

# Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 10.

6. März.

## Apparate.

Alexander Charles Cumming, *Notizen über Thermostaten und dazu gehörige Apparate*. Durch schematische Zeichnungen ergänzter Bericht über Neuerungen an Thermostaten, Regulatoren, Schüttel- und Rührvorrichtungen. (Chem. News 104. 307—9. 29/12. 1911.)  
FRANZ.

Philip Blackman, *Ein neuer Trichter. III*. Für schnelle Filtrationen sind Trichter von der Gestalt abgestumpfter Kegel zu empfehlen, die von TOWNSON u. MERCER, London, hergestellt werden. (Chem. News 104. 312. London. Stoke Newington. 33a, Princess May Road.)  
FRANZ.

Gebr. Ruhstrat, *Apparat zur Demonstration des Gesetzes von Faraday und zur Bestimmung der Äquivalentgewichte*. Der App. besteht im wesentlichen aus mehreren hintereinander aufgestellten MOHR'schen Wagen, an deren einem Arm eine Metallkathode (Platin, Silber, Kupfer) hängt. Der andere Arm spielt auf einer weithin sichtbaren Skala. Die verschiedenen Metallsalzlsgg., in welche die einzelnen Kathoden tauchen, liegen im gleichen, mit einem Demonstrationsgalvanometer versehenen Stromkreis. Die Anwendung dieses App. ergibt sich nach dieser Beschreibung von selbst. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 45—46. 1/1. Göttingen.)  
SACKUR.

A. Boltzmann, *Über die Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse und einen Temperator für das Füllwasser*. Prüfung der Glasgeräte mittels Wägung des durch die Marken gegebenen Wasserinhaltes und Reduktion des Volumens werden kurz besprochen. Neben der Wägung ist die Messung der Temp. des Füllwassers für die Volumbest. von ausschlaggebender Bedeutung. Bei Entnahme des W. aus einer größeren Vorratsflasche ändert sich, besonders in der kälteren Jahreszeit, oftmals die Temp. des W. während der Beobachtung; ein zur Reduktion dieser Temperaturänderung auf ein Minimum konstruierter *Temperator* besteht aus neun auf einem Brett montierten, durch eine Rohrleitung aus Glas verbundenen Glaskugeln von je ca. 100 ccm. Nach Passieren sämtlicher Kugeln durchströmt das W. diagonal einen zylindrischen Behälter, um darin ein Thermometer zu umspülen, und gelangt dann in das zu überprüfende Meßgefäß. — Eingehender beschrieben wird die Eichung von Meßgeräten auf Einguß. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 277—79. 15/11. 1911. Wien. Lab. d. Normal-Eichungs-Kommission.)  
HÖHN.

F. Henrich und F. Glaser, *Über die gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen*. Durch eine Unters. der Radioaktivität von drei Wiesbadener *Quellen* mittels des Fontaktoskops von ENGLER u. SIEVEKING und des Fontaktometers von MACHE und MEYER konnten die Vf. feststellen, daß beide App. annähernd gleiche Werte ergeben. Die Vf. ziehen das Fontaktoskop dem Fontaktometer vor, da es billiger, handlicher und leichter zu transportieren ist als das Fontaktometer. Ein weiterer Nachteil des letzteren wird dadurch be-

dingt, daß der Zerstreungskörper vom W. benetzt ist, und während des Vers. öfters Wassertropfen von ihm abfallen, wodurch störende Zuckungen des Elektrometerblätthens verursacht werden. Das Fontaktoskop von LÖWENTHAL, das auf demselben Prinzip wie das Fontaktoskop von ENGLER u. SIEVEKING beruht, dürfte zur Prüfung von Quellen nicht geeignet sein, da es zu niedrige Werte liefert. — Bei der Unters. der Kleinen Quelle der Wilhelmheilanstalt war für die Radioaktivität  $i \cdot 10^3$  der Wert 16 gefunden worden. Neuere Unters. ergaben den höheren Wert 20—21 M.-E. Ursache der Differenz war eine Änderung in der Fassung der Quelle. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 16—19. 5/1. 1912. [18/11. 1911.] Erlangen-Wiesbaden.) BUGGE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Band,** *Über ein allgemeines Gesetz der Auflösung.* Für die Gefrierpunkts-erniedrigung  $\Delta t$  einer Lsg. von der molekularen Konzentration  $x$  u. der absoluten Erstarrungstemp.  $T_2$  hatten E. BAUD und L. GAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1687—90; C. 1910. II. 534) die Gleichung:  $\Delta t = K \cdot \lg x \cdot T_2$  abgeleitet. Die Grundlagen für diese Formel waren die Gleichung von CLAPEYRON und die Regel von LINEBARGER-ZAWIDZKI, nach der  $x = \frac{v}{l}$  ist, wenn  $v$  den Partialdruck des gelösten Stoffes in der Lsg. und  $l$  den Dampfdruck des reinen Stoffes bei derselben Temp. bedeutet. Die abgeleitete Gleichung gilt aber nicht allgemein, sondern nur für normale Fl. Zur Ableitung einer ganz allgemeinen Beziehung muß man eine Gleichung zwischen Partialdruck und Konzentration für alle Fl. aufstellen. Mit

Zuhilfenahme der beiden Hauptsätze der Thermodynamik leitet Vf. daher die Gleichung:  $\Delta t = K \cdot \lg x \cdot T_2 - \frac{q}{Q} T_1$  oder  $T_2 = T_1 \frac{1 - \frac{q}{Q}}{1 + K \lg x}$  ab, wo  $q$  die von der Temp. unabhängige Auflösungswärme,  $T_1$  die Erstarrungstemp. des reinen Lösungsmittels u.  $T_2$  die der Lsg. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 198 bis 201. [22/1.\*].) MEYER.

**Robert Taylor Hardman und Arthur Lapworth,** *Elektromotorische Kräfte in Alkohol.* Teil II. *Die Wasserstoffelektrode in Alkohol und der Einfluß des Wassers auf ihre elektromotorische Kraft.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 99. 1417; C. 1911. II. 824.) Wenn die früher (Journ. Chem. Soc. London 97. 19; C. 1910. I. 989) entwickelten Anschauungen über den Einfluß kleiner Mengen W. auf die Wirkungskraft der alkoh. HCl richtig sind, muß man in der Formel für die EMK. eines Elementes mit reversiblen H-Elektroden in Lsgg. verschiedener H-Konzentrationen die Konzentrationen durch die Wirkungskräfte ( $P, P'$ ) ersetzen können, zwischen denen die Gleichung  $P' : P = r : (r + w)$  besteht, so daß aus den Werten der EMK.  $r$  berechnet werden kann. Hiernach wurde für  $r$  bei 25° der Wert 0,127 gefunden, der unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten hinreichend gut mit den früher gefundenen übereinstimmt, wodurch also die Theorie eine weitere Bestätigung findet. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2242—53. Dez. 1911. Manchester. Univ. SCHUNCK Lab.) FRANZ.

**Bruno Thieme,** *Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität.* Es wird ausführlich über die Kohlenstoffausscheidungen berichtet, welche sich zeigen, wenn man in eine Leuchtgasflamme in geringem Abstand voneinander die Pole einer Batterie von 12—100 Volt bringt. Es wachsen an der negativen Elektrode, be-

sonders an den zufällig hervorstehenden Stellen des anfänglich glatten Nd. baumähnliche Rußgebilde hervor, die sich in der Richtung der aufsteigenden Flammengase verlängern. Der Vorgang wird mit der Ionentheorie erklärt u. das mit umso größerem Recht, als es gelang, auch aus Salzflammen die in ihnen enthaltenen Metalle als solche abzusecheiden. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 490—99. 3/1. 1912. [7/9. 1911.] Berlin.)

LEIMBACH.

**Z. Klemensiewicz**, *Über die Entstehung positiver Ionen an erhitzten Metallen.* (Ann. der Physik [4] 36. 796—814. — C. 1911. II. 1898.)

V. ZAWIDZKI.

**Augusto Righi**, *Über die Funkenentladung in einem verdünnten Gase und ihre Umwandlung in ein Bündel magnetischer Strahlen.* (Vgl. S. 5.) Erscheinungen, die Vf. bei der Einw. eines Magnetfeldes auf die elektrodenlose Ringentladung beobachtet hatte, ließen vermuten, daß bei Verwendung eines elektrischen Funkens ebenfalls eine neue Erscheinung existieren müsse, bei welcher eine Verschiebung des Funkens in Richtung des Magnetfeldes selbst, nicht senkrecht zur Feldrichtung erfolgt. Hierzu ist nötig, Funkenentladungen in verd. Gasen zu erzeugen. Diese gelingen durch Einschaltung einer Luftfunkenstrecke in den Stromkreis. Dieser Funke in verd. Luft übt ebenso wie derjenige unter gewöhnlichem Druck eine mechanische Wirkung aus, die mit Hilfe eines Flügelrädchens aus Al nachgewiesen wird. Sie beruht nach Ansicht des Vfs. auf einem Bombardement durch Teilchen, die von dem Funken ausgesandt werden. Die mechanische Wrkg. wird nach allen Richtungen rings um den Funken ausgeübt, auch in Richtung des Funkens selbst. Um zu sehen, ob die von dem Funken ausgeschleuderten Teilchen elektrisch geladen sind oder nicht, ersetzte RIGHI das Flügelrädchen durch einen sogenannten FARADAYSchen Käfig. Er erhält hier zwar eine positive Aufladung, glaubt aber aus dieser nicht schließen zu dürfen, daß der Funke ausschließlich positive Ionen aussendet. Der geschilderte Funke wird durch ein Magnetfeld deformiert u. längs der Kraftlinien verbreitert, u. zwar besonders in der Richtung, in welcher die Feldstärke abnimmt. Die positive Lichtsäule bei der gewöhnlichen Form der Entladung weist einen analogen Effekt auf; sie dehnt sich zu einem breiten Fächer längs der magnetischen Kraftlinien aus. Aus den Einzelheiten läßt sich entnehmen, daß von jedem Punkte der positiven Säule ausgehend, infolge der Wrkg. des Magnetfeldes, sich magnetische Strahlen bilden. Geht die Entladung merklich in der Richtung der Kraftlinien vor sich, so sammelt sie sich um die Kraftlinie, der sie folgt. Das Magnetfeld übt auch einen Einfluß auf den mechanischen Effekt des Funkens aus. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Feldrichtung u. dem Drehungssinn des Flügelrädchens. (Physikal. Ztschr. 13. 65—73. 15/1. 1912. [27/12. 1911.]; Le Radium 9. 24—32. Lab. f. Physik. Univ. Bologna.)

BYK.

**de Broglie**, *Über die Beobachtungen der Brownschen Bewegung in Gasen bei niedrigem Druck.* Nach EINSTEIN soll bei der BROWNSchen Bewegung die Größe der mittleren Verschiebung eines Partikelchens vom Drucke fast unabhängig sein. Zur Prüfung wurde der Rauch, welchen Phosphor-Vaseline ausstößt, in Luft suspendiert u. im Ultramikroskop auf seine BROWNSche Bewegung hin beobachtet. Der Rauch der Phosphor-Vaselinemischung ist recht beständig. Exakte Messungen der Bewegung konnten nicht ausgeführt werden. Es scheint, als ob die BROWNSche Bewegung bei Drucken von 1 Atm. und 10 mm dieselbe ist, bei geringeren Drucken scheint sie lebhafter zu werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 112—13. [15/1.\*])

MEYER.

**F. Ollive**, *Über die elastische Kraft gesättigter Dämpfe.* Die Zuwachse  $\Delta$  der elastischen Kraft gesättigter Dämpfe, die mit ihrer Fl. in Berührung stehen, nehmen

in geometrischer Progression zu, wenn die Temp. arithmetisch fortschreitet. Es muß also  $A = a \cdot p^{n-1}$  sein, wo  $a$  u.  $q$  Konstante sind, u.  $n$  die Ordnungszahl der Temp. ist. Vf. sucht diese Formel an der Zunahme der Spannkraft des W. zu beweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 188—90. [22/1.\*]) MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte. VII. Das latente Bild. III.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 15. 313—66; C. 1911. II. 744.) Fortsetzung der ausführlichen Besprechungen der Theorien des latenten Bildes. (Journ. of Physical Chem. 16. 29—68. Januar. CORNELL Univ.) MEYER.

A. P. H. Trivelli, *Über die Konstitution der Photohaloide. II.* (Vgl. Chemisch Weekblad 8. 101; C. 1911. I. 1342.) Vf. sucht die Angriffe, welche REINDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 356; C. 1911. II. 831; vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. 77. 677; C. 1911. II. 1899) auf die Subhaloidtheorie gerichtet hat, zu entkräften und weist schließlich noch darauf hin, daß sich die Subhaloidtheorie in einem Falle (VOLMER, Inaug. Dissert., Leipzig 1910) auch schon praktisch bewährt habe, zur Entdeckung neuer Umkehrungserscheinungen. (Chemisch Weekblad 9. 2—11. 6/1. 1912. [Okt. 1911.] Scheveningen.) LEIMBACH.

Paul Askenasy, *Ein Ersatz für Diapositive für Projektionszwecke.* Die Verlagsbuchhandlung KNAPP hat auf Vorschlag des Vfs. ein Verf. ausgearbeitet, Abzüge von Klischees auf glasklare, durchsichtige Films herzustellen, die einen außerordentlich bequemen Ersatz für die relativ schwer herzustellenden Diapositive bieten. Derartige „Filmodiatypieen“ werden von KNAPP nach allen in seinen Verlagswerken erschienenen Abbildungen hergestellt. Ihre Verwendung ist ihres geringen Gewichtes wegen besonders für Vortragsreisen zu empfehlen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 64. 15/1. [10/1.] Karlsruhe.) SACKUR.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien. IV. Über den photochemischen Temperaturkoeffizienten von Brom.* (III.: vgl. S. 198) Für den photochemischen Temperaturkoeffizienten des Broms pro  $10^{\circ}$  ergibt sich aus den *Lichtreaktionen*: Brom + Zimtsäure in Bzl., Brom + Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff und Brom + Benzol, ebenso wie für Jod der Mittelwert 1,4. Die bisher bekannten Werte der Temperaturkoeffizienten verschiedener Lichttrkk. lassen sich in 3 Gruppen teilen. Für die erste Gruppe Bromsilbergelatine (fest), Oxalsäure +  $\text{FeCl}_3$  (wss. Lsg.), Oxalsäure + Uransalz (wss. Lsg.), Chininsulfat +  $\text{CrO}_3$  (wss. Lsg.), Cyanin +  $\text{O}_2$  (Kollodiumhäutchen), Pinachrom, Pinaverdol, Pinacyanol alle +  $\text{O}_2$  (Kollodiumhäutchen), Wasserdampfzers. (gasf.), ist der Temperaturkoeffizient pro  $10^{\circ}$   $1,04 \pm 0,03$ , für die zweite Gruppe: Ozonzers. +  $\text{Cl}_2$  (als Katalysator) (gasf.), Oxalsäure +  $\text{HgCl}_2$  (wss. Lsg.),  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (gasf.), Anthracen  $\rightleftharpoons$  Dianthracen (organ. Lsg.),  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  (gasf.) ist der Temperaturkoeffizient  $1,20 \pm 0,03$  und für die dritte Gruppe Styrol  $\rightarrow$  Metastyrol (fest),  $2\text{HJ} + \text{O}$  (wss. Lsg.),  $\text{Br}_2 + \text{Zimtsäure}$  in Bzl. u. in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Br}_2 + \text{Bzl.}$ , Jodoform +  $\text{O}_2$  in Bzl. u. in A. ist er  $1,39 \pm 0,03$ . Danach scheinen drei Arten Elektronenkonfigurationen zu existieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 573—81. 16/1. 1912. [10/9. 1911.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Edgar Meyer, *Über Schweidlersche Schwankungen.* (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn N. Campbell.) (Vgl. N. CAMPBELL, Physikal. Ztschr. 11. 826; C. 1910. II. 1272.) Vf. nimmt eine eigene frühere Arbeit (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 647; C. 1910. II. 541) gegen die Kritik von N. CAMPBELL in Schutz. Er glaubt zeigen zu können, daß seine früheren Beobachtungen über die Schwankungen der  $\gamma$ -Strahlen richtig sind. Der Einwand von CAMPBELL,

er habe sich einer falschen Korrektur bedient, sei nicht stichhaltig. CAMPBELLS Diskussion über MEYERS Versuchsinterpretation ist nach diesem nicht vollständig. Es werden zwei neue Versuchsergebnisse angegeben, aus denen hervorgeht, daß man aus CAMPBELLS Diskussion noch keine endgültigen Schlüsse ziehen kann.

In einer *Nachschrift* erkennt Campbell an, daß die von E. MEYER vorgenommene Korrektur wenigstens unter seinen Versuchsbedingungen zulässig ist. Indes stimmt er über die theoretische Deutung der Verss. auch jetzt nicht vollständig mit ihm überein. (Physikal. Ztschr. 13. 73—83. 15/1. 1912. [Dezember 1911.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule u. Leeds. Univ.) Byk.

**Heinrich Block**, *Über die Volumänderung beim Schmelzen von Krystallen und die Wärmeausdehnung der Krystalle und ihrer Schmelzen*. Die Bestst. über die Volumänderung beim Schmelzen können in ihrer Zuverlässigkeit durch die B. von Vakuolen u. Luftpneinschlüssen in der krystallisierten M. sehr beeinträchtigt werden. Vf. hat die Krystallisation in Glasröhren vor sich gehen lassen, dann sowohl die Länge der krystallisierten M. in den Glasröhren, als auch das Volumen der Schmelze bei der Temperatur des F. bestimmt. Die Differenz dieser beiden Volumina ist die gesuchte Volumänderung. Außerdem wurde die Wärmeausdehnung des zu untersuchenden Stoffes im flüssigen Zustande nach der Dilatometermethode und dann das Volumen der Krystalle bei verschiedenen Temp. nach der Schwebemethode ermittelt. Aus den Isobaren des Krystalles u. der Fl. für ein Temperaturintervall von ca. 20—30° ober- und unterhalb des F. ergibt sich dann bei graphischer Interpolation ebenfalls die Differenz der Volumina der Schmelze und des Krystalles für die Temperatur des F. Als Mittelwert der Volumänderung nach beiden Methoden wurde gefunden für *Acetamid* bei 354,5° 0,1507, *Äthylencyanid* 326,7° 0,0484, *Anethol* 295,3° 0,0707, *Betol* 366,1° 0,0709, *Benzophenon* 321,1° 0,0873, *Bromtoluol* 299,6° 0,0384, *Benzylanilin* 308,9° 0,0766, *Chloranilin* 342,3° 0,0966, *Dibenzyl* 325,2° 0,0923, *Dibrombenzol* 357,9° 0,0768, *Dichlorbenzol* 325,2° 0,1076, *Diphenyl* 342,8° 0,1046, *Diphenylmethan* 300,0° 0,0895, *Dinitrotoluol* 343,0° 0,0903, *Dinitrobenzol* 362,8° 0,0937, *Diphenylamin* 326,6° 0,0905, *Jodtoluol* 306,9° 0,0757, *Nitronaphthalin* 328,8° 0,0874, *Naphthalin* 353,1° 0,1453, *Oxalsäuremethylester* 324,4° 0,0816, *Phenol* 312,9° 0,0536, *Phenanthren* 368,6° 0,0807, *Phenyllessigsäure* 349,9° 0,0845, *Phosphorsäure* 311,4° 0,0798, *p-Toluidin* 311,7°, *p-Xylol* 288,9° 0,1970, *s-Trinitrotoluol* 351,5° 0,0872, *Triphenylmethan* 365,8° 0,0743, *Urethan* 321,5° 0,0575, *Veratrol* 295,3° 0,0791, *Zimtsäuremethylester* 308,9° 0,0912. Die Abweichungen, welche die Bestst. der Volumänderung durch verschiedene Beobachter zeigen, liegen zwischen 0,3 und 2,4%. Für eine große Reihe von Stoffen ist durch Versuchsdaten bestätigt, daß sie sich der von

TAMMANN aufgestellten Formel fügen:  $\Delta v = T_0 \left( \frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT} \right)$ , daß also die

Volumenisobaren eines Stoffes als Krystall und Fl. sich beim absoluten Nullpunkt schneiden. Einige Stoffe zeigen hier aber in ihrem Verhalten Abweichungen und für einige dieser Stoffe steht fest, daß sich die gefundenen Abweichungen nicht auf Versuchsfehler zurückführen lassen. Von diesen Stoffen sind einige, wie das W., die Ameisensäure und die Essigsäure als assoziiert zu betrachten, ohne daß aber behauptet werden kann, daß die Formel von TAMMANN nur für nicht assoziierte n. Fl. gilt. Für die Ausdrücke  $\Delta v \cdot M$ ,  $\frac{\Delta v \cdot M}{T_0}$  und  $\frac{\Delta v}{T_0}$ , wo  $M$  das

Mol.-Gew. bedeutet, ergeben sich keinerlei Gesetzmäßigkeiten. Auch für die molekulare Wärmeausdehnung eines Stoffes in fl. und krystallisiertem Zustande konnte keine Beziehung zum Mol.-Gew. oder zur Schmelztemp. festgestellt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 385—425. 3/1. 1912. [31/8. 1911.] Göttingen. Inst. f. Physikal. Chemie.) LEIMBACH.

**Marcel Oswald**, *Über eine einfache Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten und der Temperatur*. Für eine Fl., die der Regel vom geradlinigen Durchmesser folgt, gilt  $D + d = A - BT$ , wo  $A$  und  $B$  Konstante,  $D$  und  $d$  die DD. der Fl. und des entsprechenden gesättigten Dampfes bei der Temp.  $T$  sind. Beim absol. Nullpunkte wird  $D = D_0$  und  $d = 0$ , bei der kritischen Temp. wird  $D = d = D_c$ , und es ergibt sich:

$$D + d = D_0 - (D_0 - 2D_c) \frac{T}{T_c}$$

Macht man die Annahme, daß in genügender Entfernung von der kritischen Temp.  $d$  zu vernachlässigen ist, und daß  $\frac{D_0}{D_c}$  einen konstanten Wert hat, so wird

$D = D_0 \left(1 - \frac{T}{2T_c}\right)$ . Aus dieser Gleichung ergibt sich, da der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = -D \frac{dD}{dT}$  ist,  $\alpha = \frac{1}{2T_c - T}$ . Benutzt man anstatt der absoluten Temp. die Celsiusskala und setzt das spez. Volumen bei  $0^\circ$  gleich  $V_1$ , so wird

$V = V_1 \frac{2T_c - 273}{2T_c - T}$ , eine Gleichung, die bereits THORPE und RÜCKER aufgestellt

haben. Eine Auswertung von  $\beta$  aus der Gleichung:  $\alpha = \frac{1}{\beta T_c - T}$  aus den Versuchsdaten nichtassoziierter Fll. ergab, daß  $\beta$  im Mittel 1,967, also fast 2 ist. Bei assoziierten Fll., wie W., Methylalkohol, Essigsäure treten Abweichungen ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 61—63. [8/1.\*]) MEYER.

**Max Planck**, *Über neuere thermodynamische Theorien (Nernstsches Wärmethorem und Quantenhypothese)*. Der Vortragende entwickelt zunächst die beiden Hauptsätze der Thermodynamik in möglichst allgemeiner Fassung und betont, daß sowohl der Ausdruck für die Energie wie für die Entropie eines bestimmten Systems eine thermodynamisch nicht zu bestimmende additive Konstante enthält. Der Wert der Energiekonstante läßt sich aus der Relativitätstheorie berechnen; daß auch die Entropiekonstante für jeden Stoff einen bestimmten Wert besitzt, folgt aus dem NERNST'schen Wärmethorem, das der Vortragende in der von ihm bereits früher gegebenen Fassung an einigen Beispielen erläutert. Die kinetische Deutung dieses Ergebnisses macht allerdings erhebliche Schwierigkeiten. Denn während man früher die Entropie zwar ganz allgemein proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit setzte, aber die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit in gewisser Beziehung offen ließ, muß man nunmehr den Elementargebieten der Wahrscheinlichkeit ganz bestimmte Größen beilegen, um auch den Zahlenwert der Entropiekonstanten ableiten zu können. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen hat auch die neuere Entw. der Strahlungstheorie geführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 5—25. 25/1. 1912. [16/12.\* 1911]; Physikal. Ztschr. 13. 165—75. 15/2. 1912.) SACKUR.

**Alexander S. Russell**, *Messungen von spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen*. Mit dem Calorimeter von NERNT-LINDEMANN wurden spezifische Wärmen von Verb. bei tiefen Temp. zur Prüfung der Gültigkeit der Regel von KOPF an gestellt. Bestimmt wurden mittlere spezifische Wärmen in den Temperaturintervallen  $+45$  bis  $0^\circ$ ,  $0$  bis  $-78^\circ$ ,  $-78$  bis  $-190^\circ$ . Die Genauigkeit beträgt mehr als  $0,5\%$ . Die untersuchten Verb. waren: Kupferoxyd, Bleioxyd, Magnesiumoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Arsenige Säure, Aluminiumoxyd, Scandiumoxyd, ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), Cerdoxyd ( $\text{CeO}_2$ ), Thoriumoxyd ( $\text{ThO}_2$ ), Bleisuperoxyd, Mangandioxyd, Uranoxyd ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), Wolframtrioxyd ( $\text{WO}_3$ ), Thallium, Silicium (krystallisiert), Silicium (amorph),

Quecksilber (H.), Zinnober (HgS), Cuprisulfid, Antimontrisulfid, Cadmiumsulfid, Chlor-natrium, Chlorkalium, Thalliumchlorid, Siliciumcarbid. Zusammengestellt werden die mittlere Versuchstemp., die mittlere spezifische Wärme, die Molekularwärme, die mittlere Atomwärme. Die KOPPSche Regel bedeutet in der Form von NERNST und LINDEMANN, daß in einer Verb. die Eigenschwingungen der einzelnen Atome erhalten bleiben. Für  $O_2$  wird ein empirischer Wert von  $\beta \nu_0$  zugrunde gelegt, der in allen Oxyden der gleiche ist. Im allgemeinen ist das KOPPSche Gesetz nicht erfüllt. Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung zeigt sich nur bei Elementen mit kleinen  $\beta \nu$ -Werten wie Pb, Wo und Hg, bei denen das Gesetz von DULONG und PETIT bei den fraglichen Temp. erfüllt ist. Besonders groß sind die Abweichungen für  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  und  $MgO$ , d. h. Oxyden von Elementen mit kleinem At.-Gew. Daß die Eigenfrequenz der Elemente in Verb. im allgemeinen von der der freien Elemente verschieden ist, ist nicht verwunderlich, wenn man annimmt, daß die Formel von LINDEMANN auch auf Verb. anwendbar ist, in welchem Falle der jeweilige  $\beta \nu$ -Wert von dem F. und der D. der betreffenden Verb. abhängt. (Physikal. Ztschr. 13. 59—64. 15/1. 1912. [28/11. 1911.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) BYK.

Paul L. Mercanton, *Einige einfache Vorlesungsversuche*. I. *Wärmeleitung durch Gase*. Der Vers. von TYNDALL, wonach ein mit einem bestimmten Strome gespeister Platindraht im Vakuum weit stärker glüht als in  $H_2$ , läßt sich auch durch Vergleich einer gewöhnlichen, mit Luft gefüllten Kohlen- oder Metallfadenslampe mit einer ebensolchen, in welcher aber die Luft durch Leuchtgas verdrängt ist, ausführen. — II. *Edlunds Wärmeäquivalentmessung*. Dieser hat zur Messung des mechanischen Wärmeäquivalents die Abkühlung und Erwärmung eines Metalldrahtes benutzt, der einem plötzlichen elastischen Zuge ausgesetzt u. dann wieder freigelassen wurde. Vf. demonstriert dieses Prinzip, indem er davon Gebrauch macht, daß bei der Biegung einer elastischen Klinge zu beiden Seiten der Schicht neutraler Fasern Formänderungen des entgegengesetzten Vorzeichens entstehen; die gedehnten Fasern kühlen sich ab, die zusammengedrückten erwärmen sich. Vf. weist den eintretenden Temperaturunterschied mit Hilfe eines Thermoelements nach. — III. *Änderung der inneren Reibung einer Flüssigkeit mit der Temperatur* wird qualitativ durch die verschiedene Ausflußgeschwindigkeit von kaltem und warmem W. gezeigt. (Physikal. Ztschr. 13. 84—86. 15/1. 1912. [20/10. 1911.] BYK.

## Anorganische Chemie.

A. de Hemptinne, *Über die Synthese des Wasserstoffperoxyds*. (Vgl. F. FISCHER, WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2956; C. 1911. II. 1674.) Vf. weist auf seine in den Annales de la soc. scientifique de Bruxelles 1908 veröffentlichte Abhandlung hin. Es ist vorteilhaft, wenn man bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von  $H_2$  und  $O_2$  letzteren nur zu etwa 3—4% anwendet. Durch überschüssigen  $O_2$  sinkt (wegen der B. von Ozon) die Ausbeute auf etwa  $\frac{1}{100}$ . Vf. erhielt 3 g  $H_2O_2$  pro Kilowattstunde; X-Strahlen und ultraviolettes Licht sind ohne Einfluß auf die Rk. Vgl. Annales de la soc. scientifique de Bruxelles 1911. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 230. 10/2. 1912. [30/12. 1911.] Gent.) JOST.

