Verzinkung nach dem Schoopschen Metallspritzverfahren*. Vf. bespricht die Anwendungsformen seines Verf. und erörtert die praktischen und gewerblichen Vorzüge desselben. (Chem.-Ztg. 35. 1434—36. 28/12. 1911. Zürich.)  
LÖB.

Ernst Luksch, *Über den Einfluß der Sauerstoffwaschmittel auf die Faser*. Die im Handel befindlichen Sauerstoffwaschmittel sind gewöhnlich Seifensodagemische, welche relativ große Mengen von Sauerstoffbleichmitteln, meist ca. 10% Natriumperborat, enthalten. Vf. prüfte die Schwächung von verschiedenen starken Geweben aus Leinen, Baumwolle und Schafwolle. Der mittlere Festigkeitsverlust betrug nach 6-maliger Wäsche bei Anwendung von 50% Seife und 50% Krystallsoda: Leinen ca. 15—20%, Baumwolle 18,5—22,5%, Wolle 15—20%; bei Anwendung von 45% Seife, 45% Krystallsoda und 10% Perborat: Leinen 24,5—39%, Baumwolle 29—43%, Wolle 24° bis zur fast völligen Zerstörung bei feinen Geweben. — Eine Reihe von Verss. mit farbigen Stoffen ergab, daß alle Ausfärbungen mit Farbstoffen, welche farblose Oxydationsprodd. liefern, entsprechend dem Sauerstoffgehalt des Waschmittels mehr oder weniger schnell weggeätzt werden. Hierzu gehören die lichtechtesten Farbstoffe. Weniger leicht oxydierbare Farbstoffe, die aber geringe Reibechtheit besitzen, z. B. Indigo, leiden ebenfalls durch das Waschen mit Perboratpulvern, indem sie nach dieser Behandlung bedeutend mehr abrußen als vorher. — Bei ganz dünnem Gewebe, wie Musseline oder Spitzen, ließen sich die Festigkeitsverluste nicht feststellen, weil diese Stoffe noch während des Waschens widerstandlos wurden. Auch mercerisierte Baumwolle ergab abnorm ungünstige Resultate. (Chemisch-techn. Mitteilungen der Versuchsanstalten an der Staatsgewerbeschule Wien 17.; Seifensieder-Ztg. 39. 3—5. 3/1.)  
HÖHN.

W. Fahrion, *Bemerkungen zu der Abhandlung von W. P. Dreaper: Ein Vergleich des Färbe-, Gerbe- und Vulkanisationsprozesses* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 253; C. 1911. II. 60). Die drei genannten Prozesse lassen sich in ihrer Gesamtheit nicht auf dasselbe Schema zurückführen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 243. Nov. [26/10.] 1911. Höchst.)  
HÖHN.

Carl Mayer, *Krapplacke, Alizarinlacke und ihr moderner Ersatz*. Angaben über Geschichte, Darst. und Verwendungsfähigkeit dieser Präparate. (Chem.-Ztg. 35. 1353—54. 7/12. 1911.)  
HÖHN.

Wilhelm Frank, *Bleichen und Färben von Kunstseide*. Das Bleichen von Nitrocellulose-, Kupferoxydammoniak- und Viscoseseide erfolgt am besten durch Wasserstoff- oder Natriumperoxyd. Für das Färben mit basischen, sauren, substantiven Farbstoffen, Schwefel- und Küpenfarbstoffen werden Vorschriften angegeben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 11. 1—3. 1/1.)  
HÖHN.

Felix Fritz, *Über Linoleumzement*. Durch Zusammenschmelzen von Linoxyn mit Kolophonium und Kaurikopal gewann WALTON das Linoleum; die erste Linoleumfabrik der Welt gründete er 1864 in Staines bei London. Gegenwärtig wird meist eine Mischung von etwa 79% Linoxyn, 14% Kolophonium und 7% Kaurikopal verwandt. Das oxydierte Leinöl soll dem Linoleumzement hauptsächlich seine Elastizität erteilen, das Kolophonium soll ihm die starke Bindekraft verleihen, ebenso der Kaurikopal, dem aber noch die wichtige Eigenschaft, eine gewisse Härtung und damit eine größere Widerstandsfähigkeit der fertigen Ware gegen Abnutzung hervorzubringen, zugesprochen werden muß. Vf. erörtert noch die Möglichkeit der Verwendung anderer Kopal, teilt Analysen von dem in der Linoleumfabrikation benutzten Waltonöl mit und bespricht schließlich die praktische Bereitung des Linoleumzements. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 5—8. Januar. Bremen.)  
ROTH-Cöthen.

Maurice de Kegel, *Die kolloiden Reaktionen und ihre Anwendung auf die Färbung der Hölzer*. Die Technik des Beizens und Färbens der verschiedenen Holzarten wird ausführlich beschrieben. Für die verschiedenen Nuancen werden Farbrezepte angegeben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 348—55. 19/11. 1911.)  
HÖHN.