V. H. Veley, *Die Lösungsvolumina der Salpetersäure*. Die aus früher (Journ. Chem. Soc. London 83. 1015; C. 1903. II. 651) bestimmten D.D. wss.  $HNO_3$  abgeleiteten Lösungsvolumina der Salpetersäure in W. liegen für die Konzentrationen 4—50% auf nach oben konkaven hyperbolischen Kurven, für 50—94% auf geraden

Linien; das starke Anwachsen der Lösungsvolumina bei 0—4% dürfte durch den Abbau von Tri- oder Dihydrolmolekeln erklärt werden können, während die Unregelmäßigkeit oberhalb 94% durch die B. komplexer Salpetersäuremolekeln bedingt wird; zwischen 4 und 50% findet Hydratbildung statt, vielleicht noch von Dihydrolabbau begleitet. Bei der *Schwefelsäure* findet man ganz ähnliche Verhältnisse, wengleich die Unregelmäßigkeit an der oberen Grenze von anderem Typus ist. (Chem. News 104. 309—12. 29/12. 1911.) FRANZ.

Eugène Wourzel, *Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Stickstoffes*. Vf. hat das Gewicht des O bestimmt, welches notwendig ist, um eine gewogene Menge NO in  $N_2O_5$  zu verwandeln, und aus den erhaltenen Resultaten das At.-Gew. des N ermittelt. Um das NO wägen zu können, löste Vf. dieses Gas bei niedriger Temp. in  $N_2O_5$  auf und ermittelte sein Gewicht aus der Differenz. Das hierbei entstandene  $N_2O_5$  wurde sodann durch O in  $N_2O_3$  übergeführt. Gefunden wurden als At.-Gew. des N die Werte 14,005—14,008, im Mittel 14,007. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 115—16. [15/1.\*]) DÜSTERBEHN.

W. Reinders und A. Cats, *Die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffoxyd*. Durch eine  $NH_3$  enthaltende Waschflasche wurde Luft hindurchgeleitet. Das Gasgemisch wurde in einem U-Rohr mittels CaO getrocknet, in ein mit einem Katalysator beschicktes Rohr geleitet, im elektrischen Ofen auf konstante Temp. erhitzt, und das entweichende Gas analysiert. Es wurde der Einfluß der Temp., der Zus. des Gasgemisches, der Geschwindigkeit des Gasstroms und der Natur des Katalysators auf die Oxydation des  $NH_3$  durch die Luft untersucht; als Katalysatoren wurden Pt, platinirtes Cu, Thoriumoxyd und Eisenoxyd verwandt. Bei Ggw. von Pt sowohl wie von  $Fe_2O_3$  als Katalysator ließen sich 80—90% des  $NH_3$  zu  $HNO_3$  u.  $N_2O_5$  oxydieren. Die Geschwindigkeit des Gasstroms hatte einen großen Einfluß auf das Endresultat; bei einer bestimmten Geschwindigkeit erreichte die Menge  $NH_3$ , welche in Stickstoffoxyd verwandelt wurde, ein Maximum. Die günstigste Temp. betrug bei Anwendung von Pt 600°, bei Anwendung von  $Fe_2O_3$  650—700°. (Chemisch Weekblad 9. 47—58. 20/1. Delft.) HENLE.

Wilhelm Biltz, *Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die elektrolytische Dissoziation von Caesiumnitrat*. Die Gefrierpunktmessungen von WASHBURN und MC INNES (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 503; C. 1911. II. 512) zeigen im Gegensatz zu den Vf., daß bei sachgemäßer Deutung ihrer Ergebnisse das Massenwirkungsgesetz in Lsgg. von Caesiumnitrat, die eine höhere Konzentration als 0,1 n. besitzen, recht gut erfüllt ist. Über die bei niederen Konzentrationen auftretenden Abweichungen müßten neue Präzisionsmessungen entscheiden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 49—51. 15/1. 1912. [22/11. 1911.] Klausthal.) SACKUR.

C. Matignon und Lassieur, *Einwirkung des Stickstoffes und Sauerstoffes auf Magnesium*. Vf. haben 1 g Mg in einem verschlossenen Gefäß, welches mit einer etwas in Hg eintauchenden Manometerröhre in Verbindung stand, in N, O u. Luft langsam auf höhere Temp. erhitzt und festgestellt, bei welcher Temp. eine Druckverminderung begann. Es ergab sich folgendes. Der N verbindet sich von 670° an mit dem Mg. Der O beginnt bei 600° mit dem Mg zu reagieren. Zwischen 600 u. 670° kann man aus einem Gemisch von O und N mit Hilfe von Mg reinen N abscheiden; bei und oberhalb 670° fixiert das Mg beide Gase mit stark verschiedener Geschwindigkeit. Aus der Ungleichheit dieser Geschwindigkeiten erklärt sich die B. von Magnesiumnitrid; wenn man einen mit Mg gefüllten Tiegel bei Rotglut der Luft aussetzt, so absorbieren die oberen Schichten des Mg den O



der Luft, während die unteren sich mit dem N verbinden. Ein amalgamiertes Mg scheint die Vereinigung des Mg mit O u. N nicht zu erleichtern.

Erhitzt man Mg in einem nahezu vollständig verschlossenen Tiegel in einem Muffelofen auf eine Temp., bei welcher das Mg Dämpfe entwickeln kann, so reagiert der N langsam mit diesen Dämpfen und erzeugt *krystallinisches Magnesiumnitrid*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 63—65. [8/1.\*]; Chem.-Ztg. 36. 30. 9/1.)

DÜSTERBEHN.

**A. Besson**, *Über die Darstellung des Magnesiumsilicids und seine Zersetzung durch die Säuren*. Es lassen sich leicht in kurzer Zeit einige kg Magnesiumsilicid darstellen, wenn man ein inniges Gemisch von pulverisiertem, scharf getrocknetem Quarz und trockenem Mg-Pulver fest in einen eisernen Tiegel einpackt, an der Oberfläche durch etwas Mg-Pulver mittels eines Zündholzes entzündet und darauf den Tiegel bedeckt. Die Rk. vollzieht sich ruhig. Verwendet man auf 100 Teile Quarz 200 Teile Mg, so erhält man beim Erkalten eine blauschwarze, zerreibliche M. von Magnesiumsilicid, welches bei der Behandlung mit verd. HCl das Maximum an Siliciumwasserstoffen, nämlich 6—7%, als  $\text{SiH}_4$  berechnet, entwickelt. Andere SS. liefern nicht mehr  $\text{SiH}_4$ , im Gegenteil, die organischen SS. entwickeln fast nur H. Das gleiche ist der Fall beim Calciumsilicid. Das sich bei der Zers. des Magnesiumsilicids durch eine S. entwickelnde Gas ist um so reicher an Siliciumwasserstoffen, je rascher die Entw. ohne Druck bei niedriger Temp. vor sich geht, und je schaumfreier und größer die Oberfläche der Fl. ist, aus welcher das Gas austritt.

Ein an Siliciumwasserstoffen reiches Gas entzündet sich spontan an der Luft, ein solches, welches weniger als 0,5% von diesen Verb. enthält, raucht nur an der Luft. Dieser Rauch besteht aus einem leichten, weißen Körper, welcher an der Luft entzündet wie Zunder verbrennt und eine zwischen den Formeln  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_4$  schwankende Zus. zeigt. Es dürfte sich um ein Gemisch von Prodd. einer unvollständigen Oxydation der Siliciumwasserstoffe handeln; beim Erhitzen im Vakuum entweicht W., und es hinterbleibt ein weißes Siliciumsuboxyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 116—19. [15/1.\*])

DÜSTERBEHN.

**K. Scheringa**, *Über die Einwirkung kohlenensäurehaltigen Wassers auf Metalle*. Bringt man in gut gekühltes  $\text{CO}_2$ -haltiges W. blankes Eisen, so kann man  $\text{H}_2$ -Entw. und B. brauner Flocken beobachten. Entsprechend verläuft der Vers. mit Zink. (Chemisch Weekblad 9. 11—12. 6/1. 1912. [Dez. 1911.])

LEIMBACH.

**P. Maffia**, *Über das Adsorptionsgleichgewicht im Grahamschen Eisenoxydhydrosol*. (Vgl. LOTTERMOSER und MAFFIA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3613; C. 1911. I. 281.) Vf. bespricht zunächst die allgemeine Bedeutung der Ultrafiltration für die Erforschung des kolloiden Zustandes, insbesondere der Adsorption in Hydrosolen, sowie die Gesetze der Adsorption, und teilt ausführlich Unters. des Adsorptionsgleichgewichtes an chloridhaltigem Eisenhydroxydsol nach der Filtrations- und der Dialysiermethode mit. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Das Adsorptionsgesetz erwies sich auch für das GRAHAMSCHE Eisenoxydsol als gültig. (Kolloidchem. Beih. 3. 85—122. 10/12. [26/9.] 1911. Freiberg i. S. Lab. der Deutschen Versuchsanst. für Lederind.)

GROSCHUFF.

**H. Brand**, *Die binären Systeme Cadmiumjodid-Kaliumjodid und Cadmiumjodid-Natriumjodid*. Auf Grund der Abkühlungskurven wurden als Schmelztemperatur erhalten bei  $\text{CdJ}$ , 385°,  $\text{KJ}$  678°,  $\text{NaJ}$  653°. Umwandlungserscheinungen treten bei diesen drei Salzen nicht auf. — *Cadmiumjodid-Kaliumjodid*. Die Untersuchungsergebnisse geschmolzener Mischungen werden tabellarisch zusammengestellt u. in

einem Diagramm vor Augen geführt. Der eutektische Punkt liegt bei einer Konzentration von 47,5 Mol.-% KJ und 185°, die von ihm zum F. des reinen KJ aufsteigende Kurve weist zwei Knickpunkte als Beweise für die Entstehung einer abweichenden Krystallart auf. Bei 269° entsteht  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  aus dem von 678° abwärts auskrystallisierenden KJ. Jenes weist weiter abwärts bei 215° einen schwach hervortretenden Haltepunkt auf, indem, wie sich optisch feststellen ließ, die doppeltbrechende Krystallform in die reguläre übergeht.  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{KJ}$  ist also enantiotropdimorph ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Doppelsalz). — *Cadmiumjodid-Natriumjodid*. Im Konzentrations-temperaturdiagramm besteht die Krystallisationskurve aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt (287°, 47 Mol.-% NaJ) schneiden. Als krystallisierte Phasen treten also nur die beiden Komponenten auf. Mischbarkeit im festen Zustande ist nicht vorhanden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912, 26—32. 1/1. Berlin.) ETZOLD.

A. Sieverts und E. Jurisch, *Platin, Rhodium und Wasserstoff*. (Vgl. SIEVERTS, Ztschr. f. physik. Ch. 60. 184; C. 1907. II. 1769.) Die Literaturangaben über die *Löslichkeit von H in Platin* schwanken zwischen 0 und 5 Vol. Gas auf 1 Vol. Metall. Vf. haben die Frage von neuem untersucht unter Verwendung von 107 g chemisch reinen Platindrahtes von 0,3 mm Stärke. Der Draht wurde in ca. 5 mm lange Stücke zerschnitten und in einen Quarzkolben gebracht; bezüglich des App. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2394; C. 1911. II. 1108. Beim Erhitzen im Vakuum auf 800° wurden 1,78 ccm (0° und 760 mm) Gas abgepumpt. — Bei hohen Temp. stellen sich die Gleichgewichte zwischen Pt und H sehr rasch ein, wie das bei der großen Diffusionsgeschwindigkeit und nach den an anderen Metallen gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war. Wurden die Verss. längere Zeit fortgesetzt, so nahm das H-Volumen infolge der Diffusion des Gases durch das Quarzglas allmählich ab; bei 830° betrug die Abnahme in 10 Minuten etwa 0,1 ccm. — Für höhere Temp. ersetzte man den Quarzkolben durch einen ähnlichen aus unglasiertem Berliner Hartporzellan. Auch in diesem Falle zeigten sich bei längerer Versuchsdauer Verluste an H.

Sämtliche Versuchsergebnisse sind im Original in Tabellen zusammengestellt. Die Zahlen lassen deutlich erkennen, daß die Löslichkeit des H in Pt mit steigender Temp. zunimmt. 100 g Platindraht absorbieren:

bei 409°	827°	1033°	1136°	1239°	1342°
0,006	0,009	0,021	0,036	0,055	0,084 mg H <sub>2</sub> .

Aus einer Kurventafel (im Original) ist das Lösungsvermögen des Pt, verglichen mit dem des Cu, Ni und Fe, für H zu ersehen. Ersteres ist bei weitem am kleinsten; doch wächst die Löslichkeit des H in dem Temperaturintervall von 830—1340° auf fast das Zehnfache, während in dem gleichen Temperaturbereiche die Löslichkeit des H im Eisen nur auf das Dreifache, im Ni nicht einmal auf das Doppelte ansteigt. Wahrscheinlich nimmt das Absorptionsvermögen des Pt für H bis zum F. des Metalls weiter stetig zu; auch das fl. Pt dürfte H lösen. — Um festzustellen, wieviel Gas von Pt beim Erkalten in H unter Atmosphärendruck zurückgehalten wird, sättigte man das Metall bei 830° mit H, ließ den App. abkühlen und pumpte zunächst den H bei Zimmertemp. ab. Die Messung ergab einen Verlust von 0,1 ccm. Durch Erhitzen im Vakuum auf 800° konnten dem Pt 0,07 ccm Gas entzogen werden. Demnach ist die von 107 g Platin zurückgehaltene Menge kaum sicher meßbar.

Zwecks Prüfung der Aufnahmefähigkeit von Pt für H bei Zimmertemp. ließ man den Platindraht 2½ Tage lang mit H in der Bürette in Berührung; es ließ sich jedoch keinerlei Absorption feststellen. Die gegenteilige Beobachtung von BODENSTEIN dürfte auf Diffusion des H durch das Platinblech zurückzuführen

sein. — Verss. bei konstanter Temp. und wechselndem Druck wurden bei 1136 und 1342° angestellt. Es zeigte sich, daß annähernd die vom Pt absorbierte H-Menge bei gegebener Temp. der Quadratwurzel aus dem jeweiligen Gasdruck proportional ist. Der Vorgang verläuft also wie bei zahlreichen anderen Metallen. — Auch *Schwefeldioxyd* und *Kohlenoxyd* wurden auf ihre Löslichkeit in Pt bei 410 und 830° geprüft; beide sind unl. — Beim Erhitzen auf beginnende Rotglut im Vakuum gaben 4 g pulverförmiges *Rhodium* über 100 ccm Gas ab, welches neben CO, Sauerstoff, Wasserdampf und vielleicht auch H enthält. Das Metall wurde dann nacheinander in Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd erhitzt. Alle drei Gase ergaben fast gleiche, geringe Werte. Nimmt man an, daß N von Rhodium nicht gel. wird, so folgt, daß auch H und CO<sub>2</sub> zwischen 420 und 1020° nicht meßbar l. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 221—29. 10/2. [12/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. der Univ.) JOST.

**Herbert S. Shrewsbury**, *Bemerkung über eine gefälschte Goldmünze*. Ein 20 Schillingstück aus dem Jahre 1861 bestand aus vergoldeten Platin. Der Analyse nach bestand letzteres aus 91,5% Pt, 5,0% Sb und Spuren Bi und Fe u. 3,5% Cu. (The Analyst 37. 7—8. Jan. 1911. [1/11.\* 1911]) RÜHLE.

**Hanns v. Miller**, *Studien über die Einwirkung der wichtigeren metallischen und nichtmetallischen Zusätze auf normale Kupferzinnbronze*. Vf. untersuchte den Einfluß geringer Zusätze zu Bronze aus 92% Cu und 8% Sn. Die Schwindung läßt sich nur durch einen erheblichen Zn-Zusatz (10%) bei Ggw. von Sn nennenswert vermindern. Co, Al, Si, Fe, Ni vergrößern den Schwindungskoeffizienten. Die Festigkeit wird durch Co, Ni, Mn etwas erhöht, durch Sb und viel Zn bedeutend erniedrigt. Die mechanische Bearbeitung wird durch Sb- und Pb-Zusatz (bis 2%) erheblich erleichtert, durch Mn- und Ni-Zusatz erschwert. Die B. von Patina ist schwächer bei einer Zn- oder Al-haltigen, intensiver bei einer Co-, Ni-, Sb-, Fe-, Si-, P-haltigen als bei der reinen Bronze. Der E. der W-, Ni-, Fe-, Mn-, Co-haltigen Bronze liegt beträchtlich höher als bei der gewöhnlichen. (Metallurgie 9. 63—71. 22/1. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen und Elektromet. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

**Hermann Grossmann** und **Gustav Jäger**, *Über einige Verbindungen von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak, Pyridin und Phenylhydrazin*. Vf. haben in vorliegender Arbeit die Additionsverb. von Cu-, Zn-, Cd-, Ni- und Co-Salzen der Ameisensäure, Essigsäure, Mono- und Trichloressigsäure neu untersucht. Ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den Rhodanverb. (vgl. GROSSMANN, HÜNSELER, Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 361; C. 1905. II. 1170) treten hier jedoch nicht in so eindeutiger Weise auf, da die erhaltenen Additionsverb. in ihrer Zus. eine sehr große und unerwartete Mannigfaltigkeit aufweisen.

I. *Additionsverb. von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak*. Die im folgenden beschriebenen Additionsverb. wurden meist dargestellt durch Auflösen des feingepulverten wasserhaltigen Salzes in einer 25%ig. wss. Ammoniaklg., Filtrieren, vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade und Erkalten im Exsiccator in einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre; die meisten Salze zers. sich in Lösungsmitteln. — *Kupferformiatammoniak*, Cu(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 3NH<sub>3</sub>, ultramarinblaue Prismen oder Nadelchen, färbt sich bei ca. 100° blaugrün, schm. bei 154°; bei wenig gesteigerter Temp. scheidet sich metallisches Cu aus; ist nach 12-wöchentlichem

Stehen an der Luft unverändert. — *Kupfermonochloracetatammoniak*,  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 1 \text{ aq}$ , hellblaues Krystallpulver, F.  $180^\circ$  zu einer schmutziggrünen M., die bei weiterem Erhitzen schnell braunschwarz wird; wl. in k. W. mit schwacher Trübung; beim Kochen tritt unter Zers. schwacher Geruch nach  $\text{NH}_3$  auf; zeigt nach 12-wöchentlichem Stehen an der Luft eine dunklere Blaufärbung u. die Zus.  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3 + 1 \text{ aq}$ . — *Kupfertrichloracetatammoniak*,  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 5\text{NH}_3$ , B. aus dem Cu-Salz der *Trichloressigsäure* (dasselbe enthielt nur 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht 6 Mol., wie im BEILSTEIN I. 471 angegeben ist, und bildete wachsweiße, prismatische, hellblaue Krystalle, die bei  $100^\circ$  grün werden u. beim Abkühlen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen); dunkelblauviolette Krystallkrusten, riecht stark nach  $\text{NH}_3$ ; ll. in wenig k. W., zers. sich mit mehr W. unter Abscheidung eines hellblauen, voluminösen Nd., scheidet beim Erhitzen das Cu quantitativ als  $\text{CuO}$  aus; ll. in 98%ig. A., auch bei Siedehitze unzers.; beim Verd. dieser Lsg. mit W. tritt erst beim Kochen Zers. ein; verliert beim Erwärmen seinen  $\text{NH}_3$ -Gehalt, färbt sich bei  $94^\circ$  plötzlich grasgrün und schm. bei  $98^\circ$ . Es verliert nach 6-wöchentlichem Stehen 2 Mol.  $\text{NH}_3$  unter B. eines blauen Salzes  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ , das sich bereits mit wenig k. W. etwas zers.

*Zinkformiatammoniak*,  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{NH}_3$ , wasserklare, prismatische Nadeln, wenig hygroskopisch, zers. sich mit W. und 98%ig. A., bleibt mit Chlf. und Ä. unverändert; spaltet bei ca.  $115^\circ$  wenig  $\text{NH}_3$  ab, sintert und schm. bei  $126^\circ$ ; ist ziemlich beständig. — *Zinkacetatammoniak*,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3 + 5 \text{ aq}$ , wasserklare Nadelchen, F.  $143^\circ$ ; riecht stark nach  $\text{NH}_3$ ; verwittert nach 12-wöchentlichem Stehen an der Luft, anscheinend unter B. von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 5\text{NH}_3 + 6 \text{ aq}$ . — *Cadmiumformiatammoniak*,  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3 + 3 \text{ aq}$ , anscheinend oktaedrische, durchsichtige Krystalle, unl. in 98%ig. A., F.  $70^\circ$ . Zeigt nach 10-wöchentlichem Stehen die Zus.  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2 \text{ aq}$ . — *Cadmiumacetatammoniak*,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , wasserklare Krystallwürfel, F.  $141^\circ$  zu einer trüben, milchigen Fl.; zeigt nach 10-wöchentlichem Stehen die Zus.  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . — *Nickelformiatammoniak*,  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3 + 2 \text{ aq}$ , hellblaue Krystalle, färbt sich bei ca.  $120^\circ$  hellgrün, bei  $200^\circ$  schwarz und verkohlt bei  $360^\circ$ , ohne zu schm.; aus der eingeeengten Mutterlauge dieser Salze wurden dunkelblaue Krystallkrusten mit denselben Eigenschaften von der Zus.  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 2 \text{ aq}$  erhalten. Während diese Salze aus ameisensaurem Ni in h.  $\text{NH}_3$ -Lsg. erhalten wurden, resultierten in k.  $\text{NH}_3$ -Lsg. hellblaue Krystalle der Zus.  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3 + 1 \text{ aq}$ , die nach 12-wöchentlichem Stehen ein hellgrünes Salz der Zus.  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  gaben. — *Nickelacetatammoniak*,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , hellgrünes Prod., wird bei  $265\text{--}270^\circ$  graugrün und verkohlt dann, ohne zu schm.; verliert anscheinend leicht  $\text{NH}_3$ . — An Stelle des von REITZENSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 32. 305; C. 1902. II. 1324) beschriebenen, 6 aq enthaltenden monochloressigsäuren Ni erhielten Vff. stets nur ein Tetrahydrat als weiche, hellgrüne, in W. und A. ll. M.; ein einheitliches Ammoniakadditionsprod. konnte daraus nicht erhalten werden. — *Nickeltrichloracetatammoniak*,  $\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3 + 3 \text{ aq}$ , hellblaue, wenig hygroskopische Kryställchen, verkohlt bei ca.  $270^\circ$ , ohne zu schm., und gibt nach 10-wöchentlichem Liegen an der Luft ein blaßgrünes Salz der Zus.  $\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ .

II. *Pyridinverbb.* Die Darst. geschah analog den  $\text{NH}_3$ -Verbb. durch Auflösen der gepulverten Salze in Pyridin. — *Kupferformiatpyridin*,  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{Py}$  ( $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), hellblaue Nadeln, zll. in k. W. mit blaugrüner Farbe, zers. sich beim Erwärmen dieser Lsg., wl. in 98%ig. A. unter geringer Trübung mit blauer Farbe, zers. sich auch hier bei ca.  $40^\circ$ , zll. in Chlf. mit hellamaragdgrüner Farbe, ohne Zers. selbst bei starkem Kochen; schm. bei  $103^\circ$  zu einer dunkelgrünen Fl., die beim weiteren Erhitzen rotbraun wird und dann metallisches Cu abscheidet. Bei 10-wöchentlichem Stehen zeigt es die Zus.  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Py}$ . — *Kupferacetatpyridin*,

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 5\text{Py}$  (I), hellgrünes Krystallpulver, aus dessen Mutterlauge dunkelblauviolette, rhombische Krystallplättchen von der Zus.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{Py}$  (II.) kristallisieren; Salz I. ist in W. mit anfänglich hellgrüner, dann blau werdender Farbe wl., beim Erwärmen tritt Zers. unter Ausfällung von  $\text{CuO}$  ein; dieselben Erscheinungen zeigt Salz II.; beide sind ll. in Chlf. mit smaragdgrüner Farbe; Salz II. wird bei  $65^\circ$  ebenfalls hellgrün, beide schm. bei  $220^\circ$  zu einer grauschwarzen M. — Beim Lösen von monochloressigsurem Cu in h. Pyridin wurden hellgrüne Nadelchen, ll. in W. mit dunkelgrüner Farbe, erhalten, deren Analyse wenig befriedigende Resultate lieferte; beim Lösen des monochloressigsuren Cu in k. A. und Zufügen von Pyridin resultierte ein *Kupfermonochloracetatpyridin*,  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2 \cdot 2\text{Py} + 2\text{aq}$ ; ultramarinblaue Nadelchen, F.  $107^\circ$ ; gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$ , A. und Ä. auch beim Kochen klarbleibende, blaugüne, bezw. hellblaue Lsgg. — *Trichlorkupferacetatpyridin*,  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{Py} + 2\text{aq}$ , himmelblaue Nadelchen, F.  $92-93^\circ$ ; ll. in W. und A. mit hellblauer, in Chlf. mit dunkelblauer Farbe unzers.; zers. sich bei starkem Erwärmen mit Pyridin.

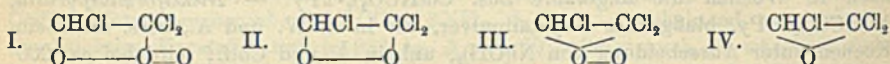
*Zinkformiatpyridin*,  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Py}$ , weiße Krystalle, schm. bei ca.  $55^\circ$  zu einer milchigen Fl., die bei  $57^\circ$  klar wird; unl. in Ä. und Chlf., leicht zers. mit W. und A.; zeigt nach 4 Wochen die Zus.  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Py}$ . — Beim Sättigen von h. Pyridin mit wasserhaltigem Zinkacetat erhielten Vff. ein *Zinkacetatpyridin*, das nach längerem Stehen die ungefähre Zus.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{Py}$  zeigte; wasserklare Nadelchen. — *Cadmiumformiatpyridin*,  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{Py}$ , Nadelchen, ll. in k. und h. W., kaum l. in k. A., zers. sich vollständig beim Kochen in A., F.  $94^\circ$ ; zeigt nach 12 Wochen die ungefähre Zus.  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Py}$ . — *Nickelformiatpyridin*,  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{Py}$ , blaßgrünes Krystallpulver, wl. in k. W. und A., zers. sich beim Kochen unter Ausscheidung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , unl. in Ä. und Chlf.; wird bei ca.  $200^\circ$  farblos, dann bräunlich und bei  $210^\circ$  schwarz, ohne vorher zu schm.; zers. sich an der Luft sehr langsam, zeigt nach 10—12 Wochen etwas hellere Grünfärbung und die Zus.  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{Py}$ . — *Kobaltformiatpyridin*,  $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 3\text{Py}$ , blaßrosa gefärbtes Krystallpulver, l. unzers. in k. und h. W., unl. in Ä. und Chlf., F.  $115^\circ$ , zu einer rotvioletten Fl.; zeigt nach 12 Wochen eine mattrosa Farbe und die Zus.  $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Py}$ .

III. *Phenylhydrazinverb.* (vgl. MOITESSIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 611; C. 97. II. 1177). Die erhaltenen Verb. sind wenig beständig und nehmen schnell eine schmutzigbraune Färbung an. — *Zinkformiatphenylhydrazin*,  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Phen.}$  (Phen. =  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ), anfänglich weißes, krystallinisches Pulver, wl. in k. W., besser beim Erwärmen, beim Kochen geringe Zers.; in A. desgleichen, doch beim Kochen starke Zers.; unl. in Ä., Chlf.; F.  $110^\circ$ . — *Cadmiumformiatphenylhydrazin*,  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 1\text{Phen.}$ , weiße Krystallschuppen, zwl. in k. W., zll. in w. und sd. ohne Zers., unl. in A. und Ä.; F.  $128^\circ$ ; zers. sich bei  $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf ca.  $140^\circ$  zu einer rotbraunen M. — *Nickelformiatphenylhydrazin*,  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 1\text{Phen.} + 3\text{aq}$ , hellblaugrüne, amorphe M., kaum l. in k. und w. W., wl. in sd. A., Ä.; Chlf. entzieht dem Salz anscheinend das Phenylhydrazin; Natriumphosphat gibt in der Hitze einen blauvioletten Nd., der sich beim Abkühlen wieder löst, der größte Teil der angelagerten Base spaltet sich sehr leicht bei  $120^\circ$  ab, die letzten Anteile dagegen haften sehr fest. — *Kobaltacetatphenylhydrazin*,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{Phen.}$ , rosa, wl. in sd. W., Ä. entzieht dem Salz anscheinend das angelagerte

Phenylhydrazin, die Abgabe der Base beim Erhitzen erfolgt auch hier anfänglich ziemlich schnell, zuletzt nur langsam. — *Kobaltmonochloracetatphenylhydrazin*,  $\text{Co}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2 \cdot 3\text{Phen.}$ , rosa, wird bei  $150^\circ$  graugrün, bei  $200^\circ$  dunkelgrün, schm. bei  $240^\circ$ ; fast unl. in W., Ä. entzieht der Substanz Phenylhydrazin; Natriumphosphat gibt erst beim Erhitzen einen Nd. — *Kobalttrichloracetatphenylhydrazin*,  $\text{Co}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{Phen.}$ , blaßrosa, l. in W., besonders beim Erwärmen, mit grünlicher Farbe; zers. sich nicht beim Kochen; zll. in A. und Ä. mit bräunlicher Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigte; Natriumphosphat gibt eine blaviolette Fällung; wird bei ca.  $150^\circ$  dunkelgrün, schm. bei  $188^\circ$  zu einer dunkelgrünen Fl. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 49–74. [24/8. 1911.] Berlin N. Inst. für Zuckerind. Leiter: A. HERZFELD.)

BUSCH.

**E. Erdmann**, *Autoxydation von Trichloräthylen*. *Trichloräthylen* entsteht glatt aus Tetrachloräthan mit alkoh. KOH. Wasserhelle, leichtbewegliche, chloroformartig riechende Fl. Nicht brennbar. Kp.<sub>471.6</sub>  $85,8-86^\circ$ , F. —  $83^\circ$ , D.<sup>20</sup> 1,4649. Geht an der Luft langsam, schneller bei erhöhter Temp. oder unter erhöhtem Druck unter Entw. von HCl, CO u. Phosgen in *Dichloracetylchlorid* (stechend riechende Fl., Kp.  $105-107^\circ$ ) über. Bei Drucken über 6 Atm. und Temp. über  $65^\circ$  finden kompliziertere sekundäre Rkk. statt. Mit Ozon bildet das Trichloräthylen ein furchtbar explosives, fl. *Ozonid* (I), das sich schon bei  $-79^\circ$  langsam zers. Dasselbe bildet bei seinem Zerfall ebenfalls HCl, CO und Phosgen, aber kein Dichloracetylchlorid. Wahrscheinlich bildet sich aus dem Ozonid zunächst unter Abspaltung



eines Atoms Sauerstoff die unbeständige *Verb. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>* II., ein stechend riechendes Öl. Bei der Oxydation mit gewöhnlichem Sauerstoff scheint zunächst ein *Peroxyd* III. zu entstehen. Dasselbe gibt unter Abspaltung eines Atoms Sauerstoff die *Verb. IV.*, die sich sofort in Dichloracetylchlorid umlagert, während der abgespaltete Sauerstoff wie Ozon wirkt und in sekundärer Rk. über das Ozonid I. die *Verb. II.* liefert, die sofort in HCl, CO u. COCl<sub>2</sub> zerfällt. Auch die Einw. anderer Oxydationsmittel auf Trichloräthylen wurde untersucht. Wasserfreies FeCl<sub>3</sub> liefert unter B. von FeCl<sub>2</sub> zunächst *Pentachloräthan*, das bei etwas höherer Temp. HCl abspaltet und *Tetrachloräthylen* liefert. Letzteres wird bei fortgesetzter Einw. des FeCl<sub>3</sub> in *Hexachloräthan* übergeführt.

Die im experimentellen Teil beschriebenen, unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Einzelverss. lassen sich im Referat nicht wiedergeben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 78–89. 30/12. 1911. Halle. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.)

POSNER.

**Marcel Guerbet**, *Einwirkung von Ätzkali auf die primären Alkohole; Darstellung der korrespondierenden Säuren*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 58–64. 16/1. — C. 1912. I. 557.)

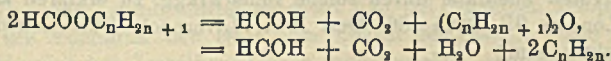
DÜSTERBEHN.

**Arden Richard Johnson**, *Eine Untersuchung von organischen Borstickstoffverbindungen*. Nach einigen Betrachtungen über die chemische Verwandtschaft zwischen Bor und Stickstoff werden die bisher bekannt gewordenen Additionsverb. zwischen NH<sub>3</sub> und den Borhalogeniden zusammengestellt. Vf. läßt reines *Bortribromid*, Kp.  $91^\circ$ , auf organische Amine einwirken, meistens in CCl<sub>4</sub> gelöst, worin die entstehenden Rk.-Prodd. unl. waren. Bei der Einw. von BBr<sub>3</sub> auf primäre Amine wurden die Verb. (CH<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>BBr, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH·BBr<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>·BBr<sub>2</sub> und

$C_6H_5NH_2 \cdot BBr_3$  erhalten. Mit sekundären Aminen entstanden die Verb.  $(CH_3)_2N \cdot BBr_3$ ,  $(C_2H_5)_2N \cdot BBr_2$ ,  $(C_2H_{11})_2N \cdot BBr_2$ , mit Piperidin  $3C_5H_{10}NH \cdot BBr_3$  und  $C_5H_{10}N \cdot BBr_3 \cdot 2C_2H_5NH$ , mit Diphenylamin  $3(C_6H_5)_2NH \cdot BBr_3$ , mit tertiären Aminen,  $(C_2H_5)_3N \cdot BBr_3$ ,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot BBr_3$  und  $C_6H_5N(CH_3) \cdot BBr_3$ , mit Pyridin  $C_5H_5N \cdot BBr_3$  und  $C_6H_4N \cdot BBr_2$ , mit Chinolin  $C_9H_7N \cdot BBr_3$ . Mit Nitrilen bilden die Borhalogenide nur Additionsprodd.:  $HCN \cdot BCl_3$ ,  $ClCN \cdot BCl_3$ ,  $CH_3CN \cdot BBr_3$ ,  $C_2H_5CN \cdot BBr_3$ ,  $C_6H_5CN \cdot BBr_3$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2CN \cdot BBr_3$ . Die hier angeführten Verbindungen, deren Eigenschaften nicht weiter angegeben sind, haben die Neigung, HBr oder Alkylbromid abzuspalten und in BN überzugehen. Mit verschiedenen Lösungsmitteln tritt eine Umsetzung unter Entw. von HBr ein. (Journ. of Physical Chem. 16. 1—28. Jan.) MEYER.

**Georges Gaudion**, *Neue allgemeine Methode zur Synthese der aliphatischen Amine durch katalytische Hydrierung der Salpetrigsäureester*. Die Alkylnitrite gehen bei der katalytischen Hydrierung in Ggw. von Ni oder Cu nach SABATIER und SENDERENS, vermutlich unter intermediärer Umlagerung in die isomeren Nitroverb., glatt in die entsprechenden Alkylamine über. Als Hauptprodukt entsteht hierbei das sekundäre Amin neben dem primären Amin u. sehr geringen Mengen des tertiären Amins. Ausgeführt wurde die Rk. beim Amyl-, Isobutyl-, Propyl-, Isopropyl-, Äthyl- u. Methylnitrit. — Bei der Hydrierung des Methylnitrits in Ggw. von Ni unterhalb  $180^\circ$  entstanden neben den Methylaminen Kondensationsprodd. von charakteristischem Fischgeruch. Bei  $220$ — $230^\circ$  trat reichliche Entw. von  $NH_3$  auf. In Ggw. von Cu bildeten sich bei ca.  $340^\circ$  dieselben weißen Nebel, wie sie von SABATIER u. SENDERENS bei der Hydrierung des Nitromethans in Ggw. von Cu beobachtet worden sind. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 125—36. Januar. Toulouse. Lab. von SABATIER.)  
DÜSTERBEHN.

**Paul Sabatier und A. Mailhe**, *Über die katalytische Zersetzung der Ameisensäureester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 669. 1212; C. 1911. I. 1281; II. 15.) Die Ameisensäureester der primären, aliphatischen Alkohole zers. sich in Ggw. von Katalysatoren in der Hauptsache in CO u. den korrespondierenden Alkohol gemäß der Gleichung 1:  $HCOOC_nH_{2n+1} = CO + C_nH_{2n+1}OH$ . Ein Teil des gebildeten Alkohols wird bei der Reaktionstemp. in den Äthylen-KW-stoff und W. oder in Aldehyd und H gespalten, in gewissen Fällen auch nach beiden Richtungen hin zers. Zu einem geringen Teil werden die Ameisensäureester in Formaldehyd und den entsprechenden Äther zerlegt, welch letzterer weiter in W. und Äthylen-KW-stoff zerfällt im Sinne der Gleichung 2:



Das bei den obigen Rkk. entstehende W. verseift einen Teil des Esters in Alkohol und Ameisensäure, welch letztere durch den Katalysator in bekannter Weise gespalten wird.

Titansäure zers. die Ameisensäureester oberhalb  $250^\circ$  fast ausschließlich nach Gleichung 1. Methylformiat liefert Methylalkohol und Methyläther, das Dehydrationsprod. des ersteren. Die Zers. der freigemachten Ameisensäure liefert hier ausschließlich CO und W. Aus Isoamylformiat entsteht CO und Isoamylalkohol neben etwas Amylen und Spuren von Isoamylaldehyd. — In Ggw. von ZnO ist gleichfalls die Rk. 1. die Hauptrk. Bei  $270^\circ$  liefert Methylformiat CO u. Methylalkohol, welch letzterer durch das ZnO nur in geringem Maße zers. wird. Äthylformiat zers. sich bei  $250^\circ$  in CO und A., welch letzterer zu ca. 25% in W. und Äthylen zerfällt. Die durch das W. freigemachte Ameisensäure zers. sich in Ggw. von ZnO in  $CO_2$  u. H; Propyl- u. Isoamylformiat zeigen ein analoges Verhalten. —

In Ggw. von Thoroxyd treten beide Rkk. (1. u. 2.) auf, wobei indessen die erstere vorherrscht. Methylformiat liefert bei 300° Methanal, Methylalkohol, Methyläther, CO, CO<sub>2</sub> u. H. Äthylformiat zers. sich bei 290° in analoger Weise, aber nur sehr langsam. Bei höherer Temp. fehlt der Ä.; dafür tritt Äthylen auf, u. die Rk. 1. nimmt an Stärke zu. So enthält bei 300° der entstehende A. eine gewisse Menge Methanal; das Gas besteht aus CO, Äthylen und CO<sub>2</sub>. Amylformiat zers. sich in analoger Weise.

Fein verteiltes Ni zers. die Ameisensäureester oberhalb 220°, fein verteiltes Pt oberhalb 270°, fein verteiltes Cu oberhalb 350° gemäß der Gleichung 1. Die Rk. 2. macht sich nur wenig bemerkbar. Der freiwerdende Alkohol wird durch die Metalle sofort in H u. Aldehyd zerlegt, welch letzterer bei höherer Temp. größtenteils weiter zers. wird. So entstehen aus Isoamylformiat in Ggw. von Ni bei 240° Amylen, Isoamylalkohol, Methanal, Isoamylaldehyd, CO, CO<sub>2</sub>, H, Methan und Methan-KW-stoffe. Letztere bilden sich durch Zers. des Aldehyds, während Methan durch teilweise Hydrierung des CO entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 49—52. [8/1.\*].) DÜSTERBEHN.

G. Gianoli, *Über die direkte Synthese der Glyceride*. Vf. (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 348; C. 1911. I. 1409) wendet sich nochmals gegen BELLUCCI u. MANZETTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 503; C. 1911. I. 1811) u. betont seine Priorität. Über seine bei GRANET, BROWN & Co. durchgeführte Verss. hat Vf., da er kein Patent genommen, nichts veröffentlicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 653—54. 3/12. 1911.) ROTH-Cöthen.

Clifford Morgan Stubbs, *Der Einfluß inaktiver Elektrolyte auf die optische Aktivität der l-Äpfelsäure in wässriger Lösung*. Durch Elektrolyte wird das Drehungsvermögen der l-Äpfelsäure in W. stark im + Sinne beeinflusst. Diese Wrkg. ist eine spezifische, additive Eigenschaft der vorhandenen Ionen, die ihrer Größe nach durch die Wertigkeit und die Elektroaffinität der Ionen bestimmt ist. Da Komplex- oder Hydratbildung als Ursache dieser Erscheinung nicht in Frage kommen, so muß man annehmen, daß die Asymmetrie der Äpfelsäure durch die Ionen beeinflusst wird, wobei die Konzentration der letzteren von großer, die der ersteren von geringer Bedeutung ist. Eine Beziehung zu anderen Eigenschaften der Elektrolytenlsgg. hat sich nicht nachweisen lassen. Es ist sehr wohl möglich, daß einige in der Literatur erwähnte anormale optische Eigenschaften von Äpfelsäurederivaten ebenfalls durch solche Ionenwrkkgg. zu erklären sind. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2265—86. Dez. 1911. Liverpool. Univ. Muspratt Lab. of Phys. and Elektrochem.) FRANZ.

L. Hugouenq und A. Morel, *Über Verbindungen des Chromihydrats mit den sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren*. Frisch gefälltes Chromihydrat vereinigt sich mit verschiedenen Aminosäuren, wie Glykokoll, Leucin, Glutaminsäure, Tryptophan, Arginin zu schön roten Lsgg. Erhitzt man z. B. eine konz. wss. Lsg. von 6 Mol. Glykokoll mit 1 Mol. frisch gefälltem Chromihydrat am Rückflußkühler zum Sieden, so löst sich das Oxyd nahezu vollständig zu einer purpurroten Fl. auf, aus der sich kleine, weinrote, rechtwinklige Täfelchen einer Verb. abscheiden, die auf 1 Mol. Cr, 2 OH-Gruppen und 4 Mol. Aminosäure enthält. Diese Verb. ist in W. und den organischen Lösungsmitteln unl., in den SS. langsam mit roter Farbe l., sie wird durch Ätzalkalien nur langsam unter Abscheidung von grünem Chromoxyd zers., ist aber gegen trockenes HCl-Gas selbst bei 200° beständig. Oberhalb 200° zers. sich die Verb. unter B. von Kohle, Pyridinbasen,



$\text{NH}_3$  und einem pyrophoren Pulver, welches an der Luft zu grünem Chromoxyd verbrennt.

Die Mutterlauge dieser weinroten Verb. scheidet beim langsamen Eindunsten kleine, schwere, zinnberrote, zugespitzte Prismen ab, unl. in k. W. und den organischen Lösungsmitteln, l. in den SS. zu einer rubinroten Fl. Durch Ätzalkalien wird die Verb. langsam unter B. von grünem Chromoxyd zers. Bei  $400^\circ$  erleidet sie die gleiche Zers. wie der weinrote Körper. Bei der Einw. von sd. W. zers. sich die zinnberrote Verb., die auf 1 Mol.  $\text{Cr}_2$  6 Mol. Aminosäure enthält, unter B. eines violettroten Prod. Trockenes  $\text{HCl}$ -Gas greift die Verb. bei  $180^\circ$  unter B. eines chlorierten Prod. an, ohne das Chrom aus seinem organischen Mol. abzuspalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 119—21. [15/1.\*]) DÜSTERB.

L. C. Maillard, *Einwirkung der Aminosäuren auf die Zucker: Bildung der Melanoidine auf methodischem Wege.* (Vgl. S. 483.) Erhitzt man Glykokoll mit 4 Tln. d-Glucose und 3—4 Tln. W. im Wasserbade, so färbt sich die Fl. nach ca. 10 Minuten gelb, weiterhin dunkelbraun, noch später erfolgt Entw. von  $\text{CO}_2$ . Es tritt anscheinend eine Abspaltung der  $\text{CO}_2$ -Gruppe des Glykokolls ein unter Fixierung des N des Glykokolls durch die Aldehydgruppe der Glucose, wobei vielleicht polycyclische Moleküle mit einem N-Atom entstehen. — Wie das Glykokoll reagieren auch das Alanin, Sarkosin, Valin, Leucin, Tyrosin u. die Glutaminsäure; von diesen ist das Alanin am reaktionsfähigsten. Mit dem Glykokoll reagieren Xylose u. Arabinose sofort, Fructose, Glucose, Galaktose u. Mannose ziemlich rasch, Lactose u. Maltose langsam, Saccharose zunächst garnicht. Bei  $150^\circ$  ist die Rk. eine heftige, bei  $100^\circ$  eine ziemlich rasche, während sie bei  $37^\circ$  und weniger erst im Laufe einiger Tage in Erscheinung tritt. — Vf. weist zum Schluß auf die Bedeutung dieser Rk., welche die Gewinnung einheitlicher Melanoidine ermöglicht, in der Physiologie, Pathologie etc. hin u. macht auf die Störungen aufmerksam, welche dieselbe bei der Analyse von solchen Substanzen hervorruft, die gleichzeitig Zucker u. Aminosäuren bei der Hydrolyse liefern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 66—68. [8/1.])

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Sander, *Über die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln unter höheren Drucken.* Es wurde die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, Äthylalkohol, Propylalkohol, Äthyläther, Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Toluol und Äthylacetat bestimmt. Und zwar wurde erst das Volumen der trockenen  $\text{CO}_2$  bei konstanter Temp. und bei Drucken, die von 20 kg/qcm um je 10 kg bis auf 170 kg/qcm gesteigert wurden, bestimmt, darauf zu dem Gase das Lösungsmittel gebracht und bei denselben Temp. und denselben Drucken die Volumina der Gase von neuem festgestellt. Die Differenzen der beiden Volumina bei denselben Temp. und Drucken, reduziert auf 1 kg/qcm und 1 ccm Flüssigkeitsvolumen, geben die Löslichkeit des Gases in dem untersuchten Lösungsmittel an. Es ergibt sich, daß die Löslichkeit der  $\text{CO}_2$  bei Drucken von 20—140 kg/qcm und bei niederen Temp. im allgemeinen vom HENRYschen Gesetz abweicht. Am geringsten sind die Abweichungen bei W. Die Löslichkeit nimmt mit wachsendem Druck schneller zu als dem HENRYschen Gesetz entspricht in Äthylalkohol, Propylalkohol, Bzl., Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol und Toluol, langsamer in Äthyläther, Äthylacetat und W. Wird die Menge des absorbierten Gases nicht auf das Volumen des Lösungsmittels, sondern auf das der Lsg. bezogen, so wird eine größere Annäherung an das HENRYsche Gesetz erreicht. Bei steigender Temp. wird das HENRYsche Gesetz immer besser erfüllt. Bei  $100^\circ$  nimmt die Löslichkeit der  $\text{CO}_2$  in den meisten der untersuchten Lösungsmittel innerhalb der Versuchsfehler proportional dem Drucke zu. Bei höheren Temp. nähern sich bekanntlich die Gase immer mehr dem idealen Verhalten. Aus den

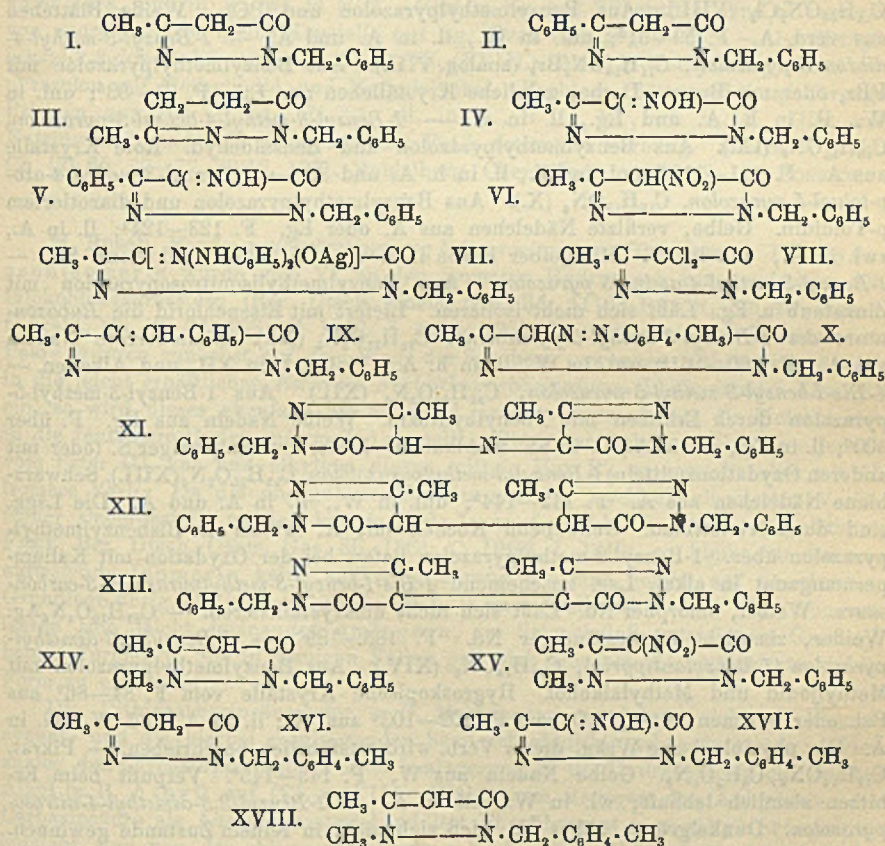
Isothermen der Gemische  $\text{CO}_2$ -Äther, welche für die gesättigte Lsg. und die mit ihr im Gleichgewicht befindliche, mit Ätherdampf gesättigte  $\text{CO}_2$  bei 35, 60 und 100° bestimmt worden sind, ist zu ersehen, daß in der Nähe der Drucke und Temp., bei denen die Gas- und Flüssigkeitgemische identisch werden, von einer Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes nicht die Rede sein kann. Temperaturerhöhungen bewirken in der Regel eine Abnahme der Gaslöslichkeit. Eine Ausnahme bildet das Nitrobenzol, in welchem sich die  $\text{CO}_2$  bei 100° innerhalb der Versuchsfehler in demselben Maße löst wie bei 60°. In chemisch verwandten Stoffen, wie Äthyl- und Propylalkohol oder Bzl., Chlor- und Brombenzol, nimmt die Löslichkeit mit wachsendem Molekulargewicht ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 513—49. 16/1. 1912. [31/7. 1911.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) LEIMBACH.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Wirkung des Lichtes*. 21. Mitteilung. (Vgl. C. 1911. II. 132.) *Autoxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Die betreffenden KW-stoffe wurden in großen farblosen, gut verschlossenen Flaschen mit wenig W. in einer O-Atmosphäre längere Zeit dem Lichte ausgesetzt. Beim Öffnen wurde stets eine Aspiration von Luft beobachtet. Toluol. Dauer des Versuchs vom 24/10. 1910 bis 19/10. 1911. Die Fll. waren gelb gefärbt, hatten stark saure Rk. Am Boden der Flaschen waren krystallinische Ausscheidungen. Die vereinigten Fll. wurden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurden Toluol und geringe Mengen Benzaldehyd isoliert. Die alkal. braun gefärbte wss. Lösung enthält reichlich Benzoesäure, F. 119°. Die Ausbeute betrug aus 60 g Toluol 9,4 g = 12%. — Xylole. Es resultiert eine angenehm duftende saure Lsg. Aldehyde konnten nur in Spuren isoliert werden. Die abgeschiedenen SS. waren stets von Ameisensäure begleitet. — a) p-Xylol. Versuchsdauer 10/4.—17/10. Ausbeute aus 40 g 19 g SS. = 37%, hauptsächlich bestehend aus p-Toluylsäure, F. 181°, und wenig Terephthalsäure. — b) m-Xylol. Versuchsdauer vom 10/4.—25/10. Ausbeute aus 40 g 15,9 g SS. = 31%. Sie bestehen zum größten Teil aus m-Toluylsäure, F. 111°, u. wenig Isophthalsäure. — c) o-Xylol. Versuchsdauer vom 10/4.—6/11. Es wurden 26,5% o-Toluylsäure, F. 102°, isoliert. Phthalsäure konnte nicht festgestellt werden. — p-Cymol. 75 g ergaben nach einer Belichtung vom 13/4.—13/11. 25,3% SS., die nach angegebenem Verf. in 3 Teile zerlegt wurden. a) p-Cuminsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_7\text{COOH}$ , F. 119°, aus verd. A. — b) Eine Säure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ , F. 165°, aus verd. A., identisch mit der Methovinybenzoesäure von R. MEYER und ROSICKI (LIEBIGS Ann. 219. 270), die sich wohl aus der ebenfalls vorgefundenen p- $\alpha$ -Oxyisopropylbenzoesäure gebildet hat. — c) p-Oxyisopropylbenzoesäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , F. 156°. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 673—77. 17/12. 1911; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 38—43. 25/1. 1912. [14/12. 1911.] Bologna.) GRIMME.

Theodor Curtius, *Über die Reduktion der aromatischen Aldazine*. Die Unterss. bilden die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, über die schon früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 62. 83; C. 1900. II. 668) berichtet worden ist. Vf. gibt zuerst eine ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse der an verschiedenen Stellen veröffentlichten Arbeiten über die Reduktion der aromatischen Aldazine, sowie über die Eigenschaften u. Umsetzungen der auf diesem Wege erhaltenen Benzalbenzylhydrazone, Benzylhydrazine, Nitrosobenzylhydrazine, Benzylazide, *symm.* u. *asymm.* Dibenzylhydrazine, sowie der sekundären Dibenzylamine. Im folgenden wird dann noch über die Reduktion verschiedener Benzaldazine u. über das Verhalten einiger Benzylhydrazine berichtet.

Benzylhydrazin u. Ketosäureester. (Bearbeitet von Franz Schneiders.) Benzylhydrazin reagiert mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketosäureestern ebenso wie Phenylhydrazin

(bei der freiwilligen Oxydation an der Luft geht es, wie Darapski gefunden hat, in Benzalbenzylhydrazon über) *1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon*,  $C_{11}H_{13}ON_3$  (I.). Aus Acetessigester und Benzylhydrazin. Weiße Krystalle aus A. F. 175—176°; unl. in Ä., wl. in W., ll. in h. A. Kp.<sub>14</sub> 192—194°; ll. in Natronlauge und in SS. Die Lsg. des Na-Salzes gibt mit Metallsalzsägg. Ndd.  $FeCl_3$  gibt in der Kälte Braunfärbung, beim Kochen Pyrazolblau. — Hydrochlorid. Prismen aus W. F. 120°. — *1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon*,  $C_{16}H_{14}ON_2$  (II.). Aus Benzoylessigester und Benzylhydrazin. Weißes, kryst. Pulver. F. 204—205°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Nadeln aus A. oder Bzl.; ll. in Eg., l. in verd. Salzsäure u. Natronlauge. Reagiert nicht mit  $FeCl_3$ . — *1-Benzyl-3-methylpyridazinon*,  $C_{12}H_{14}ON_2$  (III.). Aus Lävulin-



säureester u. Benzylhydrazin. Farblose, prismatische Nadeln aus Lg. F. 56—57°; unl. in W., ll. in A. u. Ä., l. in Alkalien, unl. in Salzsäure. — *1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon*,  $C_{11}H_{11}O_2N_3$  (IV.). Aus Benzylmethylpyrazolon mit Natriumnitrit und Salzsäure. Gelbe Nadeln oder Prismen aus verd. A. F. 152—152,5°; ll. in A. — *1-Benzyl-3-phenyl-4-isonitrosopyrazolon*,  $C_{16}H_{13}O_2N_3$  (V.). Aus Benzylphenylpyrazolon analog. Tiefrote Nadeln aus Eg. F. 161—162°; ll. in h. A., swl. in W., l. in  $NH_3$  und Alkalien. Das vorher beschriebene Benzylmethylisonitrosopyrazolon liefert in Eg. mit Silbernitrat die Ag-Verb. des *1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons*. Das Nitropyrazolon selbst,  $C_{11}H_{11}O_3N_3$  (VI.), wird aus der Ag-Verb. mit  $H_2S$  oder direkt aus Benzylmethylisonitrosopyrazolon mit Eg. und  $HNO_3$  er-

halten. Farblose Säulen oder Nadeln aus A. F. 144—145° unter Zers.; l. in Alkalien mit gelber Farbe, swl. in W., ll. in h. A. — Ag-Verb.,  $C_{11}H_{10}O_3N_3Ag$ . Grauweiße, mkr. Nadeln. Zers. sich bei 245—246°; swl. in allen Lösungsmitteln. — Verb.  $C_{22}H_{22}O_2N_5Ag$  (Anilinverb. des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilbers) (VII.). Aus der Ag-Verb. des Benzylmethylnitropyrazolons beim Erwärmen mit Anilin. Gelbe Krystalle; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Spaltet beim Erwärmen mit A. oder W. das Anilin wieder ab. — Salze des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons (s. oben),  $C_{11}H_{10}O_3N_3, NH_4$ . Gelbes Pulver. F. 175—176°. Die Lsg. ist tiefrot. —  $C_{11}H_{10}O_2N_3Ag$ . Rotbraunes unl. Pulver. Zers. sich bei 179°. Verpufft bei schnellem Erhitzen; l. in Eg. — 1-Benzyl-3-methyl-4-dichlor-5-pyrazolon,  $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$  (VIII.). Aus Benzylmethylpyrazolon und  $PCl_5$ . Weiße Blättchen aus verd. A. F. 59—61°; unl. in W., ll. in A. und Ä. — 1-Benzyl-3-methyl-4-dibrom-5-pyrazolon,  $C_{11}H_{10}ON_2Br_2$  (analog VIII.). Aus Benzylmethylpyrazolon mit  $PBr_5$  oder mit Brom. Derbe, gelbliche Kryställchen aus Lg. F. 81—83°; unl. in W., ll. in h. A. und Lg., ll. in Ä. — 1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,  $C_{18}H_{16}ON_2$  (IX.). Aus Benzylmethylpyrazolon und Benzaldehyd. Rote Krystalle aus A. F. 111—112°; unl. in W., ll. in h. A. und Ä. — 1-Benzyl-3-methyl-4-azop-toluol-5-pyrazolon,  $C_{18}H_{18}ON_4$  (X.). Aus Benzylmethylpyrazolon und diazotiertem p-Toluidin. Gelbe, verfilzte Nadelchen aus A. oder Eg. F. 123—124°; ll. in A., zwl. in Ä., unl. in W. Mit gelber Farbe l. in verd. Alkalien und konz. SS. — 1-Benzyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon. Aus Benzylmethylisonitrosopyrazolon mit Zinkstaub u. Eg. Läßt sich nicht isolieren. Liefert mit Eisenchlorid die Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons,  $C_{22}H_{21}O_2N_5$  (XI.). Zinnoberrote Nadeln aus A. F. 160—161°; unl. in W., ll. in h. A. Violett l. in  $NH_3$  und Alkalien. — 4-Bis-1-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,  $C_{22}H_{22}O_2N_4$  (XII.). Aus 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin. Weiße Nadeln aus Eg. F. über 300°; ll. in Eg., wl. in A., ll. in SS. u. Alkalien. Liefert mit salpetriger S. (oder mit anderen Oxydationsmitteln) 1-Benzyl-3-methylpyrazolblau,  $C_{22}H_{20}O_2N_4$  (XIII.). Schwarzblaue Nadelchen aus A. F. 142—144°; unl. in W., ll. in A. und Ä. Die Legg. sind dunkelviolettblau. Geht beim Kochen mit A. wieder in Bisbenzylmethylpyrazolon über. 1-Benzyl-3-methylpyrazolon liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. anscheinend 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon-3-carbonsäure. Weißer, amorpher Nd. Läßt sich nicht umkrystallisieren. —  $C_{22}H_{18}O_4N_4Ag$ . Weißer, ziemlich lichtbeständiger Nd. F. 185—189°. — 1-Benzyl-2,3-dimethylpyrazolon (1-Benzylantipyrin),  $C_{12}H_{14}ON_2$  (XIV.). Aus Benzylmethylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol. Hygroskopische Krystalle vom F. 84—86° aus Bzl. oder Prismen mit  $\frac{1}{2}H_2O$  vom F. 102—103° aus W.; ll. in A. und W., wl. in Ä. Die physiologische Wrkg. dieser Verb. wird ausführlich beschrieben. — Pikrat,  $C_{15}H_{14}ON_3, C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln aus W. F. 143—145°. Verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft; wl. in W., zll. in A. — 1-Benzyl-2,3-dimethyl-4-nitrosopyrazolon. Dunkelgrünes, zähes Öl. Ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen. — 1-Benzyl-2,3-dimethyl-4-nitropyrazolon,  $C_{12}H_{15}O_3N_3$  (XV.). Aus 1-Benzylantipyrin mit starker Salpetersäure. Farblose, prismatische Krystalle. F. 161—162°; l. in A., unl. in Ä. und Alkalien.