C. Göpner, *Über die Herstellung des Nitroglycerins*. In einer Fabrik, in der der Nitrierapparat gleichzeitig zum Abscheiden des Nitroglycerins verwendet wurde, erfolgte, wahrscheinlich infolge Auftropfen von Glycerin auf das Nitroglycerin während der Scheidung, eine Explosion. Derartige Unglücksfälle lassen sich indes bei der in WALTHAM ABBEY gebräuchlichen Arbeitsweise, die Vf. nach einem Vortrag von NATHAN und RINTOUL (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 193; C. 1908. II. 496) ausführlich beschreibt, vermeiden. Die Verwendung von Tropfhähnen, die in WALTHAM ABBEY durch Gummischläuche ersetzt sind, erscheint unbedenklich. (Chem. Ind. 35. 8—15. 1/1. Hamburg.)  
HÖHN.

P. Vieille, *Einwirkung nitrosrer Gase auf die Pulver B*. Die bei der allmählichen Veränderung der Pulver abgespaltenen Gase enthalten keine merklichen Mengen nitrosrer Gase, sondern nur niedere Oxyde des N oder freien N. Die bei der Lagerung von Kriegspulvern beobachteten roten Dämpfe scheinen nur aufzutreten bei Ggw. einer oxydierenden Atmosphäre, welche das aus den Pulvern abgespaltene NO in NO<sub>2</sub> überführt. Diese Abspaltung von NO rührt entweder von der normalen Denitrierung eines gesunden Pulvers bei jeder Temp. oder auch von der Zerschadhafter Pulverstücke (beobachtet bei älterem Pulver „ohne AM“) her. Die von der normalen Denitrierung herrührende Stickoxydabspaltung ist nur bei höheren Temp. merklich; sie läßt sich bewerten zu  $\frac{1}{10}$  des Gesamtsickstoffverlustes, also  $\frac{1}{100}$  ccm pro Gramm Pulver in der Stunde bei 110°, im Tag bei 75°, im Monat bei 40° und im Jahr bei normaler Temp. (15—20°). Andererseits ist die B. von



NO aus schadhafte Pulvern sehr erheblich; sie war bei einer Probe („ohne A M“) 700—800 mal beträchtlicher als aus gesunden Pulvern. Ihre Änderung mit der Temp. folgte demselben Gesetz, so, daß schadhafte Pulver „ohne A M“ pro Stunde so viel NO entwickelt als gesunde Pulver pro Monat.

Die Einw. nitroser Gase auf die Armeepulver ist ganz verschieden, je nachdem sich die Pulver in dichten oder unvollständig geschlossenen Behältern befinden. Die Pulver B können merkliche Mengen nitroser Dämpfe absorbieren, ohne dadurch ihre Widerstandsfähigkeit zu ändern, andererseits ist die Absorptionsfähigkeit für nitrose Gase (außer Pulver ohne A M) nicht so hoch, daß eine allgemeine Zers. zu befürchten ist. Die ersten Anzeigen einer Änderung liegen in dem auffallend raschen Eintreten der ersten Rötung beim Test und in der Verminderung des Stickstoffgehalts. (Mém. poudr. salp. 15; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 441—43. 1/12. 464—69. 15/12. 1911.)

HÖHN.

## Patente.

Kl. 3a. Nr. 243319 vom 3/6. 1911. [5/2. 1912].

Oehler & Co., G. m. b. H., Groß-Krotzenburg a. M., *Verfahren zum Parfümieren von künstlichen Blumen und den Stoffen zu ihrer Herstellung.* Der zu parfümierende Gegenstand wird mit in Tetrachlorkohlenstoff oder ähnlichen Lösungsmitteln gel. Blütenölen behandelt.

Kl. 12i. Nr. 243366 vom 10/10. 1909. [7/2. 1912].

Albert Pietzsch und Gustav Adolph, München, *Verfahren zur Gewinnung von Kaliumpersulfat aus Ammoniumpersulfat.* Ammoniumpersulfatlg. mit einem Gehalt von z. B. 150 g im Liter wird mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat unter kräftigem Umrühren und gelindem Erwärmen umgesetzt. Das Kaliumpersulfat scheidet sich in Form feiner Krystallplättchen aus und wird durch Abnutschen gewonnen.

Kl. 12i. Nr. 243367 vom 24/3. 1909. [10/2. 1912].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff durch Verbrennung pulverförmiger Mischungen aus Chloraten, Perchloraten, Nitraten usw. einerseits und die Verbrennung unterhaltenden Stoffen andererseits.* Es ist möglich, pulverförmige Mischungen aus sauerstoffabgebenden Stoffen in einem Behälter aus an sich im Sauerstoff verbrennbarem Metall ohne starke Erhitzung oder gar Verbrennung der Behälterwandung zu verbrennen, wenn die pulverförmige Mischung unter Vermeidung eines Zwischenraumes zwischen Behälter und Mischung eingefüllt und so in unmittelbarer Berührung mit den Behälterwandungen zur Verbrennung gebracht wird.