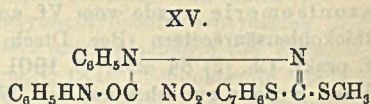
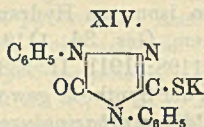
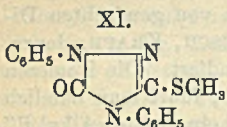
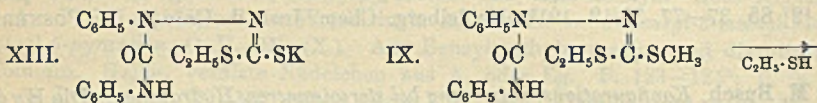
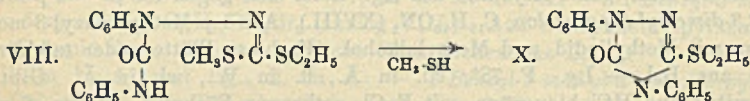
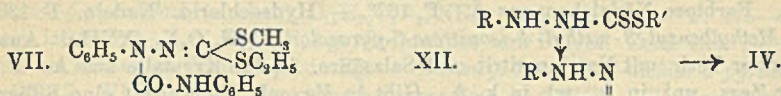
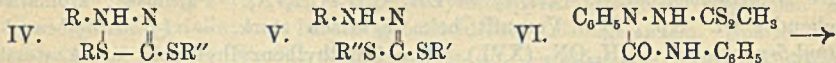
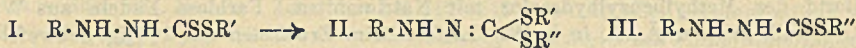
(Bearbeitet von Gustav Sprenger.) 4-Methylbenzylhydrazin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . Aus 4-Methylbenzaldehyd in A. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Strahligkrystallinische M. Kp.<sub>12</sub> 130°. —  $C_8H_{12}N_2, 2HCl$ . Nd. aus Ä. F. ca. 150° unter Zers. Geht beim Umkrystallisieren aus A. in das Monohydrochlorid über. —  $C_8H_{12}N_2, H_2SO_4$ . Blättchen aus A. F. 178—179°; sl. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä. — Benzal-4-methylbenzylhydrazon,  $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Farblose Tafeln aus verd. A. F. 88°; ll. in A. und Ä., unl. in W. — Diacetyl-4-methylbenzylhydrazin,  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2H(CO \cdot CH_3)_2$ . Farb-

lose Krystalle aus Lg. F. ca. 75°; sl. in h. W. und A., ll. in Ä. — *Nitroso-4-methylbenzylhydrazin*,  $C_8H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . Aus dem Hydrochlorid des Methylbenzylhydrazins mit Natriumnitrit. Farblose Nadeln aus W. F. 78°; sl. in A. u. Ä., ll. in h. W. Liefert beim Erwärmen mit 10%ig. Schwefelsäure *4-Methylbenzylazid*,  $C_8H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_3$ . Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp.<sub>13</sub> 94°. Verpufft beim Erhitzen stark. — *1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon*,  $C_{13}H_{14}ON_2$  (XVI). Aus 4-Methylbenzylhydrazin mit Acetessigester. Farblose Nadelchen aus Ä. F. 167°. — Hydrochlorid. Nadeln. F. 130°. — *1-p-Methylbenzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon*,  $C_{12}H_{13}O_2N_3$  (XVII). Aus vorstehender Verb. mit Natriumnitrit und Salzsäure. Gelbe Krystalle aus A. F. 154° unter Zers., unl. in Ä., wl. in k. A. Gibt in Eg. mit Silbernitrat eine Silberverb. von anormaler Zus. (gelbe Krystalle aus Eg. Zers. sich gegen 183°). — *1-p-Methylbenzyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon*,  $C_{15}H_{16}ON_2$  (XVIII). Aus 1-p-Methylbenzyl-3-methylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol. Farblose Blätter oder tafelförmige Prismen aus Bzl. + Lg. F. 78°; sl. in A., ll. in W., wl. in Ä. Gibt mit Natriumnitrit und HCl blaugrüne, mit  $FeCl_3$  rotbraune Färbung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 37—77. 30/12. 1911. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**M. Busch**, *Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Hydrazonen*. Die Hydrazonisomerie wurde vom Vf. an den isomeren Hydrazonen von gemischten Dithiokohlensäureestern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1119; BUSCH, KRAPP, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 293; C. 1901. I. 1198; 1911. II. 938) studiert. Die isomeren Paare wurden zunächst auf dem Wege der Synthese gewonnen; führt man nämlich in die leicht erhältlichen *Ester der Aryldithiocarbazinsäuren* (I.) ein zweites Alkyl R' ein, so wird dieses ebenfalls an Schwefel aufgenommen, indem die Molekel sich in die tautomere Hydrazonform (II.) einstellt. Geht man bei dieser Synthese jedoch vom Ester III. aus und alkyliert diesen mittels Hal. R', so entsteht eine mit II. isomere Verb. Da die angegebene Konstitution der zweifach alkylierten Verb. früher sichergestellt werden konnte (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 336; BUSCH, FREY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1363; C. 1903. I. 1340), so bleibt für die nun auftretende Isomerie keine andere Erklärung als eine solche auf sterischer Grundlage übrig, die in den Formeln IV. u. V. zum Ausdruck kommt. Die Isomeren lassen sich leicht ineinander umlagern, im Schmelzfluß entsteht ein Gemenge beider Formen u. nur in wenigen Fällen gab sich eine als die begünstigte stabile Form zu erkennen.

Die Dithiocarbazinsäureester (z. B. Methyl ester) vereinigen sich mit Phenylcyanat, und die hierbei resultierenden Semicarbaziddithiocarbonsäureester nehmen analog den Carbazinsäureestern unter Umlagerung in die Hydrazonform ein zweites Alkyl (z. B. Äthyl) auf (VI. u. VII.). Wählt man dagegen den Äthylester der Carbazinsäure als Ausgangsmaterial, addiert Phenylcyanat u. methyliert nun, so entsteht eine von der obigen verschiedene Verb. (IX.). Beide Isomere, in ihren physikalischen Eigenschaften einander außerordentlich ähnlich, spalten mit Alkali sofort Mercaptan ab. Diese Rk., bei beiden Isomeren unter den gleichen Bedingungen und gleichartig verlaufend, gibt ein klares Bild von der Lagerung der beiden Thialkylgruppen in der Molekel und läßt keine andere Deutung als auf sterischer Grundlage mehr zu. Aus der Verb. (VIII.) aus Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäuremethylester u. Jodäthyl spaltet sich nämlich Methylmercaptan ab, während der Rest der Molekel sich zum 1,4-Diphenyltriazolon-3-thioäthan (X.) zusammenschließt. Das Isomere (IX.) jedoch, in gleicher Weise behandelt, spaltet Äthylmercaptan ab und liefert Diphenyltriazolonthioethan (XI.). Die Konstitution der erhaltenen Triazolone ist durch Synthesen

hinlänglich sichergestellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 309. 342; BUSCH, LIM-PACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1578. 1580; C. 1911. II. 199.)



Bei einem zweiten Paar von isomeren Semicarbazonen, das durch Einführung von p-Nitrobenzyl statt Äthyl gewonnen wird, tritt der Unterschied zwischen den beiden Formen markanter sowohl in bezug auf Krystallform, Farbe u. Schmelzpunkt, als auch Löslichkeit hervor. Es konnte hier die Umlagerung der einen Form in die andere verfolgt werden. Wie bei den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester bildete sich im Schmelzfluß ein Gleichgewicht mit schätzungsweise gleichen Mengen beider Formen. — In ultraviolettem Licht vollzieht sich nach STÖRMER die Umlagerung nur nach einer Richtung hin; das niedrig schmelzende gelbe Semicarbazon wird in Benzollsg. in das höher schmelzende farblose umgewandelt, nicht umgekehrt. — Unter dem Einfluß von Alkali entsteht aus dem niedrig schmelzenden Semicarbazon des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters das Diphenyltriazolonthiomethan (XI.), während das Isomere den Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols lieferte. Und zwar ist es auch hier wieder das zuerst eingeführte Radikal, welches in der geschwefelten Form abgespalten wird. Danach begibt sich bei dem Aufbau der Hydrazone entgegen der früher geäußerten Vermutung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1120; C. 1901. I. 1198; die Formeln der bisher beschriebenen stereoisomeren Hydrazone sind also dahin abzuändern, daß das in die Carbazinsäure zuerst eingeführte Alkyl in die syn-Stellung zum Hydrazinrest rückt) das erst eingeführte Alkyl in die Nachbarstellung zum Hydrazinrest (vgl. XII.—IV.). In den Alkalisalzen dürfte die angegebene räumliche Anordnung schon festliegen, wie sich einerseits daraus schließen läßt, daß das Kaliumsalz des Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäureäthylesters (XIII.) in sd. alkal. alkoh. Lsg. unter Abspaltung von Äthylmercaptan zum Diphenyltriazolonthiol (XIV.) kondensiert wird. Andererseits liefert die Alkylierung der Semicarbaziddithiocarbonsäureester nur dann ein einheitliches Prod.; wenn das K-Salz des Esters in absol. A. mit dem betreffenden Halogenalkyl in Rk. tritt, während bei partieller Hydrolyse des Salzes, d. h. in wss. alkoh. Lsg., beide Stereoisomeren nebeneinander entstehen. Existiert

eine begünstigte Form, so wird diese unter den letztgenannten Bedingungen fast ausschließlich gebildet.

Von den beiden Formen des Diphenylsemicarbazondithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters ist eine vollkommen farblos, die andere gelb. Der farbigen Modifikation kommt nach ihrem chemischen Verhalten die Konfiguration XV. zu, p-Nitrobenzyl- und Semicarbazonrest liegen benachbart und damit findet die Auffassung, daß die Farbe mit der Anhäufung ungesättigter Atome — hier an bestimmter Stelle der Molekel — zusammenhängt, eine Bestätigung. Die Tatsache, daß von zwei Isomeren eines farblos, das andere farbig auftritt, kann fortan nicht mehr gegen das Vorliegen von Stereoisomerie ins Feld geführt werden (vgl. ARMSTRONG, ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 87. 1272; C. 1905. II. 1339).

Durch die geschilderten Ringkondensationen ist die Konfiguration der beiden Hydrazoneformen eindeutig bestimmt und damit zugleich der experimentelle Beweis für Stereoisomerie erbracht — eine Bestätigung der VAN'T HOFFSchen Lehre im Sinne der HANTZSCH-WERNERSchen Anschauung. — Die Resultate dieser Untersuchungen mit den von FORSTER u. ZIMMERLI (Journ. Chem. Soc. London 97. 2156; C. 1911. I. 145. 1418) bei Hydrazone des Campherchinons erhaltenen im besten Einklang.

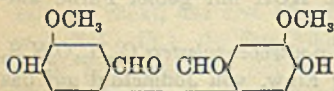
Experimentelles. 2,4-Diphenylsemicarbazid-1-dithiocarbonsäureäthylester,  $C_{18}H_{17}ON_2S_2$  (vgl. VI.); aus Phenylthiocarbaminsäureäthylester in trockenem Bzl. und Phenylecyanat; Nadelchen (aus A.); F. 149—150°; ll. in Chlf. und Eg., l. in Bzl., wl. in Ä. und Gasolin; l. in wss. Ätzlaugen; zerfällt (wie die meisten dieser Semicarbaziddithiocarbonsäureester) beim Erhitzen über den F. in die Komponenten; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH in Essigsäure l. 1,4-Diphenyltriazolon-3-thiol u. ein durch Essigsäure ausfallendes Spaltprod., das mit  $FeCl_3$  eine schwarze Fällung gibt. — Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäuremethyläthylesters,  $C_{17}H_{19}ON_2S_2$  (VIII. und IX.); VIII. entsteht aus Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäuremethyl-ester in A. mit KOH und Äthyljodid; Nadeln oder langgestreckte (nach LENK monokline) Prismen (aus A.), F. 87—88°; sl. in Bzl., Ä. und Chlf., l. in warmem Gasolin; gibt mit verd. alkoh. KOH bei 50—60° 1,4-Diphenyltriazolon-3-thioläthyl-äther (oder -thioäthan),  $C_{16}H_{16}ON_2S$  (X.); entsteht auch aus dem K-Salz des 1,4-Diphenyltriazolon-3-thiols in A. und Äthyljodid oder aus dem S-Äthyläther des  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazids (dargestellt aus dem  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid in A., KOH und Äthyljodid) mit Phosgen und Toluollsg. und Pyridin; Nadeln (aus A.); F. 111—112°; ll. auch in sd. PAe.; indifferent gegen SS. und Alkalien. — Verb. IX.; dargestellt analog dem Isomeren VIII.; zu Büscheln verwachsene, ll., rhombische (nach LENK) Nadeln (aus A.); F. 93—94°; spaltet sich mit Ätzalkali in Äthylmercaptan und 1,4-Diphenyltriazolon-3-thiomethan,  $C_{15}H_{13}ON_2S$  (XI.); rautenförmige Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen (aus Chlf.-A.); Nadelchen (aus verd. A.), die sich in der Fl. wieder in Prismen umwandeln. — 2,4-Diphenylsemicarbazid-1-dithiocarbonsäure-p-nitrobenzylester,  $C_{21}H_{18}O_3N_4S_2$ ; aus Phenylthiocarbaminsäure-p-nitrobenzylester in Benzol u. Phenylecyanat; nierenförmige Gebilde von Nadelchen; F. 119—120° unter Blasenwerfen; ll. in Chlf. und Eg., l. in Ä. und sd. A.; kaum l. in Gasolin, wird von alkoh. KOH mit gelber Farbe aufgenommen.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters,  $C_{20}H_{20}O_3N_4S_2$  (vgl. XV. u. Stereoisomeres). XV. entsteht bei der Einw. von Jodmethyl auf das K-Salz des oben beschriebenen p-Nitrobenzylesters,  $C_{21}H_{18}O_3N_4S_2$ ; gelbliche, derbe Nadeln (aus A.); hellcitronengelbe, spießige Krystalle (aus Chlf.-A.); F. 126°; ll. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. — In wss. alkoh. Lsg. entsteht auch das Stereoisomere, welches auch durch Umlagerung der Verb. XV. im Schmelzfluß gebildet wird; aus dem pulverisierten Schmelzfluß nimmt sd. A. zuerst fast reines Stereoisomeres auf.

Die alkoh. Lsg. des Semicarbazons XV. gibt mit wenig konz. KOH Diphenyltriazolonthiomethan (XI). Das Stereoisomere von XV. wird dargestellt aus Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäuremethylester in A. und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Ätzkali; es bildet farblose, durchsichtige, quadratische Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen (aus Chlf.-A.); F. 147°; ll. in sd. Bzl., wl. in Ä., kaum l. in PAe.; die Löslichkeit ist geringer als beim Isomeren; lagert sich im Schmelzfluß oder bei 1—2-stdg. Kochen mit A. partiell in das Isomere um (Trennung durch fraktionierte Krystallisation mit Benzol); gibt mit alkoh. KOH Methylmercaptan und den *p*-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols,  $C_{21}H_{16}O_3N_4S$ ; entsteht auch aus Diphenyltriazolonthiokalium u. *p*-Nitrobenzylchlorid; weiße, feinfaserige, Spinnweben ähnliche Masse (aus Chlf.-A.); F. 178—179°; ll. in sd. Bzl., l. in A., wl. in Ä. — Die Semicarbazone der Dithiokohlensäureester lassen sich auch direkt aus den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester und Phenylcyanat gewinnen. So entsteht aus dem Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-*p*-nitrobenzylesters u. Phenylcyanat bei 150° ein Gemisch der beiden Isomeren XV. und Stereoisomeres, letzteres in weit überwiegender Menge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 73—85. 25/1. [3/1.] Chem. Lab. Univ. Erlangen.) BLOCH.

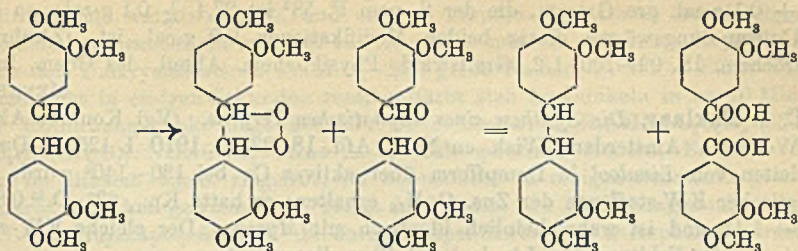
H. Vermeulen, *Über einige Trinitroanisole*. Durch Nitrierung von 3,6-Dinitroanisol erhält man 3,4,6-Trinitroanisol,  $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_3^{3,4,6}$ , hellgelbe Krystalle aus A., F. 106—107°. — Die Nitrierung von 3,4-Dinitroanisol ergibt ein Gemisch von 2,3,4- u. 3,4,6-Trinitroanisol. — Bei Nitrierung von 3,5-Dinitroanisol entsteht ein Gemisch von 2,3,5-Trinitroanisol, F. 104°, mit wenig 3,4,5-Trinitroanisol, F. 119 bis 120°. — Diejenigen Trinitroanisole, welche zwei einander benachbarte  $NO_2$ -Gruppen enthalten, tauschen bei Behandlung mit methylalkoh.  $NaOCH_3$ -Lsg. eine  $NO_2$ -Gruppe gegen  $OCH_3$  aus. So liefert 2,3,4-Trinitroanisol 1,3-Dimethoxy-2,4-dinitrobenzol,  $C_6H_3(OCH_3)_2(NO_2)_2^{2,4}$ ; 3,4,6-Trinitroanisol gibt 1,3-Dimethoxy-4,6-dinitrobenzol, F. 157°; 2,3,5-Trinitroanisol liefert 1,3-Dimethoxy-2,5-dinitrobenzol; 3,4,5-Trinitroanisol gibt 1,3-Dimethoxy-4,5-dinitrobenzol, F. 131°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 807—8. 16/1. 1912. [30/12.\* 1911.] Assen.) HENLE.

E. Puxeddu, *Chemische Wirkung des Lichtes auf Vanillin und seine Ester*. Allgemeiner Teil. CIAMICIAN und SILBER haben die Einw. des Lichtes auf Vanillin in alkoh. Lsg. studiert (Gazz. chim. ital. 32. I. 244; C. 1902. II. 1088). Vf. hat die Wrkg. in Benzol, Toluol und anderen organ. Lösungsmitteln erforscht. In allen Fällen konnte die B. von Dehydrodivanillin konstatiert werden. Zwei Atome H aus 2 Mol. Vanillin abgespalten, liefern zwei Kerne, welche ähnlich dem Diphenyl zu Dehydrovanillin kondensieren. Der abgespaltene H könnte dann mit einem anderen Mol. Vanillin unter B. von Vanillinalkohol reagieren. Der Chemismus wird durch folgende Formel erklärt:  $3C_8H_8O_3 = C_{16}H_{14}O_6 + C_8H_{10}O_3$ . Der Kern des Dehydrovanillins hat die nebensteh. Konstitution. Es ist kaum möglich, daß die Vereinigung der beiden Vanillinreste an einer anderen Stelle als an der Aldehydgruppe stattfinden kann. Die Rk. erfolgt sehr schnell. Die Lsg. färbt sich in ca. 12 Min. gelb, nach ungefähr 20 Tagen können schon größere Mengen des Dehydrodivanillins abfiltriert werden. — Der Methyl- oder Äthyläther des Vanillins verhält sich ganz anders. Die Rk. gestaltet sich so, daß der Kern nicht angegriffen wird, während die Aldehydgruppe in Carboxyl übergeht. Die B.





der Säure ist so zu denken, daß 2 Mol. des Äthers sich zunächst kondensieren, das Kondensat reagiert dann mit neuem Äther:

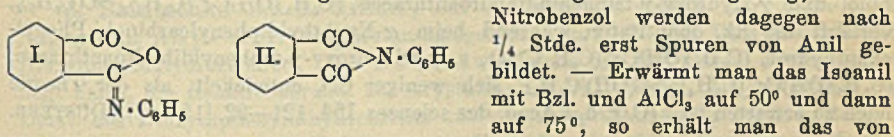


Es ist nicht gelungen, diese Zwischenkörper aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, stets wurde nur die S. erhalten.

Experimenteller Teil. *Vanillin und Benzol*. Ausbeute 10%, unreines, gelbrosa gefärbtes *Dehydrovanillin*. Aus Eg. umkristallisiert, fast weiße Nadelchen, F. 305°, wl. in organ. Lösungsmitteln. Dieselbe Verb. wurde aus Vanillin und Toluol aber in viel geringerer Ausbeute gewonnen. — *Methylvanillin und Benzol*. *Methylvanillinsäure*. Prismatische, lange, farblose Nadeln, aus h. W., F. 177°, ll. in Alkalien. — Aus *Äthylvanillin und Benzol* wurde in geringer Ausbeute *Äthylvanillinsäure* gewonnen, prismatische Nadelchen aus Bzl., F. 195—196°, l. in NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 717—23. 17/12. 1911.)

GRIMME.

Rudolf Pummerer und Gustav Dorfmueller, *Einiges über Isophthalanil*. *Isophthalanil* (I.) wird beim Schütteln mit starker (44% ig.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zum größten Teil in *Phthalanil* (II.) umgelagert. Bei der Einw. von verd. (5% ig.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. geht das Isoanil größtenteils unter B. von *Phthalanilsäure* in Lsg.; der geringe ungelöste Anteil ist ein Gemisch von Isoanil und Anil. Der Übergang der labilen Isoform in das stabile Phthalanil wird durch konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. katalytisch beschleunigt. Auch ohne Katalysator geht die Umlagerung in meßbarer Zeit vor sich; das Isoanil geht bei 1/2-jährigem Stehen teilweise in das Anil über. W. verändert das Isoanil bei dreitägigem Schütteln nicht, auch bei 1-stdg. Erwärmen in PAe.-Lsg. (Kp. 30—50°) bleibt es unverändert. Nach 1-stdg. Kochen des Anils mit trockenem Pyridin sind geringe Mengen Phthalanil nachzuweisen. Kochen mit Chinolin bewirkt nach wenigen Minuten sehr weitgehende Umlagerung, in sd.



Nitrobenzol werden dagegen nach 1/4 Stde. erst Spuren von Anil gebildet. — Erwärmt man das Isoanil mit Bzl. und AlCl<sub>3</sub> auf 50° und dann auf 75°, so erhält man das von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 28. 1226; C. 1908. I. 736) beschriebene *o-Benzoylbenzoesäureanilid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CO · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; sechsseitige Säulen aus A., F. 194—195°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 292—94. 10/2. [19/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

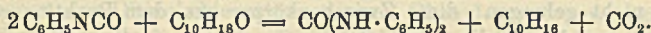
SCHMIDT.

W. A. Roth, *Zur Verbrennungs- und Umwandlungswärme der Zimtsäuren*. Die Zahlenwerte der vom Vf. bestimmten Umwandlungs- u. Verbrennungswärmen, die JULIUS MEYER (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 976—84; C. 1911. II. 1925) in einer Arbeit über die Polymorphie der Allozimtsäuren wiedergegeben hat, müssen infolge des veränderten Wasserwertes der benutzten calorimetrischen Bombe etwas geändert werden. Die *Verbrennungswärme der Zimtsäure* ist 7025 ± 2 g-cal. pro

Gramm. Die Verbrennungswärmen der Allozimtsäuremodifikationen sind vorläufig noch nicht sicher genug. Die *Erstarrungswärme der Allozimtsäure* vom F. 42° ist  $26,5 \pm 0,1$  g-cal. pro Gramm, die der S. vom F. 58° ist  $27,4 \pm 0,1$  g-cal., so daß die Umwandlungswärme dieser beiden Modifikationen 0,9 g-cal. ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 99—100. 1/2. Greifswald. Physik.-chem. Abteil. des Chem. Inst.)

MEYER.

C. J. Enklaar, *Die Synthese eines aliphatischen Terpens*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18: 23; C. 1910. I. 1252.) Durch Überleiten von *Linalool* in Dampfform über aktives Cu bei 130—140° wurde ein aliphatischer KW-stoff von der Zus.  $C_{10}H_{16}$  erhalten; er hatte  $Kp_{14}$  62°,  $D_{15}$  0,802,  $n_D^{15} = 1,47$  und ist wahrscheinlich identisch mit *Myrcen*. Der gleiche KW-stoff resultiert beim Erhitzen von *Linalool* mit Phenylisocyanat:



Hydrierung des KW-stoffs mit Ni und H bei 130° ergibt 2,6-Dimethyloctan,  $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . (Chemisch Weekblad 9. 68—72. 27/1. 's Gravenhage.)

HENLE.

L. Bourdet, *Physikalische Untersuchung einiger italienischer Pfefferminzöle*. Die vom Vf. untersuchten Öle waren sogen. Italo-Mitchamöle und stammten aus der Gegend von Turin. Es waren farblose bis schwach gelbliche Öle,  $D_{15}$  0,904 bis 0,915,  $\alpha_D$  bei 16—17° =  $-22^\circ 56'$  bis  $-26^\circ 51'$ , l. in allen Verhältnissen in 90%ig. A., in 1,1 Vol. 80%ig. A., in 2,8—2,9 Vol. 70%ig. A. Zwei von den untersuchten 6 Ölen erstarrten in einer Eiskochsalzmischung ganz, bezw. teilweise. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 392—95. Nantes.)

DÜSTERBEHN.

F. W. Hinrichsen, J. Marcusson und H. Quensell, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. Zur Kenntnis der Kautschukharze*. 2. Mitteilung. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 450—54. — C. 1911. I. 1584.) ALEXANDER.

A. Guyot und A. Kovache, *Einwirkung der Ameisensäure auf die Triarylcarbinole*. Wird 1 Tl. des Triarylcarbinols mit 20 Tln. wasserfreier Ameisensäure erhitzt, so tritt unter Entfärbung und  $CO_2$ -Entw. B. des entsprechenden *Triarylmethans* ein:  $R_3C \cdot OH + H \cdot COOH = R_3CH + CO_2 + H_2O$ . Beim Triphenylcarbinol, p-Tolyldiphenylcarbinol, Di-p-tolylphenylcarbinol, o-Benzoyltriphenylcarbinol und  $\gamma$ -Hydroxy- $\gamma$ -triphenyldihydroanthracen,  $(C_6H_5)(OH)C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(C_6H_5)_2$ , verläuft die Rk. quantitativ, während beim  $\alpha$ -Naphthyldiphenylcarbinol, Phenyl-oxanthidrol,  $(C_6H_5)(OH)C \langle (C_6H_4)_2 \rangle O$ , s.  $\gamma$ -Dihydroxy- $\gamma$ -diphenyldihydroanthracen,  $(C_6H_5)(OH)C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(OH)(C_6H_5)$ , sich weniger  $CO_2$  entwickelt, als der Theorie nach zu erwarten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 121—22. [15/1.\*]) DÜSTERB.

M. Padoa und F. Bovini, *Beziehungen zwischen Konstitution und Phototropie*. Vf. hat bei seinen früheren Arbeiten über aromatische Osazone (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 675 u. 20. II. 228; C. 1911. II. 282 u. 1789) gefunden, daß die Verb. phototrop sind, welche den Phenylhydrazinrest in m- und p-Stellung enthalten. o-Stellung liefert niemals Phototropie. Nachfolgende Arbeit bringt neue Verss. zum Beweise seiner Theorie. Von 3  $\alpha$ -Naphthylsazonen waren 2 phototrop, die 4 hergestellten  $\alpha$ -Naphthylhydrazone waren nicht phototrop, während von den vier 1,3,4-Xylylosazonen drei phototrop waren.

Experimenteller Teil. 1.  $\alpha$ -Naphthylsazone. B. durch Einwirken von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin auf die betreffenden Diketone. a) Von *Benzil*,  $C_{10}H_7NHN : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : NHNC_{10}H_7$ . Citronengelbe, große Krystalle aus Eg., F. 175°, nicht

phototrop. — b) *Piperil*,  $C_{10}H_7NH:N:C(C_6H_5:CH_2O_2) \cdot C(C_6H_5:CH_2O_2):NHNC_{10}H_7$ . B. durch sechsständiges Erhitzen im geschlossenen Rohre von 0,5 g Piperil u. 1,4 g Hydrazin mit einigen cem A. und einigen Tropfen Eg. Durch Auswaschen des gebildeten rotbraunen Harzes mit sd. A. erhält man ein gelbliches Krystallpulver. Nach dem Umkrystallisieren aus A. + Bzl. gelbe Nadeln, F. 189°. Färbt sich am Sonnenlicht in einigen Sekunden rosa, entfärbt sich im Dunkeln in ca. 10 Minuten. Der Entfärbungspunkt liegt bei 50°. — c) *Anisil*,  $C_{10}H_7NH:N:C[C_6H_4 \cdot (CH_3O)] \cdot C[C_6H_4 \cdot (CH_3O)]:NHNC_{10}H_7$ . Aus A. + Bzl. gelbliche Nadeln, F. 155°. Färbt sich in difusem Licht ziegelrot, im Sonnenlicht in einigen Sekunden granatro. Entfärbt sich bei gewöhnlicher Temp. in 6 Stdn., der Entfärbungspunkt liegt bei 95°. —  $\alpha$ -*Naphthylhydrazone*. B. durch Suspendieren von  $\alpha$ -Naphthylhydrazon in W. u. Essigsäure u. Eintropfen einer alkoh. Lsg. des Aldehyds. a) Von *Piperonal*,

$CH_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NHC_{10}H_7$ . Gelbgrüne Nadeln aus A., F. 147°, nicht photo-

trop. — b) *Salicylaldehyd*,  $HO \cdot C_6H_4CH:N \cdot NHC_{10}H_7$ . Glänzende, goldgelbe Nadelchen aus A., F. 134°, nicht phototrop. — c) *Vanillin*,  $(OH)(OCH_3)C_6H_3CH:N \cdot NHC_{10}H_7$ . Aus Ä. + Bzn. gelbliches Krystallpulver. Sehr unbeständig, färbt sich an der Luft in einigen Tagen braun. Nicht phototrop. — d) *p-Toluylaldehyd*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Gelbgrüne Nadelchen aus A., F. 152°, nicht phototrop. — *1,3,4-Xylylosazone*. B. durch Erhitzen im Rohre von 1,3,4-Xylylhydrazin mit den betreffenden Diketonen. a) Von *Benzil*,  $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)_2$ . Rotbraunes Harz, aus A. umkrystallisiert orangegelbe Krystallmasse, F. 71—72°. Nimmt an der Sonne in wenigen Minuten eine tiefgelbe Farbe

an. — b) *Piperil*,  $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot N:C(C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle CH_2) \cdot C(C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle CH_2):N \cdot NH \cdot$

$C_6H_5(CH_3)_2$ . Citronengelbe Prismen aus Eg., F. 187°. Wird in difusem Licht ziegelrot, am Sonnenlicht in einer Minute über rein gelb in leuchtend rot. Entfärbt sich im Dunkeln in 1 Stde. Entfärbungspunkt 70°. — c) *Anisil*,  $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot N:C[C_6H_4 \cdot (CH_3O)] \cdot C[C_6H_4 \cdot (CH_3O)]:N \cdot NHC_6H_5(CH_3)_2$ . Aus A. orangegelbe Krystallmasse, F. 75°. Färbt sich am Sonnenlicht in wenigen Minuten tief orangegelb, entfärbt sich im Dunkeln sehr schnell. — d) *Cuminil*,  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C[C_6H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2] \cdot C[C_6H_4 \cdot CH \cdot (CH_3)_2]:N \cdot NHC_6H_5(CH_3)_2$ . Gelbe Krystallmasse, F. 64—70°, nicht phototrop. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 712—17. 17/12. 1911.)

GRIMME.

**A. Heiduschka und H. Grimm, Zur Kenntnis des Retens. II. Retenchinon** reagiert mit Alkyl- u. Arylmagnesiumhalogeniden unter B. von Dioxydialkyl- und Dioxydiaryldihydroretenen. Die Hauptschwierigkeit bei der Darst. dieser Verbb. liegt darin, die Reaktionsprodd. zur Krystallisation zu bringen. Leicht gelingt die Darst. des Dioxydiphenyldihydroretens und der entsprechenden p-Tolyl- u. Benzylverb. Schwieriger war die Reinigung des Dioxydinaphthylidihydroretens. — *Dioxydiphenyldihydroreten*,  $C_{30}H_{28}O_2$ , aus Retenchinon und  $C_6H_5MgBr$  in Ggw. von Ä., farblose Krystalle aus Aceton, F. 172°, l. in h. A., Ä., Aceton, Bzl. u.  $CS_2$ , l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter, in konz.  $HNO_3$  mit gelber Farbe. Ausbeute 55%. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid, beim Erhitzen mit konz.  $HCl$  in Ggw. von verd.  $H_2SO_4$  im Rohr auf 200°, beim Erhitzen mit Eg. und 25%ig.  $HCl$  am Rückflußkühler, beim Erhitzen mit  $HJ$ , D. 1,70, oder mit Anilinchlorhydrat in Eg.-Lsg., oder beim Einleiten von  $HCl$ -Gas in die k. äth. Lsg. das *Anhydrid*  $C_{30}H_{26}O$ , weiße Nadeln aus A. und Aceton, F. 143—144°. Dieses Anhydrid geht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge im Rohr in eine nicht krystallisierbare S. über, die ein in Ä. l. Kupfersalz,  $(C_{30}H_{27}O_2)_2Cu$ , blaue Nadeln, F. 142°, bildet, welche bei 125—140°  $NH_3$  verlieren u. dunkelgrün werden. Möglicherweise liegt in dem Anhydrid ein

Gemisch der beiden isomeren Pinakoline vor. Mit Phenylhydrazin u. Semicarbazid reagiert das Anhydrid nicht.

Bei der Zinkstaubdest. liefern Dioxydiphenyldihydroreten u. dessen Anhydrid *Diphenylreten*,  $C_{30}H_{26}$ , weiße Nadeln aus A., F.  $200^{\circ}$ , unl. in W., l. in A., Ä., Aceton, indifferent gegen konz.  $H_2SO_4$ . Ausbeute sehr gering. Wird Dioxydiphenyldihydroreten mit HJ, D. 1,95, und rotem P im Rohr auf  $200-260^{\circ}$  erhitzt, so entsteht *Diphenylhexahydroreten*,  $C_{30}H_{32}$ , kleine, weiße Krystalle aus A., F.  $82^{\circ}$ , die aber erst bei  $118^{\circ}$  völlig klar geschmolzen sind u. sich nicht mit konz.  $H_2SO_4$  färben. Bei mehrtägigem Erhitzen des Dioxydiphenyldihydroretens mit HJ und rotem P im Rohr auf  $260-300^{\circ}$  bildet sich das bereits von LIEBERMANN u. SPIEGEL beschriebene *Retendodekahydrür*. — Die Einw. von Brom u. Chlor auf die k. Lsg. des Dioxydiphenyldihydroretens in  $CS_2$  oder  $CCl_4$  führt zu amorphen, aber nicht verharzten Prodd., die ca.  $40\%$  Halogen, also weit mehr Chlor als Brom enthalten.

*Dioxydi-p-tolyldihydroreten*,  $C_{32}H_{30}O_2$ , aus Retenchinon und p-Tolylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., weiße, tafelförmige Kryställchen aus A. und Aceton, F.  $203^{\circ}$ , l. wie das Dioxydiphenyldihydroreten, färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rot. Geht beim Kochen mit Acetylchlorid in das *Anhydrid*,  $C_{32}H_{30}O$ , über; farblose, durchsichtige Täfelchen aus A. und Aceton, F.  $152-154^{\circ}$ , l. in Aceton, Eg., Ä. und h. A., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe; in der letzteren Lsg. ruft W. einen Nd. hervor. Mit Brom und Chlor bildet das Dioxydi-p-tolyldihydroreten analoge, amorphe Halogenderivate in Form gelblichweißer Pulver, die zwischen  $120$  u.  $180^{\circ}$  schm. — *Dioxydibenzylidihydroreten*,  $C_{32}H_{34}O_2$ , aus Retenchinon u. Benzylmagnesiumchlorid in Ggw. von Ä., glänzende Nadelchen aus Aceton und A., F.  $200-201^{\circ}$ , l. in h. A., Ä., Eg., Bzl., Aceton, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. — *Dioxydinaphthylidihydroreten*,  $C_{38}H_{32}O_2$ , aus Retenchinon und Naphthylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., Krystalle aus Toluol, F.  $217-218^{\circ}$ , l. in A., Aceton, Bzl., Toluol, Ä. und Eg., wird durch konz.  $H_2SO_4$  undeutlich bräunlich gefärbt. *Anhydrid*,  $C_{38}H_{30}O$ , durch Kochen des Dioxydinaphthylidihydroretens mit  $25\%$ ig. HCl in Eg.-Lsg., weiße Kryställchen aus Aceton und A., F.  $188^{\circ}$ , l. in h. A., Ä., Aceton, Eg., Lg., färben sich nicht mit konz.  $H_2SO_4$ . — *Dioxydimethylidihydroreten*,  $C_{30}H_{34}O_2$ , aus Retenchinon und  $CH_3MgJ$  in Ggw. von Ä. und Behandeln der zähen, roten Reaktionsmasse mit äth. HCl, weiße Krystalle, F.  $166-167^{\circ}$ , ll. in A., Ä., Bzl., Lg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit braunvioletter Farbe.

*Reten* bildet beim Einleiten von Chlor in die  $CCl_4$ -Lsg. im Sonnenlicht in Ggw. von etwas Jod ein *Retenmonochlorid*,  $C_{18}H_{14}Cl_2$ , weißes, amorphes Pulver, F.  $98$  bis  $100^{\circ}$  unscharf, l. in Holzgeist, Aceton,  $CS_2$ , Bzl., Lg., Eg., beständig gegen  $CrO_3$  und  $HNO_3$  in Eg.-Lsg. (Arch. der Pharm. 250. 33—45. 9/1. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Pummerer, *Über die Nichtexistenz von Pseudodiphenylenketon und über einen neuen roten Kohlenwasserstoff*. Bei der Dest. von Diphenensäure mit Ätzkalk erhielt FITTIG neben dem gelben *Fluorenon* Spuren eines nicht näher untersuchten „roten Körpers“, der sich von dem Fluorenon durch Umkrystallisieren aus verd. A. (1 : 1), worin er fast unl. ist, trennen ließ. KERF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 228; C. 96. I. 598) gibt an, durch Änderung der Versuchsbedingungen, nämlich sehr starkes Überhitzen, die rote Substanz in größerer Ausbeute erhalten zu haben, und spricht den roten Körper als ein Isomeres des Fluorenon, das *Pseudodiphenylenketon*, an (vgl. dazu STOBBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1481; C. 1911. II. 284). Der Vf. weist nach, daß ein „rotes Fluorenon“ nicht existiert, und daß KERF durch die Spuren roter Verunreinigung, die FITTIG richtig als solche erkannt hatte, getäuscht worden ist. Die rote Verunreinigung ist an sich unl. in k., verd. A. oder niedrig sd. Lösungsmitteln, in Lsgg. von Fluorenon löst sie sich

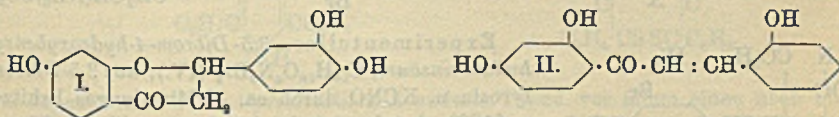
jedoch in geringem Betrage auf und scheidet sich mit dem krystallisierenden Keton wieder ab, es mehr oder weniger färbend. Das rote Prinzip läßt sich aus den Fluorenonlsgg. durch Schütteln mit feinsten Tierkohle in der Kälte entfernen; man erhält so aus dem orangeroten Rohprod., das nach KERP durch A. von gelben Fluorenon befreit sein soll, in A., Ä. oder PAe. reines, gelbes Fluorenon. Außer der roten Beimengung enthält das KERPsche Pseudodiphenylenketon meist noch eine weiße, die durch nur einmaliges Umkrystallisieren aus A. unter Zusatz von Tierkohle nicht zu entfernen ist und beim Aufnehmen des Ketons in konz.  $H_2SO_4$  unl. zurückbleibt.

*Rubicen*,  $C_{26}H_{14}$ . Bleibt als rotes mikrokrystallinisches Pulver ungelöst, wenn man das KERPsche Rohprod. mit viel k. A. behandelt. Lanzettförmige Krystalle aus Bzl., F.  $306^\circ$  (unkorr.), unl. in PAe. und k. A., kaum l. in Ä., swl. in k. Bzl., l. in Chlf., sl. in h. Nitrobenzol. Die h. gesättigte Bzl.-Lsg. zeigt ein sattes Gelbrot. In verd. Lsg. zeigt der KW-stoff intensive gelbe Fluoreszenz und eine Absorptionsbande, deren Maximum schätzungsweise bei  $\lambda = 498 \mu\mu$  liegt. Beim Kochen mit Eg. und viel Zinkstaub verschwindet die rote Farbe und erscheint eine grünblaue Fluoreszenz. Der KW-stoff löst sich in w. konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichbrauner Färbung unter B. einer Sulfosäure (SCHMIDT, SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 207. 345; C. 81. 458). Dem KW-stoff kommt vielleicht die nebenstehende Konstitutionsformel zu. Er scheint identisch mit dem roten Körper zu sein, den BAMBERGER und HOOKER (LIEBIGS Ann. 229. 155; C. 85. 705) bei der Kalkdestillation der Diphenylenketon-1-carbonsäure erhielten. Das Rubicen gibt mit Br in Chlf. ein Substitutionsprod. Erwärmt man eine Lsg. des KW-stoffs in Nitrobenzol mit wasserfreiem  $AlCl_3$ , so schlägt die Farbe durch Grün in



Violett-schwarz um; aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper isolieren, der im gelben Teil des Spektrums eine scharf begrenzte Bande zeigt. — *Pikrat des Rubicens*. Braunrote Prismen aus Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 294—98. 10/2. [19/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

A. Göschke und J. Tambor, *Synthese des Butins*. (Fortsetzung von S. 86.) *3',4'-Dimethyläther des Buteins*,  $C_{17}H_{16}O_6$ . Aus Resacetophenon u. Veratrumaldehyd in der beim *4',5'*-Methylenäther des Buteins angegebenen Weise. Gelbe Prismen aus A., F.  $203^\circ$ , l. in NaOH mit oranger, in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkel-orangeroter Farbe. — *Buteintetramethyläther*,  $C_{19}H_{20}O_6$ . Beim Hinzufügen von h. 50%ig. KOH zu einer w., alkoh. Lsg. von Veratrumaldehyd und Resacetophenondimethyläther. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F.  $89^\circ$ ; färbt sich beim Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  dunkelorange und löst sich darin orangefarben. — *Butin* (*3,4',5'-Trioxyflavanon*, I.)

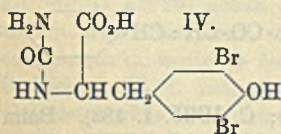
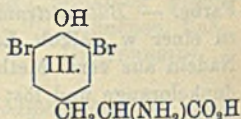
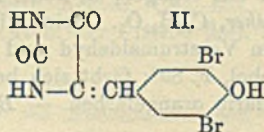
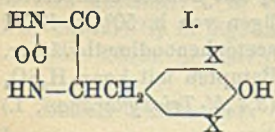


(PERKIN, HUMMEL, Journ. Chem. Soc. London 85. 1459; C. 1905. I. 183). Beim Erwärmen einer Lsg. von Butein in 50%ig. A. mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus W., F.  $221^\circ$ ; färbt im Gegensatz zum Butein SCHEURERSche Beizen nur schwach an. — *Triacetylbutin*,  $C_{15}H_{20}O_9(CO \cdot CH_3)_3$ . Blättchen aus Methylalkohol, F.  $123^\circ$ . — *2',4',2-Trioxychalkon* (II.). Aus Salicylaldehyd und Resacetophenon in A. in Ggw. von 50%ig. KOH. Orangefarbene Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. A., F.  $185^\circ$  (Zers.); l. in verd. NaOH

und konz.  $H_2SO_4$  mit oranger Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 186—88. 10/2. [15/1.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

F. Marino-Zuco und I. Foà, *Über das Ocrein*. Die nach ihrer ockerbraunen Färbung benannte Verb. entsteht immer, wenn man Biotoxin auf Lagg. von Blut der verschiedensten Tiere oder auf frisch bereitete Oxyhämoglobinlsgg. (Ausbeute aus 20 g Oxyhämoglobin etwa 5 g) einwirken läßt. Sie bildet trocken eine rotbraune, schwer pulverisierbare M., die auch u. Mk. keine Krystallformen erkennen läßt, völlig unl. in W., A., Ä., Chlf.,  $CS_2$ , in mit verd. HCl oder  $H_2SO_4$  versetztem A. l., swl. in verd. k.  $H_2SO_4$ , l. auf dem Wasserbade ist, und die Zusammensetzung  $C_{288}H_{598}O_{70}N_{79}Fe$  zeigte; die sauren und alkal. Lsgg. geben ein charakteristisches Spektrum. So zeigte z. B. die alkal. Lsg. im Rot eine Bande  $\lambda$  650—632 und im Blaugrün  $\lambda$  510—490. Dieses Spektrum ist identisch mit dem, das MARINO-ZUCO und GIUGANINO (Arch. Fisiolog. 8. Heft 1; Boll. R. Accad. med. di Genova 24. Heft 5/6; Pathologica 1909. Hefte 23—26) bereits beschrieben haben. Darnach muß man annehmen, daß bei Einw. des Toxins auf das Blutpigment ein sehr kleiner Teil des entstehenden Ocreins sich in der schwach alkal. Fl. löst u. ein Spektrum von vier Banden gibt, einschließlich der des Oxyhämoglobins, und daß zum Schluß das Spektrum des Ocreins auftritt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 331—36. 8/11. [9/4.] 1911.) ROTH-Cöthen.

Treat B. Johnson und Charles Hoffman, *Über Hydantoin*. Die Einwirkung von Brom auf Tyrosinhydantoin. 8. Mitteilung. WHEELER, HOFFMAN u. JOHNSON (Journ. of Biol. Chem. 10. 147; C. 1911. II. 1682) haben gezeigt, daß Tyrosinhydantoin in Eg. durch Chlor glatt in 3,5-Dichlortyrosinhydantoin übergeführt wird. Auch Jod reagiert glatt mit Tyrosinhydantoin unter B. des Hydantoin der Jodgorgosäure (I, X = J). Brom dagegen reagiert anormal mit Tyrosinhydantoin. Es konnte zwar die B. des entsprechenden 3,5-Dibromtyrosinhydantoin (I, X = Br) nachgewiesen werden, das Hauptprod. der Rk. aber ist in diesem Falle 3,5-Dibrombenzalhydantoin (II). Dasselbe 3,5-Dibrombenzalhydantoin wurde durch Kondensation von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd mit Hydantoin erhalten. 3,5-Dibromtyrosinhydantoin (I, X = Br), das durch Einw. von KCNO auf 3,5-Dibromtyrosin (III), oder durch Reduktion von 3,5-Dibrombenzalhydantoin mittels HJ erhalten werden kann, wird durch Br in Eg. in das ursprüngliche 3,5-Dibrombenzalhydantoin (II) übergeführt.



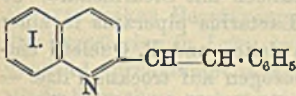
Experimentelles. 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzylhydantoinensäure,  $C_{10}H_{10}O_4N_2Br_2$  (IV.); aus 3,5-Dibromtyrosin u. KCNO durch ca. 10 Min. langes Erhitzen auf 100°; rhomboedrische, häufig verzwilligte Platten (aus A.), quadratische Blöcke oder Prismen (aus W.), F. 191° unter Zers. Geht beim Digerieren mit konz.

HCl glatt in 3,5-Dibromtyrosinhydantoin,  $C_{10}H_8O_3N_2Br_2$  (I, X = Br), über. Rautenförmige Prismen oder rhomboedrische Tafeln (aus 95%ig. A.), F. 223—225° unter Zers. Sl. in Eg., mäßig l. in Bzl., Aceton, swl. in sd. W. Löst sich in Alkali u. wird aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure unverändert ausgefällt. — 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzalhydantoin,  $C_{10}H_6O_3N_2Br_2$  (II.); aus 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd

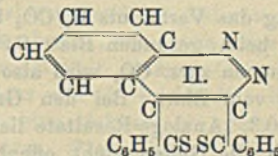
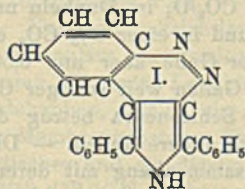
(PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2407) und Hydantoin durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat in Eg.; bräunlichgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 295° unter Zers., wl. in A., Bzl., Aceton, W., l. in Alkali mit gelber Farbe. Gibt ein wl. Ammoniumsalz. — 3,5-Dijodtyrosinhydantoin,  $C_{10}H_9O_3N_2J_2$  (I, X = J); durch Einw. von 2 Mol. fein gepulvertem Jod auf eine 3 Mol. KOH enthaltende wss. Lsg. von Tyrosinhydantoin bei 0—10°. Ausbeute 86% der berechneten. Hexagonale Platten (aus A.), F. 235° unter Zers. und Entw. von Joddämpfen, mäßig l. in A., wl. in W. (Amer. Chem. Journ. 47. 20—27. Jan. 1912. [25/10. 1911.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)  
ALEXANDER.

**I. Marino und V. Squintani**, *Untersuchungen über die asymmetrischen Selenite*. (Vgl. MARINO, Gazz. chim. ital. 38. I. 249; C. 1908. I. 2083.) *Verbindung*  $C_8H_{10}NH \cdot SeO_2$ . B. aus 10 g reinstem Piperidin in 20—25 cem wasserfreiem Bzl. nach Eiskühlung durch 10 g frisch sublimiertes völlig trocknes  $SeO_2$ . Sehr hygroskopische Krystallmasse, F. 70—71°, bezw. bei Ggw. von Spuren von W. 64—68°, sll. in A., wobei wahrscheinlich in Lsg. as. *Piperidoniumalkylselenit* besteht, wie aus der verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. hervorgeht. Allerdings ließ sich diese Verb. nicht abscheiden. Verss., durch Doppelumsetzung daraus das entsprechende Zinkalkylselenit zu gewinnen, ergaben nur *Zinkselenit*,  $ZnSeO_3$ . Bei Einw. der methylalkoh. Lsg. von  $PtCl_4$  auf die methylalkoh. Lsg. entstand *Piperidinchlorplatinat*,  $(C_6H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ , F. 197—198°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 666—70. 3/12. 1911. Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

**v. Ismailsky**, *Neue Synthese von Benzalchinaldin*. *Benzalchinaldin*,  $C_{17}H_{18}N$  (I), entsteht aus o-Aminobenzaldehyd u. Benzalaceton mit Natronlauge. Farblose, nadelförmige Prismen aus Ä.-A. F. 99—100°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 90—92. 30/12. 1911. Dresden. Organchem. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
POSNER.



**F. Angelico**, *Untersuchungen über das Azintriphenylpyrrol*. Vf. hat bereits früher (vgl. Vf. u. LABISI, Gazz. chim. ital. 40. I. 411; C. 1910. I. 2095) durch Einw. von Schwefelammonium auf das aus der Verb. I. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 655; C. 1909. I. 445) dargestellte Diketon ein *Dithioketon* der Formel II. erhalten. Beide Ketone geben mit einer konz. wss. Hydroxylaminlg. dieselben Verbb., neben



der regenerierten roten Pyrrolverb. und anderen Prodd. vor allem einen noch nicht näher untersuchten Körper der Zus.  $C_{44}H_{27}O_3N_9$ . — Zur Darst. des *Dithioketons* wurde eine alkoh. Lsg. des Diketons (1 g) mit einer alkoh. Lsg. von  $(NH_4)_2S$  (10 cem) etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das *Dithioketon*,  $C_{32}H_{14}N_2S$ , gelbe Nadelchen (aus A.), F. 151°, mit  $HNO_3$  das Diketon, F. 163°, zurückbildend, liefert (2 g) bei kurzem Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) die Verb.  $C_{44}H_{27}O_3N_9$ , gelbe Nadelchen (aus A.), F. 205—206°, sublimierbar, l. in Essigsäure mit intensiver Blaufärbung, die in gleicher Weise, ein Beweis für die gleiche Struktur der beiden Ketone, auch aus dem Diketon entsteht. Das wss. alkoh. Filtrat des letzteren

nach Abscheidung der Verb.  $C_{44}H_{27}O_3N_9$  liefert mit  $CO_2$  eine rötliche M., wohl ein Gemisch des Mono- und Dioxim des Ketons; das Filtrat des Dithioketons enthielt Schwefel. (Gazz. chim. ital. 41. II. 378—81. 8/11. 1911. [Juli 1910.] Palermo. Chem. pharmaceut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

## Physiologische Chemie.

A. W. Titherley und N. G. S. Coppin, *Allantoin, ein Bestandteil des Rhizoms der gemeinen Wallwurz (Symphytum officinale)*. Durch Extraktion des Rhizoms genannter Pflanze mit 95%ig. A. wurde Allantoin erhalten, und zwar wurden aus dem lufttrockenen Material 0,6—0,8% Allantoin isoliert. Weiter wurden l. Kohlenhydrate, Harze, Gerbstoffe u. geringe Mengen eines äth. Öls in dem Rhizom nachgewiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 92—94. 27/1. Liverpool. Univ.) HENLE.