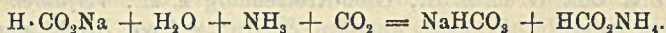
Kl. 12i. Nr. 243368 vom 15/4. 1908. [10/2. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Feste, haltbare, mit Wasser Wasserstoffsperoxyd liefernde Gemische,* bestehend aus Natriumperborat mit weniger als 2 Molekülen Krystallwasser und aus festen sauren Verbb. mit Ausnahme der deren Seifen entsprechenden Fettsäuren. Man erhält ein trockenes Pulver, das haltbar ist, ohne daß eine Verflüssigung, Umsetzung oder ein Sauerstoffverlust eintritt. Nimmt man von der festen S. so viel, daß auf 1 Molekül Perborat 1 Molekül-Äquivalent von freiem Säurerest kommt, z. B.

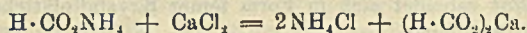
$\frac{1}{2}$  Molekül freier Weinsäure, so erhält man beim Zersetzen des Gemisches mit W. das entsprechende Salz der angewandten S. und freie *Überborsäure*, die in Borsäure und *Wasserstoffsperoxyd* zerfällt. Sind die sauren Substanzen stark sauer, so ist es vorteilhaft, solches Perborat anzuwenden, das nicht wesentlich mehr als 1 Molekül W. hat; zum Mischen mit schwächeren SS., z. B. schwer l., organischen, sauren Salzen, darf der Wassergehalt sich dem Gehalt von 2 Molekülen nähern. Mischungen mit Perborat von zwei und mehr Molekülen Krystallwasser sind unbeständig. Setzt man den Gemischen Katalyte zu, so erhält man mit W. Sauerstoff. Die den Seifen entsprechenden Fettsäuren sind von den zu verwendenden sauren Verbb. ausgenommen.

Kl. 12o. Nr. 243225 vom 31/5. 1910. [5/2. 1912].

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Emil Franke und Walter Kirchner**, Grünau, Mark, *Verfahren zur Darstellung von Ameisensäure aus Alkaliformiaten*. Bei der Darst. von *Ameisensäure* aus Formiaten wird von Natriumformiat ausgegangen. Man erhält dabei als Nebenprod. das Natriumsulfat, dessen geringer Preis nicht im Verhältnis steht zu den Kosten des in den Prozeß eingeführten Ätznatrons. Es gelingt, durch Anwendung des Solvayprozesses auf das Natriumformiat dieses in das Ammonium-, bezw. Calciumsalz umzuwandeln und das Natrium als Bicarbonat auszufällen nach der Gleichung:



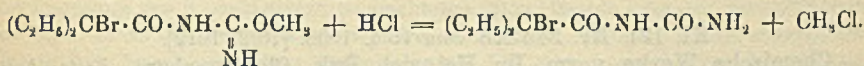
Das Bicarbonat läßt sich in bekannter Weise über Carbonat und Ätznatron in das Formiat überführen. Ferner gelingt es, das *Ammoniumformiat* aus den Laugen durch Eindampfen und Kaltrühren in fein verteilter wasserfreier Form zu erhalten. Es läßt sich mit Schwefelsäure fast quantitativ in konz. Ameisensäure und Ammoniumsulfat umwandeln. Sämtliche Schwefelsäure wird so im Ammoniumsulfat als wertvolles Nebenprodukt gewonnen. Andererseits wurde gefunden, daß man die Ammoniumformiatlauge mit Chlorealcium umsetzen kann zu *Calciumformiat* und Chlorammonium nach der Gleichung:



Das Calciumformiat scheidet sich bei geeigneter Konzentration als Bodenkörper ab. Die Lauge liefert, mit Ätzkalk behandelt, sämtliches Ammoniak zurück und die zur Umsetzung nötige Chlorealciumlauge. Das Calciumformiat wird mit Schwefelsäure auf Ameisensäure u. Calciumsulfat verarbeitet; das Ammoniak wird in den Prozeß zurückgenommen.

Kl. 12o. Nr. 243233 vom 1/9. 1910. [5/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld**, *Verfahren zur Darstellung von Bromdiäthylacetylharnstoff*, darin bestehend, daß man die Bromdiäthylacetylisoharnstoffäther (C. 1911. II. 1622) in Gestalt ihrer Salze, mit oder ohne Zusatz von Lösungs-, bezw. Verdünnungsmitteln, oder unter Zusatz von SS. erhitzt:



Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Bromdiäthylacetylharnstoff* aus *Bromdiäthylacetylisoharnstoffmethyläther* und aus dessen Chlorhydrat.