J. Bougault und C. Charaux, *Lactarinsäure, Lactarsäure und Stearinsäure in den Pilzen*. (Vgl. S. 214.) Vff. haben Lactarinsäure ferner aufgefunden in *Lactarius uvidus* Fr. zu 2,90%, in *L. theiogalus* B. zu 2,30%, in *L. lilacinus* Lasch. zu 2,25%, in *L. subdulcis* B., var. *pâle* zu 2,15%, in *L. plumbeus* B. zu 2,10%, in *L. pyrogalus* B. zu 1,80%. Die Werte sind Mindestwerte u. beziehen sich auf getrocknete Pilze. In folgenden *Lactarius*arten wurde an Stelle von Lactarinsäure freie Stearinsäure aufgefunden. *L. azonites* B. (3%), *L. vellereus* Fr. (1,20%), *L. controversus* Fr. (1,10%), *L. deliciosus* L. (0,90%), *L. piperatus* Scop., *L. subdulcis* B., *L. torminosus* Sch. Die von CHODAT u. CHUIT, THÖRNER u. BISSINGER in verschiedenen Pilzen und Pilzsäften aufgefundene Lactarsäure ist identisch mit Stearinsäure. So konnten Vff. die letztere S. im frischen Milchsafte von *Lactarius piperatus* in einer Menge von mindestens 5% nachweisen. Auch *Russula delica* und *R. Queletii* enthalten freie Stearinsäure in Mengen von 0,5 u. 0,6%, bezogen auf trockne Pilze. — Im Verlauf ihrer Unterss. fanden Vff. in einer Reihe von Pilzen *Cholesterine*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 65—71. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Marin Molliard, *Über die Oxydationserscheinungen in den Gallen und den entsprechenden normalen Organen*. Als Untersuchungsmaterial dienten unversehrte Blätter von *Ulmus campestris* L. und die auf solchen durch *Tetraneura Ulmi* und *Schizoneura lanuginosa* erzeugten Gallen. Während bei den Blättern der Ulme u. den Gallen von *Tetraneura* der Atmungsquotient  $CO_2/O_2$  im Dunkeln nahezu gleich 1 war, betrug das Verhältnis  $O_2/CO_2$  im Licht und in einer 8%  $CO_2$  enthaltenden Atmosphäre beim gesunden Blatt 0,93, bei der Galle aber nur 0,50. Bei dem gleichen Volumen zers.  $CO_2$  wird also von den Gallen weit weniger O in Freiheit gesetzt, als vom Blatt. Bei den Gallen von *Schizoneura* betrug der Quotient  $O_2/CO_2$  nur 0,3. Analoge Resultate lieferten auch andere Gallen. — Die Fixierung von O durch die Gallen steht offenbar in Zusammenhang mit deren Gehalt an Oxydasen, der bei den Blättern fehlt. Die Asche der Gallen enthielt etwa 3 mal weniger  $SiO_2$  und 2 mal weniger  $CaO$ , aber 3,5 mal mehr  $P_2O_5$  und 4 mal mehr  $K_2O$  und  $Na_2O$ , dagegen wider Erwarten 3 mal weniger Fe und 7 mal weniger Mn als die Blätterasche. — In den Gallen war die Acidität doppelt so groß, wie in den Blättern, auch fand sich in den Gallen die doppelte Menge an oxydierbaren Stoffen, wie in den Blättern vor. Ebenso erwiesen sich die Gallen als etwas sauerstoffreicher, wie die Blätter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 68—70. [8/1.\*.] DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Anwendung der biochemischen Methode zur Untersuchung der Blätter von Kalmia latifolia L.: Gewinnung eines Glucosids*.



(Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 585.) Nachzutragen ist folgendes. Das Glucosid sintert bei 112° (korr.), erweicht zwischen 115 und 120° zu einer durchscheinenden M., aus der sich einige Gasblasen entwickeln, erstarrt dann wieder, um bei 154° (korr.) scharf zu schmelzen, l. in sd. W. zu mindestens 2,5%, in 50%ig. A. bei 19–20° zu 10%, in 20%ig. A. zu 0,567%, in 10%ig. A. zu 0,273%,  $[\alpha]_D^{18}$  des 2 Tage an der Luft getrockneten Glucosids =  $-55^{\circ} 04'$  (0,3217 g gel. in 50%ig. A. zu 25 ccm), des bei 105–110° bis zu einem Gewichtsverlust von 6,9% getrockneten Glucosids =  $-59^{\circ} 1'$ , des bis zur schwachen Gelbfärbung getrockneten Glucosids =  $-58^{\circ} 49'$ . — Die Blätter enthalten außerdem geringe Mengen von Invertin u. Emulsin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 49–58. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. VII. Mitteilung: Hypholoma fasciculare Huds.* (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 137; C. 1911. II. 370.) Gelegentlich einer vergleichenden Unters. der Ergosterine hat Vf. neben diesen aus dem sogenannten Schwefelkopf (*Hypholoma fasciculare*) noch eine Reihe anderer Stoffe isoliert. — Der frische Pilz enthält 89–91% W., das lufttrockene Material 9,25%; der Aschengehalt betrug 7,26% auf wasserfreie Substanz. Das mit PAe. extrahierbare Rohfett hat SZ. 112,5, VZ. 150,8, Unverseifbares 25%; letzteres besteht teilweise aus amorphem, gelbem, harzigen Stoffen, teils aus einer kristallinen Abscheidung (ca. 0,4%), zu deren Isolierung das Rohfett wiederholt mit kleinen Mengen PAe. ausgekocht wird, wobei die harzigen Substanzen größtenteils ungel. bleiben. Schließlich erhält man mkr., sechsseitige Krystalle, das *Mykoraphin* von HARTSEN (C. 73. 205), und rundliche Körner, HARTSENS *Mykosterin*; die Unters. ergab, daß das Mykoraphin ein *Körper der Ergosterinreihe* oder ein Gemisch solcher Stoffe ist, während das Mykosterin zur Gruppe der *Cerebrine* gehört; die beiden HARTSENSCHEN Bezeichnungen sind also nunmehr überflüssig. Mit k. Chlf. gehen die Ergosterine in Lsg., während die Hauptmenge des Cerebrins gallertartig aufquellend zurückbleibt u. an der Luft hornartig eintrocknet; aus A. oder Essigester runde Körnchen, sintert bei 137°, F. 139–140°; enthält N, keinen P. Durch längeres Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine nach dem Neutralisieren FEHLINGSCHER Lsg. schwach reduzierende Lsg.

In den Ätherextrakt geht reichlich ein intensiv gelbrotes Harz, welchem der Pilz hauptsächlich seine Färbung verdankt; Menge ca. 7,5% des lufttrockenen Materiales. SZ. 51,2, VZ. 192,2, Esterzahl 141,0, D.<sup>20</sup> 1,08; völlig l. in A., Ä. und Essigester, größtenteils, aber nicht vollständig in Chlf., wenig und unvollständig l. in CS<sub>2</sub>, swl. in Bzl. und PAe. — Aus dem alkoh. Extrakt ließ sich etwas *Cholin* isolieren. — Unter Berücksichtigung der Arbeiten anderer Autoren sind jetzt in *Hypholoma fasciculare* nachgewiesen: ein Cerebrosid, ergosterinartige Stoffe, fl. u. feste Fettsäuren, Glycerin, Lecithin, ein Harz, Mannit, Mykose, Glucose, ein Gerbstoff, ein Phlobaphen, Cholin, ein gummiartiges und ein in Alkali l. Kohlenhydrat, chitinartige Membransubstanz, Eiweißstoffe, eine Maltose, ein glucosidspaltendes, ein proteolytisches und ein diastatisches Enzym. (Monatshefte f. Chemie 32. 1057 bis 1063. 22/12. [12/10.\*] 1911.) HÖHN.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. VIII. Mitteilung: Über den Weizenbrand (Tilletia levis Kühn und tritici Winter).* (Vgl. vorst. Ref.) Der mit *Tilletia levis* (I.) befallene Weizen war hochgradig infiziert, so daß fast 20% an Sporenmehl gewonnen werden konnten; der von *Tilletia tritici* (II.) befallene lieferte nur 4% an Sporenpulver. Gehalt der lufttrockenen Pulver an W. 7,92% (I.), bezw. 7,97% (II.), an Asche 4,35% (I.), bezw. 5,94% (II.). — Die Petrolätherauszüge (bei beiden Arten ca. 1,5%) bestehen zum Teil aus freien Fettsäuren: SZ. 106,3, VZ. 182, Unverseifbares 15,3% (I.); SZ. 104,6, VZ. 184,8, Unverseifbares 18,1% (II.).

Das Unverseifbare ist weiß, wachsähnlich, nicht krystallisierend (aus h. A. oder Eg.), F. ca. 60°; in der Schmelze bleiben geringe Mengen krystallinischer Stoffe suspendiert, welche der Ergosterin-Gruppe angehören. Die festen Fettsäuren haben F. 58—60° (I.), bezw. ca. 52° (II.). — Die ca. 0,6% betragenden Ätherauszüge sind zähfl., grünlichbraune (I.), bezw. rotbraune (II.) Harze, l. in A., Ä., Chlf., Essigester, wl. in Bzl., swl. in CS<sub>2</sub>, fast unl. in PAe.; die alkoh. Lsg. wird durch Blei- und Kupferacetat gefällt, mit alkoh. KOH dunkler unter Trübung; Dichromat fällt gelbliche Flocken, FeCl<sub>3</sub> färbt tief grünbraun. SZ. 138,6 (I.), bezw. 127,0 (II.), VZ. 229,2 (I.), bezw. 231,8. Keines der beiden Harze gibt die STORCH-MORAWSKISCHE Probe.

Die alkoh. Extrakte (ca. 3%) sind getrocknet amorphe, spröde, bräunliche MM., quellen in h. W. ohne sich zu lösen, ll. in sd. A., durch Bleiacetat gelblich, Kupferacetat blaugrün, FeCl<sub>3</sub> allmählich bräunlich, Dichromat gelblich gefällt; mit alkoh. KOH scheidet sich unter Dunkelfärbung ein in W. l. K-Salz aus. Mit verd. wss. Laugen entstehen allmählich unter Quellung Lsgg., die durch verd. SS. wieder gefällt werden. Die Körper enthalten reichlich N, Spuren von P u. S. SZ. 56,97 (I.), bezw. 62,31 (II.), VZ. 119,80 (I.), bezw. 125,60 (II.). — Der in W. l. Teil des Alkohol-extraktes enthält Mannit (I.) und Mykose (I. u. II.); ferner etwas Glucose und sehr geringe Mengen einer Base, deren Pt-Salz mkr., blaßrötliche Krystalle bildet, ll. in W., unl. in A. — Die wss. Auszüge sind gelb mit grünlicher Fluorescenz; sie enthalten einen in der Pflanze wahrscheinlich an Basen (Kalium) gebundenen, gallertig abscheidbaren kohlenhydratartigen Körper, ferner reichlich K und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wenig Cl, sehr wenig Ca u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die k. bereiteten Auszüge enthalten geringe Mengen Eiweiß. Weiter wurde ein energisch wirkendes invertierendes u. ein fettspaltendes Enzym nachgewiesen; die fettspaltende Wrkg. ist viel schwächer als beim Maisbrand. — Im Weizenbrand sind nunmehr folgende Stoffe nachgewiesen: fl. u. feste Fettsäuren, wachs- und ergosterinartige Körper, Glycerin, Harz, ein in A. l. Stoff unbekannter Natur, Mannit, Mykose, Glucose, eine Base, ein in W. l. Kohlenhydrat, in Alkali l. Kohlenhydrate, Eiweiß, ein invertierendes u. ein fettspaltendes Enzym und chitinartige Gerüstsubstanz. (Monatshefte f. Chemie 32. 1065—74. 22/12. [12/10.\*] 1911.)

HÖHN.

E. V. Flack, *Burbanks dornenlose Feigendistel: Santa Rosa (Klasse Ficus Indica)*. Die Analyse der Blätter ergab: W. 92,25%, Eiweiß 0,61%, Fett 0,14%, Kohlenhydrate 4,31%, Rohfaser 1,22%, Asche 1,47%, Kieselsäure 0,031%. (Chem. News 104. 313. 29/12. 1911. Grahamstown. Department of Agriculture. Government Anal. Lab.)

FRANZ.

H. W. Fischer und E. Brieger, *Das Eisen im Blute*. Es ist der Vers. gemacht worden, durch Variation der Eigenschaften von Systemen, welche dem Hämoglobin ähnlich, aber relativ einfach sind, in die zurzeit noch ganz rätselhaftige Chemie des Eisens im Hämoglobin einzudringen. Zunächst wird in vorliegender Arbeit studiert, unter welchen Umständen Eisenpräparate große Mengen von Sauerstoff in loser Bindung aufnehmen können. Die Verss. betreffen die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds und der Eisensalze in saurer Lsg. in ihrer Abhängigkeit von der Vorgeschichte und dem Gehalt der Lsg. an HCl und NaCl und die Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in sauren und alkalischen, mit Glycerin geschützten Lsgg. Dabei ergibt sich, daß, während in sauren Lsgg. unter Reduktion des Eisens eine heftige Oxydation des Schutzes eintritt, in schwach alkal. Lsgg. der Schutz unoxidiert bleibt, und das Eisen sich zum Ferrat oxydiert. Das Ferrat bildet sich selbst in relativ wenig alkal. Lsgg., wenn die Lsg. nur sehr gut geschützt ist. Bei der Oxydation des Schutzes in schwach saurer Lsg. wird das Fe zu wenig bekannten

Verbb. reduziert. Die Tatsache, daß gutgeschützte Lsgg. in Farbe, Aufnahme-fähigkeit für O, und Empfindlichkeit gegen Na<sup>+</sup> auffallende Ähnlichkeit mit Hämoglobin zeigen, führt zu einer Theorie der Sauerstoffbindung im Hämoglobin, die ihren Kern darin hat, daß die Beständigkeit solcher Metalloxydasensuperoxyde in hohem Grade von der Konzentration der CO<sub>2</sub> in der Gewebsflüssigkeit beeinflußt wird. Alle Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 582—628. 16/1. 1912. [19/8. 1911.] Breslau. Physik. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Paul Trendelenburg, *Über die Sauerstofftension im Blute von Seefischen*. Zunächst ergaben die Verss., daß die Sauerstoffzehrung des Haifischblutes selbst bei Zimmertemp. eine sehr große ist. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. nimmt der Sauerstoffpartialdruck um fast  $\frac{1}{3}$ , nach 1 Stde. um nicht ganz die Hälfte ab, nach 3 Stdn. ist er nahezu auf die Nulllinie abgesunken. Auch wenn die O-Zehrung des Haifischblutes durch CyK ausgeschaltet wurde, fand sich bei zahlreichen untersuchten Blutproben stets ein gegenüber dem zugehörigen Seewasser deutlich herabgesetzter Sauerstoffpartialdruck (im Durchschnitt um 15%). Sie überwiegt bei weitem die stärksten bisher bei Lungenatmern beobachteten Differenzen. Für den Kiemenatmer (Scyllium) ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Gasaustausch zwischen Seewasser und Blut allein durch die Kräfte der Diffusion bewirkt wird. (Ztschr. f. Biologie 57. 495—506. 23/1. 1912. [10/11. 1911.] Neapel. Zoolog. Stat.) RONA.

Walter Baggerd, *Vergleichende Untersuchungen über den Eiweißgehalt des capillaren und venösen Bluteserums bei gesunden und kranken Menschen*. Nach REISS beträgt der Brechungsindex der Nichteiweißkörper des Serums 0,00277. Setzt man die brechende Kraft den restierenden Fl. gleich der des Wassers 1,33320, so kann man jede Überschreitung der Summe der Nichteiweißkörper und der restierenden Fl., also von 1,33597 auf das im Serum enthaltene Eiweiß beziehen. Auf Grund dieser Tatsachen wurden am Blut normaler und kranker Menschen mit dem PULFRICHschen Refraktometer Bestst. des Brechungsindex vorgenommen und aus den erhaltenen Werten auf den *Eiweißgehalt des Blutes* geschlossen. Danach enthält das arterielle und auch das capillare Blut mehr Eiweiß wie das venöse. Dieser Unterschied ist zum Teil durch eine Abgabe an Eiweiß zu erklären, der im capillären System vor sich geht. Der Eiweißgehalt des normalen Blutes schwankt zwischen 7,42 und 9,13%. Am Blute Kranker (Herzinsuffizienz, Nephritis, Tuberkulose) konnten keine charakteristischen Verschiebungen des Eiweißgehaltes festgestellt werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 150—67. 26/11. 1911. Düsseldorf. Med. Klin. f. prakt. Med.) GUGGENHEIM.

J. F. McClendon und P. H. Mitchell, *Wie befördern isotonische Chlornatriumlösung und andere parthenogenetische Agenzien die Oxydation im Seeigeelei?* Befruchtete und unbefruchtete Eier von *Arbacia punctulata* wurden bei konstanter Temp. 1 Stde. lang in gewöhnliches oder CO<sub>2</sub>-haltiges Meerwasser oder in VAN'T HOFFsche Lsg. oder in neutrale oder alkal. NaCl-Lsg. gebracht; vor Beginn und nach Beendigung der Verss. wurde ermittelt, wieviel O in der Fl. gel. war. Die Ggw. von OH-Ionen im Medium steigerte die Oxydationsgeschwindigkeit befruchteter Seeigeelei; die Oxydationsgeschwindigkeit unbefruchteter Eier nahm zu, wenn sie befruchtet oder einer Behandlung unterworfen wurden, welche parthenogenetische Entw. veranlaßte. Die Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit beruht wahrscheinlich auf einer Steigerung der Konzentration der OH-Ionen im Inneren des Eies. Eine Zunahme der OH-Ionen im Medium verursachte auch bei unbefruchteten Eiern eine Steigerung der Oxydationsprozesse; es dürfte dies darauf

beruhen, daß eine Zunahme der Alkalinität auch die Permeabilität erhöht. (Journ. of Biol. Chem. 10. 459—72. Januar.) HENLE.

Lafayette B. Mendel und Morris S. Fine, *Studien über Ernährung. IV. Die Ausnutzung der Proteine der Hülsenfrüchte.* Ähnliche Verss. wie mit den Proteinen des Weizens, der Gerste und des Mais (S. 90. 427) wurden, teils am Menschen, teils an Hunden, mit Sojabohnen, weißen Bohnen, mit Rohprotein aus Bohnen, mit Phaseolin u. mit Globulin aus Erbsen angestellt. Die Ausnutzung der genannten Materialien war eine verhältnismäßig schlechte. (Journ. of Biol. Chem. 10. 433—58. Januar. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

A. Trillat, *Über die begünstigenden oder antiseptischen Atmosphären, welche durch die Nachbarschaft von in Fäulnis befindlichen organischen Substanzen entstehen.* Vf. bestätigt durch neue Verss. mit Coli- und Typhusbacillen, welche er einer Atmosphäre aussetzte, die mit faulenden Substanzen, Gartenerde, Kloakenwasser etc. in Berührung gewesen war, seine früheren Beobachtungen (vgl. TRILLAT und SAUTON, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 875; 150. 743; C. 1910. I. 117. 1800). Es kann also unter denselben Temperatur-, Licht- u. Feuchtigkeitsverhältnissen die atmosphärische Luft, je nach den zufälligen Umständen, günstig oder ungünstig für die Erhaltung der in ihr suspendierten Mikroben sein. Günstig für die Erhaltung der Mikroben wirken z. B.  $\text{NH}_3$  und die Amine in Mengen bis zu 1:100 000 000, während größere Mengen dieser Substanzen das Gegenteil hervorufen, d. i. auf die Erhaltung und Entw. der Mikroben ungünstig wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 138—40. [15/1.\*]) DÜSTERBEHN.

G. Buglia, *Untersuchungen über die biologische Bedeutung und den Metabolismus der Eiweißstoffe. V. Untersuchungen über den Stoffwechsel bei jungen Hunden, die mit Fleisch und den Produkten der künstlichen Fleischverdauung gefüttert wurden.* Die Resultate der Unterss. vom Vf. über den Stoffwechsel von wachsenden Hunden bestätigen auf ganz augenfällige Weise, daß die Prodd. der künstlichen Enzymverdauung des Fleisches, wenn sie als N-Material bei der gewöhnlichen Ernährung als Ersatz für das Fleisch dargereicht werden, keine nennenswerten Unterschiede im N-Ansatz und der Zunahme des Körpergewichtes von wachsenden Tieren verursachen. Es ergeben sich aber erhebliche Unterschiede im  $\text{NH}_3$ - und Aminosäuren-N des Harns bei der Fütterung mit den Prodd. der künstlichen Fleischverdauung. Werden künstliche Verdauungsprodd. der Eiweißkörper zugeführt, so wird von diesen Prodd. ein größerer Teil als im Falle der Übernahrung mit N (durch natürliche Proteine) ausgeschieden, ohne in die letzten Prodd. des normalen Eiweißstoffwechsels zerlegt worden zu sein. Bei Unter-nahrung — bei welcher der Organismus den größten Teil des N der Nahrung zu verwerten gezwungen ist — ist dagegen in bezug auf Verwendung und Zers. N-haltigen Materiales kein solcher Unterschied zu konstatieren. Man könnte im ersten Falle von einer alimentären Aminosurie reden. (Ztschr. f. Biologie 57. 365 bis 396. 19/12. [18/9.] 1911. Neapel. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

E. Graf von Schönborn, *Weitere Untersuchungen über den Stoffwechsel der Crustaceen.* Der Fettsäuregehalt des Gesamtkörpers bei *Carcinus* beträgt ca. 3% in der Trockensubstanz, in der Leber (*Maja squ.*) erreicht derselbe einen Wert von über 16%. Bei hungernden Tieren nimmt der Glykogengehalt des Gesamtkörpers schneller ab als der Gehalt an Fettsäuren. In der Leber ist die Abnahme an Fettsäuren bei lange dauerndem Hunger (4 Wochen) gering. Das Glykogen-depot der Leber hingegen wird fast vollständig verbraucht. Der Gehalt an Chitin

frisch gehäuteter Tiere (Carcinus) ist unmittelbar nach der Häutung sehr gering, steigt aber rasch an und erreicht nach 10 Tagen schon über 1% in der frischen Substanz. Bei frisch gehäuteten Tieren beträgt der Trockensubstanzgehalt 12 bis 13% der frischen Substanz, während derselbe bei Tieren, die zwischen den Häutungsperioden stehen, im Mittel 33% erreicht. In gleicher Weise ist auch der Aschegehalt unmittelbar nach der Häutung sehr gering (ca. 3%). Die Trockensubstanz der Leber (von Maja squ.) beträgt im Mittel 32,2% der frischen Substanz, bei längerem Hungern steigt der Trockensubstanzgehalt um ein Geringes. An Asche enthält die Leber ca. 2% in der Trockensubstanz. Die an Carcinus und an der Leber von Maja ausgeführten CaO-Bestst. ergaben in Übereinstimmung mit den Resultaten der Aschebestst. einen unmittelbar nach der Häutung sehr geringen Gehalt an CaO in der frischen Substanz, während derselbe innerhalb der Häutungsperioden den vierfachen Wert erreicht. Die für die Erhärtung des Panzers nach der Häutung nötigen Kalksalze werden daher von den Tieren aus dem umgebenden Medium aufgenommen. (Ztschr. f. Biologie 57. 534—44. 23/1. 1912. [6/12. 1911.] Neapel. Zoolog. Stat.)

RONA.

Charles G. L. Wolf, *Kreatin- und Kreatininstoffwechsel*. Die Arbeit ist theoretischer Natur u. wendet sich gegen die Auffassung von MENDEL u. ROSE (Journ. of Biol. Chem. 10. 213; C. 1911. II. 1949), die Ausscheidung von Kreatin im Harn von Säugetieren beruhe im wesentlichen auf einer Störung des Kohlenhydratstoffwechsels. Wie WOLF u. OSTERBERG (Biochem. Ztschr. 35. 329; C. 1911. II. 1359) gezeigt haben, läßt sich Kreatin in Hungerharnen auch durch Verabreichung von Eiweißstoffen wieder zum Verschwinden bringen. An der Hand der über den Gegenstand vorliegenden Literatur wird gezeigt, daß weder Störungen im Kohlenhydratstoffwechsel, noch Störungen der Leberfunktion allein genügen, um Kreatin im Harn auftreten zu lassen, daß vielmehr noch andere Prozesse hierbei eine Rolle spielen müssen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 473—78. Jan. Heidelberg.) HENLE.

C. Towles und C. Voegtlin, *Kreatin- und Kreatininstoffwechsel bei Hunden mit besonderer Berücksichtigung der Funktion der Leber*. Normale Hunde und Hunde, bei welchen man eineECKsche Fistel angelegt hatte, erhielten per os oder subcutan Kreatin oder Kreatinin; während der Versuchszeit wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Kreatinin und Kreatin untersucht. Die Hunde erhielten während der Versuchszeit teilweise eine gleichmäßig zusammengesetzte, kreatinfreie Nahrung; teilweise hungerten sie und erhielten lediglich 300 ccm W. täglich. Die Hunde mit ECKscher Fistel reagierten auf die Verabfolgung von Kreatin und Kreatinin in derselben Weise wie normale Hunde; ein Beweis dafür, daß die Leber beim Kreatininstoffwechsel eine hervorragende Rolle nicht spielen kann. Im übrigen war die Kreatininausscheidung bei konstanter Diät eine ziemlich wechselnde; die Verfütterung von Kreatin per os hatte keine Steigerung der Menge des ausgeschiedenen Kreatinins zur Folge, wogegen subcutane Verabfolgung von Kreatin die Kreatininausscheidung im Harn etwas steigerte und die Ausscheidung von Kreatin im Harn verursachte. Verfütterung oder Injektion von Kreatinin ergaben keine eindeutigen Resultate. Bei hungernden Hunden hatte die Injektion von Kreatin keine Steigerung der Kreatininausscheidung zur Folge, wogegen nach Injektion von Kreatinin eine vermehrte Kreatin- und Kreatininausscheidung im Harn statthatte. Das gelegentliche Auftreten von Kreatin im Harn nach Kreatininverabfolgung und die gelegentliche Zunahme der Kreatininausscheidung nach Kreatinverabfolgung lassen den Schluß zu, daß im Tierkörper eine reversible Rk.:  $\text{Kreatin} \rightleftharpoons \text{Kreatinin} + \text{H}_2\text{O}$  sich abspielt. (Journ. of Biol. Chem. 10. 479—97. Januar. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

**Willibald Laube**, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung einiger Saponine und der zugehörigen Saponine auf das Blut*. Nach KOBERT entstehen durch hydrolytische Spaltung der Saponine zuerst die Anfangssaponine, die bei weiterer Spaltung nochmals Zucker liefern, dann die Endsaponine, die keinen abgespaltenen Zucker mehr besitzen. In den Verss. des Vfs. wird an verschiedenen Blutsorten festgestellt, inwieweit der hydrolytische Abbau eines solchen Saponins, des Saponalbins aus *Radix Saponariae albae*, die hauptsächlich pharmakologische Eigenschaft, das Hämolysevermögen beeinflusst. Daneben wurde die hämolytische Wrkg. von Assamin u. Assaminusapogenin, von *Mowrin* aus *Bassia latifolia*, von *Maclayin* aus *Bassia Maclayana* untersucht. — Sowohl das *Saponalbin*, wie das *Anfangssapogenin* lösen die roten Blutkörperchen auf. Die hämolytische Wrkg. tritt bei den verschiedenen Blutarten in verschieden starker Dosis zutage. Das *Anfangssapogenin* wurde durch 3-ständ. Erhitzen von 1,185 g Sapotoxin in der 100-fachen Menge 2%ig. HCl auf dem Wasserbade erhalten. Der dabei entstandene weiße Nd. stellt das Anfangssapogenin dar. Sein Hämolysevermögen ist bedeutend geringer als das der entsprechenden Menge Saponalbin. Das *Endsapogenin* (MERCK) wurde in Soda- oder NaOH-Lsg., in physiologischer NaCl- und in Traubenzuckerlösung untersucht. Es wirkte in großen Dosen nicht hämolytisch, sondern agglutinierend. In viel stärkerer Verdünnung tritt eine hämolytische Wrkg. auf. Diese ist jedoch bei weitem weniger intensiv als die der Muttersubstanz. Das Serum übt sowohl gegen die Hämolyse wie auch gegen die Agglutination eine schädigende Kraft aus.

Das untersuchte *Assamin*, das *Mowrin* und das *Maclayetin* besitzen eine rein hämolytische Wrkg. Das *Assaminsapogenin* wirkte in den meisten Fällen stärker als die Grundsubstanz. Auch bei hohen Dosen trat niemals Ausflockung ein. Es muß als ein Anfangssapogenin bezeichnet werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 28—77. 28/12. 1911. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chem.) GUGGEN.

**Emil Starkenstein**, *Der Mechanismus der Adrenalinwirkung*. (Studien über den Reizzustand des Sympathicus.) Die von POLLAK (Arch. des Sc. biol. St. Petersb. 61. 149; C. 1909. II. 2092) geschaffene Systematik der experimentellen *Glucosurien* faßt die Gruppe von *Glucosurien* zusammen; die als Folge von Sympathicusreizung auftreten. Hierher gehören a) zentrale Reizungen, welche auf dem Splanchnicuswege übermittelt werden: Piqûre, Kaffein, Strychnin, sensible Nervenreizung, Asphyxie, b) periphere Reizung: Adrenalin. Bei der durch Adrenalininjektion hervorgerufenen peripheren Sympathicusreizung werden physikalische Zustandsänderungen in der Zelle geschaffen (Änderungen der Oberflächenspannung, des osmotischen Druckes u. a.) wodurch es zu gesteigerter Tätigkeit der Fermente (*Glucosurie*) zu gesteigerter Drüsenfunktion, zu Kontraktionserscheinungen in der glatten Muskulatur kommt. Die Adrenalinreizung ist demnach eine direkte Wrkg. Auch die unter a) erwähnten zentralen Reizungen veranlassen direkte Sympathicusreize. Gleichzeitig werden aber durch den Splanchnicusreiz die Nebennieren veranlaßt, ihr Adrenalin in den Blutkreislauf zu senden. Dieses wirkt nun wieder auf die peripheren Sympathicusendigungen und verstärkt dadurch den bereits gesetzten Reiz. Dieser doppelte Reizzustand ist dann die Ursache des Auftretens der Hyperglucämie u. der *Glucosurie*. Die meisten der unter a) genannten *Glucosurien* sind demnach in letzter Linie Adrenalinglucosurien. Dies ist mit Sicherheit nachgewiesen von der Piqûre (RAHN, PFLÜGERS Arch. 140. 209). Vf. stellt dies in Verss. an Hunden auch für die *Kohlenoxyd*-, bezw. *Asphyzieglucosurie* fest. In beiden Fällen wurden charakteristische Veränderungen in den Nebennieren gefunden. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind ferner die *Diuretinglucosurie* (NISHI, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 481; C. 1909. II. 2092) und die *Kaffein*-

*glucosurie* (POLLAK, l. c.) hierher zu rechnen, da sie nach Unterbrechung der Leitungsbahn des zentralen Reizes, nach Splanchnicotomie, nicht mehr gelingen.

Die Bedeutung der Nebennieren für diese Glucosurien ist daraus ersichtlich, daß sie an Kaninchen nach beiderseitiger Nebennierenexstirpation nicht mehr hervorzurufen sind. Andererseits läßt sich gerade an nebennierenlosen Tieren durch sehr starke Reizung des zentralen Vagusstumpfes Hyperglucämie erzeugen, u. das beweist, daß die Erregung des Sympathicus schon an und für sich die unmittelbare Ursache der Glucosurie ist, und daß das Adrenalin in gleichem Sinne nur verstärkend wirkt. Das schließlich auch bei den *Asphyzioglucosurien* der die Nebennieren schädigende Reiz zentral angreift und nicht etwa die Nebennieren direkt schädigt, das beweist das Nichtgelingen dieser Glucosurien nach Splanchnicusdurchschneidung, sowie die Tatsache, daß die linke Nebenniere nach Durchschneidung des linken Splanchnicus von der charakteristischen Schädigung verschont bleibt, selbst dann, wenn sie während der ganzen Vergiftungszeit in situ belassen wurde.

Entsprechend der Tatsache, daß die Adrenalinglucosurie durch Reizung des Sympathicus hervorgerufen wird, kann sie auch durch eine Reihe von Substanzen, Cocain, Kaffein, Paraldehyd, Urethan, die ebenfalls erregend auf den Sympathicus wirken, gesteigert werden. Andererseits wird sie durch Substanzen, die in größeren Dosen den Sympathicus lähmen, Salicylsäure, Chinin, Antipyrin, stark lähmende Narkotica, gehemmt. Die Hemmung der Adrenalinglucosurie durch Weinsäure ist jedoch nur durch eine Beeinflussung der Nierenfunktion bedingt. Da die Adrenalinglucosurie auch nach beiderseitiger Splanchnicotomie gelingt, ein Einfluß von Nicotin auf dieselbe aber nicht konstatiert werden kann, so bleibt die Annahme POLLAKS zu Recht bestehen, daß das Adrenalin auf die peripheren Nervenendigungen des Sympathicus wirkt. Aus diesem Grunde erscheint es nun begrifflich, daß eine *Beeinflussung von Fermentreaktionen in vitro durch Adrenalin* (SCHWARZ, Wien. klin. Wchschr. 1911. Nr. 8) nicht möglich ist. (Arch. f. exp. Path. u. Ther. 10. 78—119. 28/12. 1911. Prag. Pharmak. Inst. der deutschen Univ.)

GUGGENHEIM.

Hans Darms, *Über Radium und seinen Einfluß auf die Körpertemperatur des Menschen*. Bei Inhalation von Radiumemanation erfolgt ein Anstieg der Körpertemp. innerhalb der ersten halben Stunde. Alsdann tritt meist konstanter Temperaturabfall ein. Nach dem Trinken von Radiumemanation ist 5 Minuten später ein Temperaturabfall zu konstatieren. Nach weiteren 5 Minuten steigt die Temp. wieder an. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 168—77. 28/12. 1911. Berlin. Hydrotherapeut. Anstalt d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Ernst Laqueur und Fritz Verzár, *Über die spezifische Wirkung der Kohlensäure auf das Atemzentrum*. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen. Das Atemzentrum wird, in Bestätigung der Angaben von WINTERSTEIN, durch  $\text{CO}_2$  und ebenso auch durch andere SS. (Salzsäure, Essigsäure) erregt. Die gemeinsame Ursache bei der Wrkg. auf das Atemzentrum ist aber nicht das H-Ion, wie WINTERSTEIN angibt, sondern, falls diese verschiedenen Substanzen überhaupt eine gemeinsame Ursache haben, ist diese darin zu suchen, daß  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , bzw.  $\text{HCO}_3'$  in einer die Norm übersteigenden Menge in den Geweben frei gemacht wird. Die  $\text{CO}_2$  hat jedenfalls auf das Atemzentrum eine spezifisch erregende Wrkg., die sie auch bei neutraler, ja selbst bei ganz schwach alkal. Rk. auszuüben vermag. Auch bei der Essigsäure wird in den Acetionen ein spezifischer Faktor nachgewiesen, der neben den möglicherweise wirksamen H-Ionen bei der Erregung

des Atemzentrums in Betracht kommt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 395—427. 30/12. 1911. Halle. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**Hermann Fühner**, *Der Wirkungsgrad der einwertigen Alkohole. Ein vergleichend-pharmakologischer Beitrag zur Theorie der Narkose.* Die Ergebnisse der Arbeit werden vom Vf. wie folgt zusammengefaßt. In der homologen Methylalkoholreihe nimmt die Capillaraktivität der einzelnen Glieder nach J. TRAUBE zu im Verhältnis 1:3:3<sup>2</sup>... Da auch der pharmakologische Wirkungsgrad derselben Alkohole, bestimmt an Pflanzenzellen, Blutkörperchen, Seeigelleiern (Kaulquappen), in gleichem Maße zunimmt, so scheint in diesen Fällen die Wrkg. unabhängig von etwa vorhandenen Lipoiden der Zellen zu sein. Abweichend von den Beobachtungen an diesen Objekten konnte in neuen Verss. über die narkotische Wrkg. genannter Alkohole an zahlreichen Wassertieren festgestellt werden, daß dieselbe sich hier nicht im Verhältnis 1:3:3<sup>2</sup>... steigert, sondern bei den verschiedenen Tierarten bis herauf zum Verhältnis 1:4:4<sup>2</sup>... und darüber. Diese Beobachtung einer mit der Entwicklungshöhe zunehmenden Empfindlichkeit der Wassertiere gegenüber höheren Alkoholen (Heptylalkohol) bei gleichbleibender Empfindlichkeit gegenüber dem A. läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß ihr ein zunehmender Lipoidgehalt des Zentralnervensystems der Tiere parallel geht. Läßt sich auf chemisch-analytischem Wege eine derartige Zunahme mit steigender Entwicklungshöhe der geprüften Wassertiere feststellen, so bilden die gemachten Beobachtungen eine Stütze für die MEYER-OVERTONSche Theorie der Narkose. (Ztschr. f. Biologie 57. 465—94. 11/1. 1912. [2/11. 1911.] Freiburg i. Br.) RONA.

**R. Engeland und Fr. Kutscher**, *Über einige physiologisch wichtige Substanzen. 1. Mitteilung.* Vf. untersuchten zunächst die physiologische Wrkg. des alkoh. Extraktes der *Hypophyse*. Der Extrakt enthält eine organische Base, die in A. swl., in W. ll. ist. Eine konz. Lsg. der Base verursacht, intravenös injiziert, schwache Blutdrucksenkung, bewirkt ferner tetanische Uteruskontraktion. Unter Umständen kann sich vielleicht auch das Cholin, das Vf. mit Hilfe des bereits aus einer anderen Fraktion des Extraktes darstellten, an der Wrkg. des gesamten Hypophysenextraktes auf den Uterus beteiligen. (Ztschr. f. Biologie 57. 527—33. 23/1. 1912. [1/12. 1911.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ. Physiol.-chem. Abtlg.) RONA.

**R. Foerster**, *Beziehungen zwischen Alkohol und Muskelarbeit.* Aus der angeführten Literatur geht hervor, daß fast in allen Fällen auf eine Erhöhung der Erregbarkeit, bezw. der Leistung, eine Herabsetzung erfolgt. Daß die Erhöhung zum Teil, vielleicht in der Hauptsache, auf dem Wegfall der Hemmungen beruht, ist anzunehmen. Bei der Beurteilung der Alkoholwrkg. auf die Muskelleistungen sind auch die psychischen Momente: Wegfall der Unlustgefühle, Verminderung der Schmerzempfindung durch den A., wie auch der Einfluß der „Begeisterung“ heranzuziehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 51—70. 26/1. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe d. Kgl. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**Alfred Dernoscheck**, *Studien über die Giftigkeit von Seewasser für Süßwassertiere mit besonderer Berücksichtigung der Anpassungserscheinungen.* Die Verss. über die Giftigkeit von normalem Seewasser auf Süßwassertiere zeigen zunächst, daß die Lebensdauer der untersuchten Tiere je nach der Jahreszeit um wenige Minuten schwankt. Die Giftigkeit nimmt bei einer Konzentrationserhöhung auf 1,6% rasch zu; einer Erhöhung der Temp. um 10° entspricht ungefähr eine Verdoppelung der Giftigkeit. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Giftwrkg. um physikalisch-chemische (Adsorptions-) Vorgänge, die wahrscheinlich mit osmotischen Prozessen



verknüpft sind. Dafür spricht, daß die Abhängigkeit der Giftigkeit von der Salzkonzentration durch eine Formel dargestellt werden kann, die formal identisch ist derjenigen für die Adsorption in Lsgg. Über weitere die Anpassungserscheinungen betreffende Verss. vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 303—69. 30/12. 1911. Leipzig. Zoolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

**Robert Bass, Über das Verhalten von Glucosiden, insbesondere des Arbutins im Organismus.** Die therapeutische Wichtigkeit gewisser Glucoside, sowie die unbewiesene Annahme genetischer Beziehungen zwischen Glucosiden und gepaarten Glucuronsäuren (E. FISCHER, PILOTY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 522; C. 91. I. 652) veranlaßte eine Prüfung des *Glucosidspaltungsvermögens des tierischen Organismus*, bezw. einzelner tierischer Organe. Hierbei wurde einerseits das Verhalten von Arbutin (Glucosid des Hydrochinons) nach Verfütterung an Menschen u. Kaninchen, andererseits das Verhalten von Salicin (Glucosid des Salicylalkohols) u. Arbutin bei 1—3-tägiger Digestion mit verschiedenen tierischen und menschlichen Organen (Leber, Pankreas, Niere, Serum, Dünndarmschleimhaut, Speicheldrüse, Milz) verfolgt. Bei den Verss. in vivo trat nur nach oraler Eingabe größerer Dosen (1,5—2,5 g Arbutin pro kg Kaninchen) Hydrochinon, nie unverändertes Glucosid, im Harn auf. Bei subcutaner Eingabe findet man beim Kaninchen nach einer Dose von ca. 0,4 g Arbutin an pro kg bereits unverändertes Glucosid. Beim Hunde ist die Toleranzgröße für subcutane Zuführung etwa halb so groß. Sind die oralen Dosen kleiner als die obengenannten, wie bei der üblichen Arbutineingabe oder Verwendung von *Foliae uvae ursi*, welche nach einer Hydrochinonbest. des Vf. ca. 4% Arbutin enthalten, so findet sich sämtliches Hydrochinon im Harn als gepaarte Schwefelsäure oder Glucuronsäure. Im Sinne einer durch freies Hydrochinon ausgeübten antiseptischen Wrkg. auf den Harn besteht also ein Nutzen des Arbutins, bezw. der *Foliae uvae ursi* nicht. Sehr wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß das Hydrochinon im Kreislauf rascher durch Paarung entgiftet wird, als wie es aus seiner Muttersubstanz, dem Arbutin, frei werden kann. Es kommt in keinem Falle zum Auftreten toxischer Hydrochinonkonzentrationen im Blut.

Nach Arbutineingabe findet sich nicht mehr Hydrochinonglucuronsäure im Harn als nach der entsprechenden Hydrochinonmenge. Dies spricht gegen die Theorie, daß die Glucoside die Vorstufe der gepaarten Glucuronsäuren, eher dafür, daß das Hydrochinon sich direkt mit der Glucuronsäure verbindet, oder daß die Prozesse der B. und Oxydation eines Glucosids unmittelbar gekuppelt und zeitlich verbunden im Organismus vor sich gehen müssen. Eine Aufklärung des Mechanismus der Glucosidspaltung sollten quantitative Bestst. des fermentativen Spaltungsvermögens isolierter, zerkleinerter Organe liefern. Hierzu wurden gepulverte, bei niedriger Temp. getrocknete Organe bei 38° unter Toluol auf die Glucosidlsg. einwirken gelassen und die Spaltung nach der unten beschriebenen Methoden verfolgt. Es zeigte sich, daß die Leber u. Niere des Kaninchens, der Katze, des Schweines, nicht aber die entsprechenden Organe des Hundes, *Arbutin* u. Salicin aufzuspalten vermögen, ersteres bis 50%. Dieses Spaltungsvermögen ist organspezifisch. Auch gepaarte Glucuronsäuren — *Mentholglucuronsäure*, *Hydrochinonglucuronsäure* (aus Harn von Kaninchen, welche Hydrochinon erhalten hatten, über das Pb-Salz gewonnen) — werden, wenn auch schwächer, als die Glucoside von Leber u. Niere der verschiedensten Tierarten angegriffen. Dieses Zerlegungsvermögen ist unabhängig von gleichzeitiger Glucosidspaltung und der Tierart und tritt selbständig und spezifisch auf. Der Befund selbständiger „Fermente“, welche auf gepaarte Glucuronsäuren wirken, macht es nicht unwahrscheinlich, daß neben der B. auch eine Zerlegung gepaarter Glucuronsäuren irgendwo im Organismus vor sich geht.

Methodisches. *Best. des Arbutins im Harn.* Der neutralisierte Harn wird

mit basischem Pb-Acetat unter Vermeidung eines Überschusses völlig ausgefällt. Zum Filtrat gibt man wenig  $\text{NH}_3$  und abermals Pb-Acetat bis zur völligen Fällung. Der Nd. wird mit  $\text{NH}_3$ -haltigem W. gewaschen und mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Das Filtrat vom PbS wird in 15%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Stde. gekocht, mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert, bei schwach saurer Rk. eingedampft und im geeichten Gärungsröhrchen vergoren. Es gelingt so, 0,35 g Arbutin im Liter Harn nachzuweisen u. abzuschätzen. Gleichzeitig vorhandene Glucuronsäure vergrößert die Resultate. Enthält der Harn von der Säurespaltung Glucose, so wird zuerst mit Hefe vergoren. — *Best. des Hydrochinons in Organextrakten* beruhend auf der Reduktion ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. 10—20 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden in schmalen, hohen Bechergläschen mit 3 ccm einer ca.  $\frac{1}{2}$ -n. Ag-Lsg. und 4 ccm 25%ig.  $\text{NH}_3$  versetzt. Nach 10 Min. erzeugt man eine das kolloidale Ag niederreißende Fällung, saugt durch einen Goochtiiegel ab und wäscht mit einer Mischung von 1 Tl.  $\text{NH}_3$  und 4 Tln. A. Der Goochtiiegelinhalt wird im ursprünglichen Becherglas mit konz.  $\text{HNO}_3$  angewärmt und mit ca. 1 ccm A. übergossen, wobei sämtliches Ag in Lsg. geht. Im Harne, wo ammoniakalisches Ag an und für sich eine Fällung bedingt, wäscht man den Inhalt des Goochtiiegels nicht mit der A.- $\text{NH}_3$ -Mischung, sondern mit einer Lsg. aus 25 g Thiosulfat + 40 g A. + W. bis zur Entmischung, wodurch diese Fällung wieder aufgelöst wird. — Die *Spaltung des Salicins* wurde mit der durch die  $\text{FeCl}_3$ -Rk. bewirkten Blaufärbung approximativ geschätzt. — Die *Spaltung der gepaarten Glucuronsäuren* wurde polarimetrisch verfolgt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 120—31. 28/12. 1911. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

H. D. Dakin und A. J. Wakeman, *Der Abbau des Histidins*. Um festzustellen, ob vielleicht auch *Histidin*, ebenso wie Phenylalanin und Tyrosin (Journ. of Biol. Chem. 9. 139; C. 1911. I. 1550), im Organismus zu Acetessigsäure abgebaut wird, wurden überlebende Hundelebern mit einem Gemisch von Hunde- und Ochsenblut, welchem Histidincarbonat zugesetzt war, durchströmt; nach etwa 1 Stde. wurde die Durchströmungsflüssigkeit auf ihren Gehalt an Acetessigsäure untersucht. Derselbe war um ca. 60% höher als bei Kontrollvers., bei welchen eine Durchströmungsflüssigkeit verwandt war, die kein Histidin enthielt. Es scheint demnach, daß in der Tat Histidin in der Leber zu Acetessigsäure abgebaut wird; doch lassen sich sichere Schlüsse aus den Verss. noch nicht ziehen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 499—502. Januar. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Rudolf Wiesel, *Über die Wirkung von Blutserum auf die Oxydationsprozesse in Bakterien*. Die Oxydationsprozesse in Bakterien können durch frische Sera ganz bedeutend herabgesetzt werden. Die Wirksamkeit der Sera auf eine und dieselbe Bakterienart ist abhängig von der Tierart, von der die Sera stammen, bei der gleichen Tierart in ziemlich weiten Grenzen von individuellen Verschiedenheiten. Abtötung von Bakterien und Oxydationshemmung gehen nicht immer parallel, da sich im Serum Stoffe finden können, die während ihrer Ggw. die Bakterienatmung hemmen, eine dauernde Schädigung aber nicht bewirken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 194—99. 17/1. 1912. [4/10. 1911.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) PROSKAUER.

K. Kurono, *Studien über Buttersäure bildende Bacillen aus Saké-Muromi*. Die 3 Bacillen vom Vf. *Bacillus butyricus aromafaciensis muromi I u. II* und *Bacillus butyricus roseus muromi* genannt, werden unter Beigabe von farbigen, mkr. Bildern

beschrieben und an mehreren Tabellen ihr Spaltungsvermögen gegen die verschiedensten Zucker gezeigt. Es ergibt sich, daß alle drei aus Zucker und Stärke reichlich Buttersäure bilden, bei Anwesenheit von A. oder in symbiotischer Kultur mit Sakéhefe liefern I u. II Buttersäureester, außerdem bis zu 6% A. Nach Ansicht des Vfs. sind sie die Erreger des charakteristischen Geruches „Takaawa“ in Sakébräu. Nr. III bildet die sogenannte „Akamotó“, erkenntlich durch die Rotfärbung. (Journ. Agric. Tokyo 1. 301—13. 28/3. 1911.) GRIMME.

Y. Okuda, *Milchsäurebacillen in „Moto“-Maische*. Die isolierten Mikroorganismen, 2 Bacillen (*B. Aderholdi* var. *moto* und *B. lactis acidii* Leich. var. *moto*) und 3 Kokken (2 Pseudosarcinen und eine Sarcine) werden genau beschrieben, ihre Lebensbedingungen geschildert und in mehreren Versuchsreihen betreffs B. von Milchsäure aus den verschiedensten Zuckerarten untersucht. In allen Fällen wurde Milchsäure neben wenig flüchtigen Säuren und  $\text{NH}_3$  gefunden, niemals Aldehyde, Furfurol und Indol. (Journ. Agric. Tokyo 1. 315—35. 28/3. 1911.) GRIMME.

M. Yukawa, *Zwei neue Aspergillusarten aus „Katsubushi“*. Unter Katsubushi versteht der Japaner gekochte, vergorene und getrocknete Tunfische. Die Herst. ist sehr primitiv. Das in Stücke geschnittene Fischfleisch wird gekocht, nach dem Abkühlen in Fässer gepackt und so lange offen stehen gelassen, bis die M. durch und durch verschimmelt ist. Sodann wird an der Sonne getrocknet und nachher die Schimmeldecke abgewischt. Vf. konnte nun zwei neue Schimmelpilze isolieren, einen gelben: *Aspergillus melleus* nov. spec. u. einen grünen: *Aspergillus gymnosardae* nov. spec. Beide lassen sich sehr leicht in Reinkultur isolieren. Für den ersten liegt das Optimum bei 23—27°, er verflüssigt sehr schnell Gelatine vor allem in neutralem Zustande, verzuckert Stärke, invertiert Rohrzucker, hydrolysiert Maltose, Inulin und Mannan, färbt Guajactinktur blau, zersetzt  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter O-Entw. und hydrolysiert Monobutyryn. Der Pilz kann also Amylase, Invertase, Glykase, Seminaase, Peroxydase, Katalase u. Lipase ausscheiden. In älteren Kulturen beobachtet man Ausblühungen von Oxalatkristallen. Der grüne Pilz bildet auf geeignetem Nährboden Amylase, Invertase, Glykase, Peroxydase, Katalase, Lipase u. Protease. — Vf. gibt an der Hand von 2 Tafeln eine ausführliche mkr. Beschreibung. (Journ. Agric. Tokyo 1. 357—66. 28/3. 1911.) GRIMME.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Bonn, *Über die Kontrolle der wichtigsten Nahrungsmittel und die diesbezüglichen Verordnungen*. Eine vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur der letzten Jahre nebst den amtlichen Verordnungen über den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln. (Ann. des Falsifications 5. 20—25. Januar. Lille. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

W. M. Ottow, *Die Berntropsche Methode zur Gewinnung bakterienfreien Trinkwassers*. Vor einiger Zeit hat BERNTROP eine Methode angegeben, um schlechtes Wasser trinkbar zu machen; sie besteht im wesentlichen darin, daß das zu reinigende W. mit Kalkwasser längere Zeit geschüttelt und dann wieder entkalkt wird. Vf. weist nach, daß es auf diese Weise nicht gelingt, keimfreies W. zu erhalten, und daß überdies bei Anwendung des Verf. Stoffe in das W. gelangen, deren völlige Wiederentfernung nicht möglich ist. Die Methode ist deshalb in der Praxis unbrauchbar. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 89—96. 3/2. Weltevreden.) HENLE.

**Émile Bontoux**, *Die Giftstoffe in den natürlichen Fetten*. Veranlaßt durch die vor einiger Zeit in Deutschland beobachteten Vergiftungserscheinungen nach dem Genuß von Margarine gibt Vf. einen kurzen Überblick über die verschiedenen Arten von Giftstoffen, die sich entweder in dem Fett nachträglich durch Zers. bilden oder in dasselbe hineingeraten können, bezw. (seltener) in demselben bereits von Anfang an enthalten sind. Er legt dar, daß die physikalische und chemische Behandlung des Rohfettes keine absolute Sicherheit für die Ungiftigkeit des raffinierten Fettes bietet, daß vielmehr eine physiologische Prüfung hierzu erforderlich ist, u. daß ohne eine solche kein neues Fett in den Handel gebracht werden sollte. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 385—92.) DÜSTERBEHN.

**F. Reiß**, *Über Salpeter als Geschmackskorrigens von mit Rübensgeschmack behafteter Handelsmilch*. Eine Handelsmilch mit starker Nitratrik. war vom Vf. als gewässert oder mit Salpeterzusatz versehen beurteilt worden. Auf Rückfrage stellte sich heraus, daß in der betreffenden Molkerei die Milch zur Beseitigung des Rübensgeschmackes mit  $\text{KNO}_3$  versetzt worden war (10 g auf 100 l Vollmilch), wie dies in vielen Molkereien zur Beseitigung des Rübensgeschmackes von Butter und zur Verhinderung des Blähens der Rundkäse geschehen soll. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 731—32. 15/12. [4/11.] 1911. Charlottenburg. Chem. Unters.-Stelle f. Milchhandel u. -ind.) RÜHLE.

**Vitoux**, *Über ein anormales Schweineschmalz*. Nach der amtlichen Vorschrift soll Schweineschmalz nicht mehr als 2% freie S. enthalten. Vf. erhielt eine Probe mit 3,2%, die also zu beanstanden war. Die angestellten Verss. hatten den Zweck, den möglichen Grund dieses hohen Säuregehalts festzustellen. Die Fabrikanten haben es in der Hand, durch längeres oder kürzeres Erhitzen beim Ausschmelzen ein härteres oder weicheres Prod. herzustellen, je nachdem die Ware für den Sommer oder Winter bestimmt ist. Das Versuchsfett enthielt 6,15% W. bei einem Säuregehalt von 0,40%. Teile desselben wurden je 1, 3 u. 5 Stdn. auf dem Wasserbade auf 100°, im Ölbade auf 125 u. 180—200°, sowie auf freiem Feuer auf 180—200° erhitzt. Durch das Erhitzen steigt der Säuregehalt nur unmerklich. Nach längerem Aufbewahren wurde von Zeit zu Zeit die freie Säure bestimmt, wobei sich ergab, daß in dem ursprünglichen Prod. in der Zeit vom 3/6—19/9. der Säuregehalt auf 4,70% gestiegen war, während er in dem auf 180—200° erhitzten nur 1,10—1,15% betrug. Vf. empfiehlt, Schweineschmalz bei der Herst. stets sehr lange u. hoch zu erhitzen, wodurch die Haltbarkeit stark erhöht wird. (Ann. des Falsifications 5. 31—33. Januar. Laboratoire Central de la Répression des Frances.) GRIMME.

**Emilio Soncini**, *Versuche über die Fabrikation von Granakäse mit transportierter und zentrifugierter Milch*. Nach Verss. des Vf. ist es wohl möglich, entgegen anderen Angaben Granakäse aus weitertransportierter und zentrifugierter Milch herzustellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 723—25. 17/12. 1911.) GRIMME.

**P. Grélot**, *Künstlich gefärbte grüne Brechbohnen*. Der Farbstoff wurde identifiziert als Naphtholgrün B. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Ann. des Falsifications 5. 18—19. Januar. Nancy.) GRIMME.

**A. Behre und K. Frerichs**, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik des Jahres 1911. (Erdbeer-, Himbeer-, Johannisbeer- und Ananassäfte.)* Bei den aus gegorener Fruchtmaische gepreßten Säften schwankten Asche und Alkalität zwischen den in der Tabelle I. angegebenen Werten.

Wegen der weiteren Analysenergebnisse vgl. Original. Die im „Deutschen Arzneibuch V“ zur Prüfung von Himbeersäften auf Farbstoffzusatz vorgeschriebene Rk. (Behandeln mit Amylalkohol bei saurer Lsg.) ist mit Vorsicht zu benutzen, da vier von den selbstgepreßten Himbeersäften der Vf. eine deutliche Rosafärbung des Amylalkohols geben, ohne daß sich nach anderen Verff. (z. B. mittels gebeizten Wollfadens) ein Farbstoffzusatz nachweisen ließ. Wie im vergangenen Jahre gaben auch diesmal einige selbstgepreßte Johannisbeersäfte bei der Prüfung auf Kirschsaft mit  $\text{CuSO}_4$  u. Guajactinktur deutliche Blaufärbung im Destillat. Bei Johannis- und Heidelbeerwein und Johannisbeermost des Handels blieb diese Rk. aus. Vier selbstgepreßte Ananassäfte geben die Werte in Tabelle II. (g in 100 ccm).

Tabelle I.

	Asche, g in 100 ccm	Alkalität, ccm
Erdbeersäfte (5 Proben) . . . . .	0,366 und 0,517	4,63 und 6,18
Himbeersäfte (7 Proben) . . . . .	0,683 und 0,892	8,18 und 10,33
Johannisbeersäfte (6 Proben) . . . . .	0,614 und 0,743	6,30 und 8,15

Tabelle II.

	1.	2.	3.	4.
D. bei 15° . . . . .	1,0266	1,0411	1,0564	1,0628
Extrakt (indirekt) . . . . .	7,08	10,74	14,61	16,28
Asche . . . . .	0,350	0,560	0,570	0,670
Alkalität der Asche, ccm n.-Lauge . .	3,20	6,23	6,70	7,00
Gesamtsäure als Citronensäure berechnet	0,630	0,600	1,060	1,280
Invertzucker . . . . .	4,46	7,15	4,05	4,03
Saccharose . . . . .	0	0	6,81	8,33
Zuckerfreies Extrakt . . . . .	2,32	3,47	4,07	3,99
Spezif. Drehung des Extraktes vor der Inversion . . . . .	-18,78°	-19,61°	-20,72°	-19,62°
Spezif. Drehung des Gesamtzuckers nach der Inversion . . . . .	-28,57°	-29,11°	-28,25°	-25,75°

Danach dürften die Säfte mehr Fructose als Glucose enthalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 733—36. 15/12. [22/11.] 1911. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**U. Trevisan**, *Die Oberflächenspannung der Exsudate und Transsudate*. Mittels der stalagmometrischen Methode von TRAUBE ergab sich als mittlere Oberflächenspannung von 22 Exsudaten 0,895 bis 0,943, als mittlere Oberflächenspannung von 11 Transsudaten 0,952 bis 0,982. Die geringere Oberflächenspannung der Exsudate wird auf einen Mehrgehalt an *Pepton* und *Paraglobulin* zurückgeführt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 141—49. 28/12. 1911. Pavia. Med. Klinik der Univ.)