Kl. 12o. Nr. 243416 vom 19/4. 1910. [10/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld**, *Verfahren zur Darstellung von Pentachlorbenzaldehyd*. Es wurde gefunden, daß *Pentachlorbenzalchlorid*,

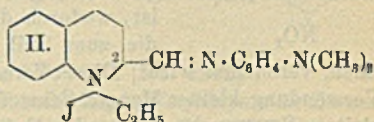
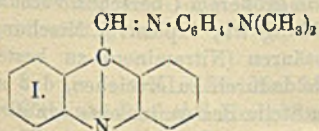
welches man, abgesehen von der Chlorierung des Benzalchlorids, auch durch Chlorieren von Pentachlortoluol oder Pentachlorbenzylchlorid bei höherer Temp. erhalten kann, sich in den technisch wertvollen *Pentachlorbenzaldehyd* dadurch überführen läßt, daß man es mit konz. oder rauchender Schwefelsäure behandelt. — *Pentachlorbenzaldehyd* krystallisiert aus Bzl.-A. in langen Nadeln, F. 197—199°; er ist ll. in Bzl., wl. in A.

Kl. 12 p. Nr. 243069 vom 6/1. 1910. [31/1. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Dialkylaminodimethylphenylpyrazolon, Kaffein und aromatischen Säuren*, darin bestehend, daß man auf mindestens molekulare Mengen des ersteren äquimolekulare Mengen von *Kaffein* u. aromatischen SS. bei An- oder Abwesenheit eines Verdünnungsmittels einwirken läßt. Die Verbb. sind nicht nur in Ggw. von W., sondern auch durch Zusammenschmelzen und in Ggw. von anderen Lösungsmitteln, wie A. u. dgl., zu gewinnen, ebenso entstehen sie auch durch doppelte Umsetzung aus den Salzen der Komponenten. Durch Abdunsten des Lösungsmittels, am bestem im Vakuum bei niedriger Temp., erhält man die Prodd. in fester Form. Versucht man die festen Prodd. aus einem Lösungsmittel umzukristallisieren, so gelingt das nicht; sie sind nämlich in weitgehendem Maße dissoziiert, u. je nach der Natur des Lösungsmittels, welches man benutzt, krystallisieren die wl. Komponenten zunächst teilweise aus. Die festen Prodd. zeigen keinen scharfen F. Beim Erhitzen färben sie sich rasch dunkel und dissoziieren stark in ihre Komponenten. Die Lsgg. geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verbb. aus *Dimethylaminodimethylphenylpyrazolon, Kaffein* und *Salicylsäure, Benzoesäure* oder *Phthalsäure*.

Kl. 12 p. Nr. 243078 vom 4/1. 1911. [31/1. 1912].

A. Kaufmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinreihe*. Es wurde gefunden, daß *Cyclammoniumbasen*, die in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Ringstickstoffatom eine Methylgruppe enthalten, mit p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine Kondensationsprodukte (Azomethine) zu liefern vermögen. Als solche Basen sind angeführt: Chinaldin, Lepidin,  $\alpha$ -Methylisochinolin,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin. Die Kondensation erfolgt durch Erhitzen der Komponenten für sich oder in einem Lösungsmittel, wie z. B. A., und unter Ausschluß oder bei Gegenwart eines alkalisch reagierenden Kondensationsmittels, wie z. B. Piperidin, Kali oder Natriumcarbonat. Die Konstitution der gebildeten Kondensationsprodd. als Azomethinverbb. geht daraus hervor, daß sie durch Verseifung leicht in Aldehyde und die entsprechenden Aminbasen gespalten werden. — Beim Zusammenschmelzen von  $\gamma$ -Nitrosodimethylamin und *ms-Methylacridin* tritt bei 100—120° lebhaftes Wasserentw. ein, und die anfänglich grüne Fl. erstarrt allmählich zu einem rostbraunen Krystallkuchen von *ms-p-Dimethylaminophenylazomethinacridyl* (I.), rote Krystalle (aus A.),



F. 242—245°; wl. in den meisten Lösungsmitteln; ll. in verd. Mineralsäuren unter Spaltung in *ms-Acridylaldehyd* und p-Aminodimethylanilin. — Aus *Chinaldinjodäthylat* u. *p-Nitrosodimethylanilin* entsteht in alkoh. Lsg. auf Zusatz von Piperidin

das Jodäthylat des 2-*p*-Dimethylaminophenylazomethinchinolyls (II.), grüne Nadeln, F. ca. 200° (unter Zers.); unl. in Ä. und Bzl.; Lsg. in A. tiefblau, in W. etwas rötlicher. — Die Prodd. sind wegen ihrer Empfindlichkeit SS. gegenüber als Farbstoffe unbrauchbar. Sie sollen zur Darst. der entsprechenden Aldehyde und als Ausgangsstoffe zur Herst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Prodd. dienen.

**Kl. 12 p. Nr. 243196** vom 12/8. 1910. [3/2. 1912].

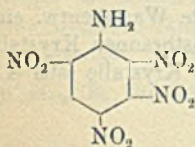
**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Ketodihydrobenzoparathiazin*. Es wurde gefunden, daß sich das farblose Ketodihydrobenzoparathiazin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 608. 2393) beim Erhitzen über seinen F. zweckmäßig in Ggw. eines indifferenten, an der Rk. nicht teilnehmenden Verdünnungs- oder Lösungsmittels, unter Wassererspaltung in einen roten krystallinischen Körper verwandelt. Dieser schm. bei 358° (unter Zers.); er ist unl. in A., die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Das Prod. soll zur Herst. von Farbstoffen dienen.

**Kl. 12 p. Nr. 243197** vom 1/4. 1910. [5/2. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Derivates des 4-Methylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons*. Es wurde gefunden, daß man zu einer therapeutisch wertvollen Verb. gelangen kann, wenn man auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon Isovaleriansäure oder deren Ersatzmittel einwirken läßt. Anstatt von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon auszugehen, kann man auch das im Patent 227013 (C. 1910. II. 1346) beschriebene 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon oder analoge Verb. mit Jodmethyl oder seinen Ersatzmitteln behandeln. 4-Isovalerylmethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon krystallisiert aus Ä. in farblosen Krystallen, F. 89 bis 91°; in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg., ll. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt Geruch nach Isovaleriansäure auf. Das als Ausgangsmaterial benutzte 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon kann man darstellen, indem man Formylaminoantipyrin (LIEBIGS Ann. 203. 64) methyliert und das Formylmethylamino-phenyldimethylpyrazolon verseift; oder man erhitzt 4-Brom-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Monomethylaminlg. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon bildet ein Öl, das beim Stehen zur Krystallmasse erstarrt. Es ist in fast allen Lösungsmitteln ll. Seine wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Die Formylverb. schm. bei 107–108°.

**Kl. 12 q. Nr. 243079** vom 10/7. 1910. [2/2. 1912].

**Bernhard J. Flürscheim**, Fleet, Engl., *Verfahren zur Darstellung von Tetranitroanilin*. Bei der Nitrierung von *m*-Nitranilin erhält man Tetranitroanilin nebenstehender Formel, wenn man in salpeterschwefelsaurer Lsg. arbeitet u. dafür sorgt, daß die Schwefelsäure dem *m*-Nitroanilin und den als Zwischenprodd. entstehenden Dinitranilinen gegenüber stets in größerem Überschuß vorhanden ist, wodurch die Abscheidung wl., explosiver Mischungen, die zum Teil aus Diazosäuren (Nitraminen) zu bestehen scheinen, vermieden wird. Dieser Zweck ist auch dadurch zu erreichen, daß man, bei Verwendung kleiner Mengen Schwefelsäure, an Stelle des Amins eine von diesem abgeleitete SCHIFFsche Base oder N-Acidylverb. oder ein Kernsubstitutionsderivat mit während der Nitrierung abspaltbarem sauren Substituenten der Nitrierung unterwirft, da alsdann, bei Verwendung genügender Mengen des Nitrierungsmittels, die durch allmähliche Abspaltung des Aldehyds, bezw. der S., bezw. der Kernsubsti-



tuenten entstehenden explosiven Zwischenprodd. zum Tetranitroanilin weaternitriert werden, bevor sie eine erhebliche Konzentration erreichen können. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Nitrierung von *m*-Nitranilin, *m*-Nitroacetanilid, 3,4-Dinitro-1-aminobenzol, 3,4-Dinitro-1-acetylaminobenzol, 2,3-Dinitro-1-aminobenzol, 2-Amino-4-nitrobenzol-1-carbonsäure, 3-Nitro-1-aminobenzol-4-sulfosäure und von *m*-Nitrobenzyliden-*m*-nitranilin. — Tetranitroanilin bildet gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 210° (unter Zers.). Die in 3-Stellung zur Aminogruppe befindliche Nitrogruppe ist leicht austauschbar; die Acetonlsg. von Tetranitroanilin gibt mit wss. Natriumacetatlsg. *Trinitro-m-aminophenol*. Das Tetranitroanilin soll zur Herst. von Sprengstoffen und von Farbstoffen Verwendung finden.

**Kl. 16. Nr. 243226** vom 9/8. 1908. [5/2. 1912].

**Heinrich Schröder**, Neindorf b. Hedwigsburg, *Verfahren zur Umwandlung von stäubendem Kalkstickstoff in nicht stäubendes Material*, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kalkstickstoff solche Mengen von W. und Chlorcalcium oder Chlormagnesium zumischt, als nötig ist, um sowohl den schon vorhandenen als auch den durch die Zers. von vorhandenem Calciumcarbid entstehenden Kalk zu binden u. mit ihm beschwerende Schichten um die in der M. vorhandenen Kohlenpartikelchen zu bilden. An Stelle von reinem Calcium- oder Magnesiumchlorid kann man auch künstliche oder natürliche Gemische dieser Chloride mit anderen Salzen oder sonstigen Stoffen verwenden. Insbesondere vorteilhaft sind als solche Mischungen die durch Aufschließung von Rohphosphaten mit Salzsäure oder anderen CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> bildenden Reagenzien gewonnenen Prodd.

**Kl. 17g. Nr. 243031** vom 25/3. 1910. [30/1. 1912].

**Armando Levi-Cases**, Padua, Ital., *Verflüssigungsverfahren für Gase mit niedriger kritischer Temperatur mittels Verdichtung und Expansion*, dadurch gekennzeichnet, daß der bei jedem Kreislauf nicht verflüssigte Teil des verdichteten Gases in einer Wärmekraftmaschine an einem beliebigen Wärmekraftprozeß teilnimmt, wobei Verdichtungswärmemengen aus dem für die nächsten Verflüssigungskreisläufe bestimmten verdichteten Gase auf das nicht verflüssigte Gas übertragen und somit in der Wärmekraftmaschine nutzbar gemacht werden, u. wobei die aus der Kraftmaschine gewonnene Leistung zum Betrieb des Verflüssigungsapp. oder zu fremden Zwecken benutzt wird.

**Kl. 18b. Nr. 243237** vom 18/3. 1911. [5/2. 1912].

**Carl Bingel**, Leipzig, *Verfahren nebst Ofen zur Herstellung eines Gußeisens von hoher Festigkeit aus Gußeisen- und Schmiedeeisen- oder Stahlabfällen im Kupolofen*. Der Zusatz der Schmiedeeisen- und Stahlabfälle zu dem Gußeisen erfolgt in der Weise, daß zunächst eine gewisse Menge von Schmiedeeisen- oder Stahlabfällen, und zwar etwa 10—15% des Roheisenansatzes, mit dem gesondert geschmolzenen Roheisen gemischt, dieses Gemisch alsdann wieder in den Kupolofen eingeführt u. nochmals in ein- oder mehrfacher Wiederholung mit weiteren Mengen von Schmiedeeisen- oder Stahlabfällen außerhalb des eigentlichen Kupolofens gemischt wird.

**Kl. 18c. Nr. 243238** vom 5/6. 1910. [5/2. 1912].

**William Richard Hodgkinson**, Blackheath, Engl., *Verfahren zum Zementieren von Eisen, Eisenlegierungen und weichem Stahl, sowie von Gegenständen aus diesen Stoffen mittels stickstoffhaltiger Gase und Gasgemische*, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu kohlenende Gut in der Wärme der Einw. der Dämpfe aussetzt, welche aus stickstoffhaltigen carbocyclischen oder heterocyclischen Stoffen oder Mischungen

derselben durch Wärme entwickelt werden. Geeignete stickstoffhaltige Verbb. sind z. B. die primären Amine, wie Anilin, Toluidin, Naphthylamine u. dgl., ihre Salze oder Verbb. mit SS., wie die Acetate, Formiate, Phosphate u. dgl., Formyl, Acetyl und ähnliche Derivate, wie Formanilid, Acetanilid, ferner die sekundären und tertiären Amine u. Aminderivate, wie Pyridin, Chinolin u. ihre Salze oder Verbb. mit SS., wie Acetate, Formiate, Phosphate u. dgl., Stoffe vom Typus des Phenylhydrazins und ihre Salze, die Amide oder Ammoniumsalze, wie Ammoniumbenzoat, Ammoniumnaphthoat u. dgl.

**Kl. 21r. Nr. 243084** vom 30/1. 1910. [1/2. 1912].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Bogenlampe*, bei welcher der Lichtbogen in einer durchsichtigen Röhre eingeschlossen ist. Es wurde gefunden, daß man Lichtbogen von großer Intensität u. ausgezeichneter Konstanz erhält, wenn man den Effektlichtbogen in einem durchsichtigen Rohr oder ähnlichem Gefäß brennen läßt und ihn in einen bewegten Gasmantel einschließt, wobei man nur Sorge zu tragen hat, daß die Bewegung des Gasmantels eine genügende Intensität besitzt. Der bewegte Gasmantel kann entweder in der Weise erzeugt werden, daß man die Luft in wirbelnder Bewegung oder durch Öffnungen, die über die Rohroberfläche verteilt sind, in das Rohr einführt.

**Kl. 22a. Nr. 243122** vom 19/2. 1911. [2/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen*. Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverbb. von Acidyl-p-phenylendiaminen oder Acidyl-1,4-naphthylendiaminen oder ihrer Derivate mit einer eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponente vereinigt, das erhaltene Zwischenprod. weiter diazotiert u. mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure kuppelt, nochmals diazotiert und mit *Methylketol* ( $\alpha$ -Methylindol) oder *Pyrazolonen* kuppelt und in den erhältlichen Trisazofarbstoffen die Acidylgruppe durch Verseifen abspaltet. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man statt der Acidyl-p-phenylendiamine oder Acidyl-1,4-naphthylendiamine die entsprechenden Nitroverbb. verwendet u. in den so erhältlichen Trisazofarbstoffen die Nitrogruppe reduziert. — Die Farbstoffe färben Baumwolle in grünblauen bis grünen Tönen an; durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser, z. B. mit  $\beta$ -Naphthol, erhält man Färbungen von sehr guter Wasch- und Lichtechtheit, die sich außerdem noch dadurch auszeichnen, daß sie mit Hydrosulfit vorzüglich weiß ätzbar sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Diazoverbb. aus *1-Amino-4-acetylaminobenzol-2-sulfosäure*, *2-Oxalylamino-4-chlor-5-amino-1-anisol*, *1-Acetylamino-4-aminonaphthalin-6-sulfosäure* und aus *1-Amino-4-nitronaphthalin-6-sulfosäure*.

**Kl. 22a. Nr. 243123** vom 7/10. 1910. [1/2. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Werden die aus Aminoanthrachinonsulfosäuren erhältlichen Diazoverbb. mit Acetessigaryliden gekuppelt, so erhält man Azofarbstoffe von großem Glanz. So ist beispielsweise der aus *2,3-Aminoanthrachinonsulfosäure* u. *Acetessiganilid* erhältliche Azofarbstoff ein Wollfarbstoff von äußerst klarer gelber Nuance.

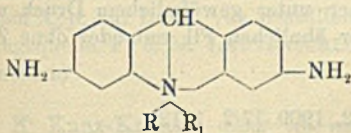
**Kl. 22a. Nr. 243124** vom 22/5. 1910. [2/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von braunen, tertiären Trisazofarbstoffen für Baumwolle*, darin bestehend, daß man Diazosulfosäuren oder -carbonsäuren nacheinander mit 2 Mol. gleicher oder verschiedener Amine der Benzolreihe mit freier p-Stellung, oder daß man Di-

azoverbb. mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamin, 1,6- oder 1,7-Naphthylaminsulfosäure und 1 Mol. eines der genannten Benzolderivate in beliebiger Reihenfolge vereinigt, die so gebildeten Aminodisazokörper weiter diazotiert und mit *Nitrophenylendiamin*, *Nitrotoluylendiamin* oder *Dioxychinolin* kuppelt. Als Benzolderivate in Mittelstellung kommen Anilin, o-Anisidin und m-Anisidin und deren Homologe und Substitutionsprodukte in Betracht.

Kl. 22b. Nr. 243085 vom 11/10. 1910. [30/1. 1912].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3,6-Diamino-10-alkylacridiniumverbindungen*. Das 3,6-Diaminoacridin (vgl. Patent 230412; C. 1911. I. 440) kann am Ringstickstoff alkyliert werden. Zweckmäßig acyliert man zunächst die Aminogruppen, alkyliert hierauf und verseift endlich die Acylaminoverb. Man erhält so die bisher unbekanntenen 3,6-Diaminoalkylacridiniumverb., bezw. deren Salze (nebenst. Formel, wobei  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_6H_5CH_2$  usw.,  $R_1 = Cl$ ,  $SO_3H$ ,  $NO_3$  usw. bedeutet). Diese Verb. sind wertvolle Farbstoffe; gegenüber dem Ausgangsmaterial zeigen sie den Vorzug ausgezeichneter Sodaechtheit. Außerdem haben sie sich als hervorragende Spezifika gegen Schlafkrankheit und andere durch Trypanosomen und ähnliche Parasiten hervorgerufene Infektionskrankheiten erwiesen.



— Das aus acetyliertem Diaminoacridin mit Hilfe von p-Toluolsulfosäuremethylester (mit nachfolgender Verseifung) dargestellte 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid (rote Nadeln) ist in k. W. äußerst ll. mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz, die beim Erwärmen oder Verdünnen stark zunimmt. Die Lsgg. in Methyl- u. Äthylalkohol zeigen sehr starke, prächtig grüne Fluorescenz. — Tannierte Baumwolle wird in soda- und seifechten gelben Tönen angefärbt.

Kl. 22b. Nr. 243086 vom 10/12. 1910. [1/2. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe*, darin bestehend, daß man *Methylendisalicylsäure* oder ihre Abkömmlinge bei Ggw. von Oxydationsmitteln mit solchen Salicylsäurederivaten kondensiert, die bei freier p-Stellung zur Hydroxylgruppe einen oder zwei indifferente Substituenten in m-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten oder die genannten Komponenten bei Ggw. von Oxydationsmitteln zu Leukosäuren zusammen kondensiert und diese dann oxydiert oder aber die entsprechenden *Formaurindicarbonsäuren* mit den genannten Salicylsäurederivaten kondensiert und die Leukosäuren oxydiert. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von *Methylendi-o-kresotinsäure* mit *s-Xylenol-o-carbonsäure*,  $OH : CH_3 : CO_2H = 1 : 3 : 5 : 2$ .

Kl. 22g. Nr. 243384 vom 17/7. 1910. [10/2. 1912].

Carl Ferdinand Ljungdahl, Göteborg, *Verfahren zur Herstellung von Spachtel-farbenpräparaten*. Es werden Mehl, W., Kreide und Öl zusammen erhitzt bei einer Temp., die je nach der gewünschten Qualität des hergestellten Prod. zu bemessen ist.

Kl. 23a. Nr. 243243 vom 20/1. 1911. [9/2. 1912].

Conway Frhr. von Girsewald, Halensee b. Berlin, *Verfahren zur Extraktion von Knochen, Leimleder und ähnlichen Materialien mit flüchtigen Lösungsmitteln*

im Vakuum, darin bestehend, daß die zur Kondensation der Lösungsmitteldämpfe innerhalb der Poren des Extraktionsgutes erforderliche Aufhebung des Vakuums durch Einblasen von Dämpfen des benutzten oder eines anderen Lösungsmittels in den Extraktor bis zur Erzielung des für die Kondensation günstigsten Druckes bewirkt wird.

**Kl. 23b. Nr. 243385** vom 20/5. 1911. [8/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240878 vom 2/7. 1910; C. 1912. I. 61.)

**Konrad Kubierschky**, Eisenach, *Verfahren zur Destillation von Mineralölen o. dgl. mit überhitztem Wasserdampf*. Der von seiner Überhitzerwärme befreite und nicht kondensierte Wasserdampf wird ganz oder teilweise für sich kondensiert, und der gegebenenfalls unkondensierte Rest, wie beim Verf. des Hauptpatentes, durch den Überhitzer hindurch wieder in den Destillator zurückgeführt.

**Kl. 38h. Nr. 243227** vom 28/9. 1910. [7/2. 1912].

**Höntsch & Co.**, Dresden-Niedersedlitz, *Verfahren zum Konservieren von Holz*, darin bestehend, daß man das Holz mit einer unter gewöhnlichem Druck mit Acetylen gas gesättigten Lsg. von Acetonöl oder ähnlichen Fl. mit oder ohne Zusatz von Harzen durchtränkt.

**Kl. 39b. Nr. 243346** vom 1/12. 1909. [7/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 221310 vom 1/11. 1908; C. 1910. I. 1858.)

**Wolfgang Ostwald**, Leipzig, und **Walter Ostwald**, Buckow, Kr. Lebus, *Verfahren zur Verhinderung oder Verlangsamung des Verderbens von fertigen Gummgegenständen*. Die Gegenstände werden mit neutralen oder basischen aromatischen oder heterocyclischen stickstoffhaltigen Körpern, Alkaloiden oder deren Lsgg. oder Gemischen imprägniert.

**Kl. 45i. Nr. 243252** vom 6/7. 1910. [5/2. 1912].

**Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger**, Flörsheim a/M., *Verfahren zur Herstellung verbesserter arsenhaltiger Spritzbrühen zur Schädlingsbekämpfung*. Zink-, Kupfer- oder Magnesiumsalze der arsenigen S. oder der Arsensäure, bezw. Schwefelarsenverb. werden mit kolloidalen Körpern in ammoniakal. Lsg. gebracht und die so erhaltenen Lsgg. in W. suspendiert.

**Kl. 48a. Nr. 243228** vom 23/10. 1910. [6/2. 1912].

**Wilhelm Pfanhauser**, Leipzig, *Verfahren, um elektrolytisch hergestellte Metallüberzüge glänzend zu machen*, dadurch gekennzeichnet, daß der auf elektrolytischen Wege überzogene Gegenstand durch äußere Wärmezufuhr auf eine Temp. gebracht wird, bei welcher das Überzugsmaterial weich wird, und daß es dann einem glättenden Druck ausgesetzt wird.

**Kl. 53d. Nr. 243539** vom 28/1. 1908. [9/2. 1912].

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

**Karl Heinrich Wimmer**, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von koffeinfreiem Kaffee*. Die rohen Kaffeebohnen werden mit W. oder wss. Fl. oder nassem Dampf gequollen, dann mit flüchtigen, organischen Lösungsmitteln für Kaffeein, wie Bzl., Chlf. usw. extrahiert.