GUGGENHEIM.

**E. Baroni**, *Hydrophile Cellulose zu medizinischem Gebrauch*. Mitteilungen über Verss. mit „Apinawatte“, einer möglichst reinen Cellulose aus dem Holze von *Pinus abies* im Vergleich mit Baumwollwatte, Muel u. Cambric. Die Aufsaugefähigkeit ist bei Apinawatte bei weitem am größten, die Empfindlichkeit gegen chemische Agenzien ist bei allen gleich. Der Preis stellt sich am billigsten. (Giorn. Farm. Chim. 61. 11—14. Januar.) GRIMME.

**Ernest Lyman Scott**, *Über den Einfluß der intravenösen Injektion von Pankreasextrakt auf experimentellen Pankreasdiabetes*. Wurde Hunden, denen das

Pankreas exstirpiert, und die infolge dessen diabetisch geworden waren, ein wss. Extrakt aus dem Pankreas eines anderen Hundes injiziert, so nahm die Zuckerausscheidung für einige Zeit ab. Ob dies darauf beruht, daß die Prodd. der inneren Sekretion des Pankreas in den wss. Extrakt übergegangen waren und sodann ihre Wrkg. in dem fremden Hunde entfalteteten, muß einstweilen dahingestellt bleiben. (Amer. Journ. Physiol. 29. 306—10. 1/1.) HENLE.

Lambert, Ancel und Bouin, *Über ein neues Verteidigungsmittel des Organismus: die Skeptophylaxie*. Extrahiert man zerriebene Organe (Corpus luteum, Schilddrüse, Gehirnsubstanz, Keimdrüsen-gewebe der Hoden) mit der 10-fachen Menge physiologischer NaCl-Lsg., zentrifugiert die Extrakte und injiziert sie intravenös ohne Filtration, so werden schon durch sehr kleine Dosen (weniger als  $\frac{1}{2}$  mg der suspendierten Substanz) heftige toxische Effekte hervorgerufen. Gibt man zuerst einige Tropfen und nach dem Intervall einiger Minuten den Rest der toxischen Dosis, so erleidet das Tier gar keine merklichen Störungen. Man kann sogar wiederholt weit mehr als die toxische Dosis injizieren. Vf. nennt diese Art von Immunität *Skeptophylaxie*. Das Blut eines skeptophylaktischen Tieres ist für andere Tiere sehr toxisch. Es wirkt jedoch in weniger rapider Weise als der ursprüngliche Giftstoff. Nach einigen Stunden ist das Blut des skeptophylaktischen Tieres nicht mehr toxisch, sondern immunisierend. Die Skeptophylaxie ist nicht spezifisch für den injizierten *Organextrakt*, sondern besteht auch für die Auszüge anderer Organe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 21—22. [2/1.]) GUGGENHEIM.

Fritz Verzár, *Die modernen Theorien der Narkose*. Zusammenfassendes Ref. über den im Titel genannten Gegenstand. (Naturw. Rundsch. 27. 32—34. 18/1.) RONA.

## Pharmazeutische Chemic.

Felix von Oefele und J. Bullinger, *Therapeutische Vanadiumpräparate*. (Einführung zu einer umfassenden Bearbeitung des Vanadiums in der Heilkunde.) Vf. geben einen Überblick über den heutigen Stand der anorganischen Vanadiumpräparate im Dienste der Heilkunde. (Pharm. Zentralhalle 53. 1—9. 4/1. New York.) DÜSTERBEHN.

K. Dieterich, *Formosaopium*. Untersucht wurden 3 Proben, die nicht als eigentliches Opium, sondern als Opiumextrakt zu bezeichnen sind, da sie von dickflüssiger Konsistenz waren und u. Mk. keine für Opium charakteristischen Pflanzenteile zeigten. Die Unters. hatte folgendes Ergebnis:

	I. %	II. %	III. %
Feuchtigkeit . . . . .	24,37	20,68	25,96
Asche . . . . .	3,56	3,74	2,55
In W. l. bei 100° getrocknete Anteile .	64,14	61,26	63,56
Morphin . . . . .	5,27	7,55	5,71

Der Nachweis von Mekonsäure gelang bei allen drei Proben. Vom Standpunkte des Apothekers handelt es sich um sehr minderwertige Prodd., die nicht als Opium im eigentlichen Sinne anzusprechen sind. (Pharm. Zentralhalle 53. 114. 1/2. Lab. d. chem. Fabrik HELFENBERG, A.-G. vorm. EUGEN DIETERICH.) GRIMME.

K. Feist, *Untersuchung der Zusammensetzung von Euergon*. Euergon, ein Mittel gegen Gonorrhöe, soll nach Angabe der Fabrik aus Naphtha, Bzl. je 11,

Kreosotöl, Phenol 0,4, Tannin 2, Anthrac. 0,8, Santal. Cop. je 20, Äthylschwefelsäure 15, W. 19,4 bestehen. Die Unters. ergab folgendes. D. 1,207, SZ. 251, EZ. 15, freie S., berechnet als  $H_2SO_4$ , in wss. Lsg. 22,6%, in alkoh. Lsg. 22,0%, optisches Verhalten der aus dem wss. Destillat gewonnenen Körper = 0. Ein selbst bereitetes Gemisch aus je 11 g Petroleum und Bzl., je 0,4 g Kreosot und Phenol, 2 g Tannin, 0,8 g Anthracen, je 20 g Ol. Santali und Bals. Copaivae, 15 g Äthylschwefelsäure und 19,4 g W. zeigte die D. 1,015, die SZ. 113, die EZ. 32,65, freie S. in wss. Lsg. 8,3%, in alkoh. Lsg. 9,9%, optisches Verhalten der aus dem wss. Destillat gewonnenen Körper = -0,5°. Euergon enthielt außerdem größere Mengen von Naphthalin und Pyridin oder Pyridin homologen. (Apoth.-Ztg. 27. 42. 17/1. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Falck, *Über die Simarubarinde*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Droge Krystalle enthält, was das Arzneibuch zu erwähnen vergessen hat. (Arch. der Pharm. 250. 45—51. 9/1. 1912. [20/10. 1911.] Kiel. Pharmakol. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. Mannheim, *Über die Darstellung und Prüfung des Chininum ferro-citricum*. Eine Nachprüfung der vom neuen Arzneibuch für die Darst. und Prüfung des Chininum ferro-citricum erlassenen Vorschriften hat folgendes ergeben. Das Auflösen des Eisenpulvers und Eindampfen der Lsg. kann von Anfang an bei der Temp. des sd. Wasserbades erfolgen. Das Eintragen des gut ausgewaschenen, noch feuchten Chinins hat in der Kälte zu geschehen. Zur Abscheidung des Chinins aus dem Sulfat löst man 6,5 g Chininsulfat in 200 g W. und 5 cem verd.  $H_2SO_4$ , gibt 25 cem  $NH_3$  hinzu, läßt eine Stunde stehen, saugt das Chinin ab und wäscht es mit ca. 500 cem W. aus. An Stelle von 6,5 g Chininsulfat kann man auch 5,75 g Chininhydrochlorid nehmen. Das Eintrocknen der eingedickten Lsg. auf Glasplatten hat bei 40—50° zu geschehen.

Es empfiehlt sich, das lufttrockene Präparat und nicht das zuvor bei 100° getrocknete zur Wertbest. zu verwenden. Die Chininbest. führt man am besten wie folgt aus: Man löst 1,2 g des lufttrockenen Präparates in 5 g W., gibt 60 g Ä. und 10 g  $NH_3$  hinzu, schüttelt 15 Minuten gut durch, überläßt die Fl. einige Zeit sich selbst, zieht die untere wss. Schicht ab, filtriert 50 g der äth. Schicht = 1 g Chininum ferro-citricum ab, verdunstet den Ä. und trocknet den Rückstand, der mindestens 0,081 g betragen soll, eine Stunde bei 100°. — Die Prüfung des Chinins auf Nebenalkaloide kann unterbleiben, wenn man das Chininum ferro-citricum selbst dargestellt hat. Im anderen Falle vermeide man bei der Überführung des Chinins in Chininsulfat peinlich einen Überschuß an S. Am besten neutralisiert man nur  $\frac{1}{10}$  der Chininlsg. möglichst genau mit verd.  $H_2SO_4$  und gibt dann das letzte Zehntel zu der etwa ganz schwach sauren Lsg. hinzu, so daß die Fl. nunmehr ganz schwach alkal. ist. — Zur Best. des Wassergehaltes bei 100° ist ein vorheriges Zerreiben des Präparates unnötig. — Die Best. des Fe-Gehaltes macht keine Schwierigkeiten. (Apoth.-Ztg. 27. 25—27. 10/1. 34—35. 13/1. Bonn.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

C. E. Gillette, *Der Einfluß andauernden Zerreibens auf das Krystallwasser*. Eine Wiederholung von BLEEKERS Verss. (Chem. New 101. 30; C. 1910. I. 1549) ergab, daß beim langen Zerreiben wasserhaltiger Krystalle sowohl durch Verwitterung wie auch durch Reibungswärme Wasserverluste hervorgerufen werden. (Chem. News 104. 313—14. 29/12. [5/12.] 1911. CORNELL Univ.) FRANZ.

Ugo Panichi, *Molybdänit und andere Mineralien von Bivongi und von Pazzano (Provinz Reggio Calabria)*. Im Anschluß an die Unterss. von SPICA (Gazz. chim. ital. 24. 97) berichtet Vf. über das V. von Molybdänit, doch muß bezüglich dieser mineralogisch-krystallographischen Angaben auf das Original verwiesen werden. Ferner finden sich eingehendere Mitteilungen noch u. a. über *Anglesit*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 654—58. 3/12. 1911.) ROTH-Cöthen.

E. Dittler und C. Doelter, *Zur Charakteristik des Bauxits*. Unter der Bezeichnung Bauxit werden zurzeit vielfach alle stark tonerhaltigen Zersetzungsprod. einschließlich des kolloiden Ausgangsprod., des eigentlichen Bauxit zusammengefaßt. Vf. zeigen mittels einer Anfärbemethode, daß unter Bauxit verstanden worden ist: 1. ein kolloides Aluminiumhydrat, das Ausgangsprod. der bauxitischen Umwandlung, 2. ein Gemenge von Diaspor, Hydrargillit, Limonit und Kaolin mit wechselnden Mengen von Tonerdegel. Eine konz. Lsg. von Methylenblau-Säurefuchsin wurde wenige Minuten auf das von Canadabalsam befreite Dünnschliffpräparat einwirken gelassen, dabei färben sich nur die kolloiden Teile an, während bloße Capillarwirkungen der anderen Gemengteile nicht zur Geltung kommen. Amorphes  $Al_2O_3$ -Hydrat und wasserfreies  $Al_2O_3$  färben sich mit sauren oder basischen Farbstoffen nur an, wenn sie gewisse Beimengungen adsorptionsartig enthalten. In besonderem Maße gilt dies für das durch Hydrolyse hergestellte Al-Hydroxydgel, bei dem schon sehr wenig  $SiO_2$ -Hydrosol Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen bewirkt. Eisenhydroxydgel verringert das Anfärbevermögen und bei eisenreichem Material kann die Farbstoffaufnahme nur durch Chromatolyse (Behandlung des durch Methylenblau angefärbten Präparats mit sehr verd. Essigsäure) nachgewiesen werden.  $SiO_2$ -Zusatz zur Tonerde bewirkt also Basophilie. Auch im Kaolin macht die  $SiO_2$  das Mineral für Farbstoffe zugänglich. Obwohl echte Bauxite sehr wenig  $SiO_2$  enthalten, dürfte dieselbe doch für die ausgesprochen basophile Färbbarkeit des in den Gemengen enthaltenen Kolloids in Betracht kommen. Wo in Bauxiten Kaolin auftrat, konnte mit oxyphilen Färbungen (saure Farbstoffe), und zwar im alkoh. Medium — die oxyphilen Eigenschaften des Kaolins kommen in demselben nicht zustande — eine Unterscheidung des fraglichen Kolloids vom Kaolin getroffen werden. Ton verhält sich färberisch wie Kaolin. Hydrargillit und Diaspor, die Tonerdehydrate mit 3 und  $1H_2O$ , sind erst nach dem Glühen durch saure Farbstoffe anfärbbar. Auf diesem Verhalten der verschiedenen Tonerdehydrate gegenüber Farbstoffen beruht die Unterscheidungsmöglichkeit der kolloiden Gemengteile des Bauxits von den fremden Bestandteilen. Die Resultate der Prüfung verschiedener „Bauxite“ sind beigegeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 19—22. 1/1. Wien.) ETZOLD.

W. E. Ford, *Über einige Herderitkrystalle von Auburn, Maine*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 97—100. — C. 1911. II. 1657.) ETZOLD.

E. S. Larsen und W. T. Schaller, *Hinsdalit, ein neues Mineral*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 101—5. — C. 1911. II. 56.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Die Alunit-Beudantitgruppe*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 106 bis 111. — C. 1912. I. 159.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Ferritungstit, ein neues Mineral*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 112—13. — C. 1911. II. 785.) ETZOLD.

B. S. Butler und W. T. Schaller, *Einige Mineralien von Beaver Co., Utah*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 114—19. — C. 1912. I. 517.) ETZOLD.



W. T. Schaller, *Krystallisierter Türkis von Virginia*. Bei Station Lynch, Campbell Co., bilden dünne Lagen von hellblauen Türkiskrystallen das Zement für verschieden große Bruchstücke glasigen Quarzes. Dieser Türkis scheint zwei Spaltbarkeiten zu besitzen, ist spröde, hat Härte ca. 5, D. 2,816 (auf einschlußfreies Material berechnet 2,84), ist klar, durchsichtig, sehr rein, pleochroitisch (farblos zu bläulich), stark doppeltbrechend (0,04). Der Brechungsindex für  $\alpha$  ist 1,61, für  $\gamma$  1,65. Die Winkelwerte stimmen mit denen des Chalkosiderits überein, also triklone Symmetrie,  $\alpha = 92^\circ 58'$ ,  $\beta = 93^\circ 30'$ ,  $\gamma = 107^\circ 41'$ . In sd. HCl wird das Mineral ll., wenn es zuvor bis zur Bräunung schwach geglüht wird. Das W. wird zwischen 200 und 250° abgegeben, wobei grünliche Färbung eintritt. Die Zus. ist unter 1. angegeben, unter 2. stehen die Werte nach Abzug des Unlöslichen, daraus leitet sich die Formel  $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  her, welche nach PENFIELD auch  $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot 6[\text{Al}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_5 \cdot (\text{PO}_4)_4$  geschrieben werden kann (Ztschr. f. Krystallogr. 33. 542; C. 1901. I. 271). Nach MASKELYNE ist die Formel des Chalkosiderits  $\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , da sein Material aber mit Andrewsit, Limonit u. Grüneisenstein verunreinigt war, welche weniger W. enthalten als Chalkosiderit, ist letzterer wahrscheinlich mit  $9\text{H}_2\text{O}$  zu schreiben, so daß sich für Türkis und Chalkosiderit vollkommener Isomorphismus und vollkommen analoge chemische Zus. ergibt.

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	H <sub>2</sub> O	Unl.	Summe
1.	29,84	31,91	0,18	7,87	17,59	12,57	99,96
2.	34,13	36,50	0,21	9,00	20,12	—	99,96.

(Ztschr. f. Krystallogr. 50. 120—25. 16/1.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 35—40. Januar. Washington.)  
ETZOLD.

G. D. Louderback, *Benitoit, seine Paragenesis und Art des Vorkommens*. Der Benitoit, welcher als Schmuckstein in Verwendung gekommen ist, kommt in schmalen Natrolithgängen vor, welche einen in Serpentin liegenden Einschluß eines schieferigen Gesteins durchkreuzen (vgl. LOUDERBACK, Univ. of California Public. 5. 149; C. 1908. II. 345; HLAWATSCH, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 293; C. 1909. I. 56; BAUMHAUER, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 592; C. 1909. II. 1891). — Neptunit bildet in derselben Ablagerung reichliche dünne Prismen. Härte 5—6, D. 3,18—3,19. Zus. nach BLASDALE 1. — Natrolith in Gestalt krummer und unregelmäßiger Aggregate, enthält den Benitoit und Neptunit eingebettet, Zus. 2 (nach BLASDALE). — Amphibol, bläulichgrün, bildet Überzüge auf den drusigen Oberflächen. Ein charakteristischer Typus hatte nach BLASDALE Zus. 3. — Auf mit der Ablagerung in Verbindung stehenden Gängen fand sich auch Albit in kleinen Krystallen.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Glühverl.
1.	53,44	17,18	—	11,23	1,78	0,25	1,82	5,39	9,14	—	—
2.	47,69	—	27,14	—	—	—	—	—	15,74	9,56	—
3.	52,94	—	3,76	13,40	1,44	5,45	11,54	0,43	5,11	1,31 <sup>1)</sup>	3,72.

<sup>1)</sup> Bei 110°.

(Univ. of California Public. 5. Nr. 23. 331; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 184—85. 16/1. Ref. FORD.)  
ETZOLD.

H. Hilton, *Die Energie der Zwillingskrystalle*. WERNADSKI führt die anscheinend größere Stabilität der Zwillingskrystalle, welche größer werden, als mitwachsende einfache, auf größere Oberflächenenergie zurück. Vf. verfolgt diesen Gedanken quantitativ folgendermaßen: Gegeben sei ein einfacher Krystall und ein

aus ihm durch Spiegelung nach Fläche  $f$  (zugleich Zusammensetzungsfläche) entstehender Zwilling. Es seien nun  $k, k_1, k_2 \dots$  die Capillaritätskonstanten der Flächen, und  $\rho = 3V:E$  ( $V =$  Volumen,  $E =$  gesamte Oberflächenenergie) des einfachen Krystalls. Bei normalem Wachstum, d. h. wenn die Oberflächenenergie für die angenommene Kombination und Volumen ein Minimum ist, befindet sich im Innern des Krystalls ein solcher Punkt  $P$ , daß die Abstände der einzelnen Flächen von ihm  $\rho k, \rho k_1, \rho k_2 \dots$  betragen. Um die normale Form des Zwillings zu finden, wird angenommen, daß jeder der beiden Krystallteile zunächst unabhängig wächst, und beide nachher ohne Energieänderung mit der Fläche  $f$  zusammengesetzt werden. Die Capillaritätskonstante von  $f$  ist also  $k/2$ , die Konstanten der anderen Flächen bleiben ungeändert. Im Innern jedes der Krystallteile befindet sich nun ein solcher Punkt, von dem aus die Zentralabstände der einzelnen Flächen gleich  $\frac{\sigma k}{2}, \sigma k_1, \sigma k_2 \dots$  sind, wenn  $\sigma = \frac{3V}{E}$  eines einzelnen Krystalls, aber auch des ganzen Zwillings bedeutet. Bei Gleichheit des Volumens des Zwillings und des einfachen Krystalls hängt also die relative Stabilität davon ab, ob  $\rho$  oder  $\sigma$  größer ist. Schneidet die Zwillingsebene mehr als die Hälfte vom einfachen Krystall ab, so ist bei gleichem Volumen ersterer stabiler als letzterer. Bei Parallelverwachsung ist  $k = 0$ , ein solches Gebilde ist also weniger stabil, als ein volumengleicher einfacher Krystall. (Mineralog. Mag. 15. 245—46; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 202—3. 16/1. Ref. ST. KREUTZ.) ETZOLD.

**D. F. Hewett, Vanadiumerzlagertstätten in Peru.** In Verbindung mit einem Asphaltgang kommen in der Provinz Junin (Quisque) Vanadiumminerale vor, u. zwar wird die Gangmasse gebildet aus einem KW-stoff, Quisquit, Koks und dem Vanadiumsulfid Patronit mit Einschlüssen von Bravoit (HILLEBRAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1019; Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 60; C. 1907. II. 1012; 1909. I. 1723). Der Patronit soll nach den neuen Unterss. die Formel  $V_2S_5 + nS$  besitzen. In der oxydierten Zone werden wasserhaltige Vanadiumoxyde gefunden, von denen zwei neue Mineralspezies zu sein scheinen. Das erste derselben bildet tiefbraunrote bis rote, kugelige Aggregate der Zus. 1, mit rotem Strich, D. 2,30 bis 2,48, Härte 2,5. Das andere ist dunkelbraun gefärbt, hat dunkelbraunen Strich, D. 2,3, Härte 2, schwillt in W. auf und zerfällt u. enthält 72,5 Vanadiumoxyd u. 19,0 Glühverlust. Unter diesen beiden Mineralien kommt ein anderes von grünlich-schwarzer Farbe vor, das in der Hauptsache amorph ist, samtartig aussieht, wenn es aus MM. mikroskopischer Nadelchen besteht, D. 2,52 und Zus. 2 hat. (HILLEBRAND Analytiker.)

	$V_2O_5$	$V_2O_4$	$MoO_3$	$SiO_2$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	$H_2O$
1.	67,60	Sp.	2,82	1,17	3,31 <sup>1)</sup>	—	4,30	20,81
2.	57,33	4,76	3,28	0,57	0,07	19,53	0,70	13,89.

<sup>1)</sup> Inkl.  $Al_2O_3, Fe_3O_3, P_2O_5$ .

(Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1909. 291—316; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 186 bis 187. 16/1. Ref. FORD.) ETZOLD.

**H. W. Turner, Beitrag zur Geologie des Silver Peak Quadrangle, Nevada.**

	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$Na_2O + K_2O$	$H_2O$
1.	36,80	0,66	17,53	1,56	3,27	0,48	1,23	35,00	0,13	1,66
2.	44,8	—	—	31,8	—	—	1,2	—	—	22,2.
		$CO_2$	$P_2O_5$		F		ab O = F		Summe	
1.		0,65	0,07		0,88		0,36		99,56.	

*Vesuvian* in metamorphem Kalkstein nördlich von Clayton Valley hat nach STEIGER Zus. 1, gangförmiger *Chloropal* aus hellfarbigem, felsitischem Gestein südwestlich von Silver Peak Zus. 2. (Bull. Geol. Soc. of Amer. 20. 223—64; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 187. 16/1. Ref. FORD.) ETZOLD.

N. H. Darton und C. E. Siebenthal, *Geologie und Mineralschätze des Laramie-Beckens, Wyoming*. Von dem unter dem Namen *Bentonit* bekannten Ton werden 6 Analysen angegeben, zwei davon lauten wie folgt:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	H <sub>2</sub> O	Summe
59,78	15,10	2,40	4,14	0,73	16,26	98,51
66,5	23,9	3,1	1,0	0,5	5,0	100,0.

(U. S. Geol. Surv. Bull. 364; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 187—88. 16/1. Ref. FORD.) ETZOLD.

F. L. Ransome, *Die Geologie und die Erzlagerstätten von Goldfield, Nevada*. Als *Goldfeldit* wird ein Cu-haltiges Sulfantimonit bezeichnet, in dem ein Teil des Antimons durch As u. Bi und ein Teil des S durch Te vertreten wird. Es findet sich mit Markasit in der Mohawk Mine, sieht dunkelbleigrau aus mit starkem Metallglanz, muscheligen Bruch, Härte 3—3,5 und ist spröde. Nach PALMERS Analyse (1.) wird die Formel  $5\text{Cu}_3\text{S} \cdot (\text{Sb}, \text{Bi}, \text{As})_2 (\text{S}, \text{Te})_2$  vorgeschlagen. — *Famatinit* in derben, rötlichgrauen MM., gewöhnlich vergesellschaftet mit hochwertigen Goldvorkommen, hat nach SCHALLER Zus. 2.

	Cu	S	Te	Sb	As	Bi	Au	Ag	Fe	Gangart	Summe
1.	33,49	21,54	17,00	19,26	0,68	6,91	0,51	0,18	—	2,00	101,57
2.	44,8	30,5	—	11,3	10,2	—	—	—	3,2	—	100,0.

(U. St. Geol. Surv. Prof. PAPER Nr. 66; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 188—89. 16/1. Ref. FORD.) ETZOLD.

A. Rzehak, *Chemische Analyse eines Glases mit Rindenbildung*. Nachdem WEINSCHENK (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 737; C. 1909. I. 398) sich für die Moldavitnatur gewisser bei Kuttenberg gefundener Glaskügelchen ausgesprochen hatte, wies Vf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 452; C. 1909. II. 746) darauf hin, daß die als Beweismittel angezogene Rinde sich an alten Gläsern findet, die lange in der Erde gelegen haben. WEINSCHENK und STEINMETZ suchten neuerdings zu zeigen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 231; C. 1911. I. 1554), daß künstliche Gläser von der Zus. der in Böhmen gefundenen nicht existierten. Hiergegen wendet sich Vf. und weist auf französische Gläser hin mit 32,1, bzw. 27,55 CaO auf 52,4, bzw. 49 SiO<sub>2</sub>, in denen der Wein bereits nach wenigen Tagen verdarbt. Weiter führt er die untenstehende Analyse (1.) eines höchstwahrscheinlich venetianischen Glases mit Zersetzungsrinde an, die tatsächlich recht gut mit der einer Oberkaunitzer Glaskugel (2.) übereinstimmt.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	+ K <sub>2</sub> O (a. d. Diff.)
1.	46,00		6,20	2,60	27,00	3,58		14,62
2.	45,67		7,56	1,10	27,49	2,60		15,58.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 23—26. 1/1. Brünn.)

ETZOLD.

A. Rosati, *Über den Fichtelit von Kolbermoor und Wunsiedel in Bayern*. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 126—32; C. 1911. I. 256; II. 1550.) ETZOLD.

Arnold Scherrer, *Gas und Wasser in Mineralquellen*. Es werden die Veränderungen besprochen, welche sich in den Druckverhältnissen und der Zus. einer

Mineralquelle nach der Erbohrung vielfach zeigen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 82—85. 27/1. Bad Ems.)

LEIMBACH.

## Analytische Chemie.

A. Thiel, *Zur Verwendung des Edisonakkumulators in der Elektroanalyse*. Vf. teilt mit, daß er auch Verss. mit dem EDISONschen Akkumulator angestellt hat, dabei aber die Abscheidung des Ag nicht mit schwefelsauren Lsgg., wie BRUNCK (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1993; C. 1911. II. 1657), sondern mit ammoniakal. und salpetersauren Lsgg. gearbeitet hat, und behält sich vor, seine in dieser Richtung begonnenen Verss. fortzusetzen, ohne die Priorität BRUNCKs anfechten zu wollen. Vf. bestreitet die Ansicht BRUNCKs (l. c.), daß der Zusatz von  $\text{HNO}_3$  eine unerwünschte Komplikation bedeute, während das Gegenteil richtig ist. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 56—59. 12/1. 1912. [4/12. 1911.] Marburg a. L.)

RÜHLE.

C. E. Waters und J. B. Tuttle, *Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschukprodukten*. Vf. haben vergleichende Unterss. verschiedener Modifikationen der HENRIQUESSchen Methode zur Best. des Gesamtschwefels in Kautschukprodd. (Behandeln der Kautschukprobe mit konz.  $\text{HNO}_3$  und Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Gemisch; Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  allein; Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  u. Brom; Behandeln mit  $\text{HNO}_3$ , dann mit Brom u. W. und Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Gemisch), sowie des HÜBENERSchen Verf. (Gummi-Ztg. 24. 213; C. 1910. I. 1390) ausgeführt. Aus ihren Verss. ziehen Vf. die folgenden Schlüsse: Die Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure allein gibt zu niedrige Resultate. Dies wird wahrscheinlich durch einen Verlust an freiem Schwefel veranlaßt, da  $\text{HNO}_3$  allein in der für die Best. gewöhnlich verwendeten Zeit S nicht vollkommen zu Schwefelsäure oxydiert. Die HÜBENERSche Methode kann bei Ggw. mineralischer Füllmittel, besonders bei Ggw. von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{PbO}$  nicht angewendet werden. Beim Fällen einer Lsg. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaCl}_2$  werden übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man direkt fällt, oder vor dem Fällen neutralisiert, oder wenn man den Verdampfungsrückstand mit Soda-Salpetergemisch wie üblich schmilzt. Die VAN'T KRUYSSche Methode dagegen (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 393; C. 1910. II. 417) gibt zu hohe Resultate. Die besten Resultate scheinen erhalten zu werden, wenn man den Kautschuk mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, die mit Brom gesättigt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 734 bis 737. Bureau of Standards.)

ALEXANDER.

Curt Richter, *Berichtigung zur Prüfung von Kali chloricum (Kaliumchlorat) auf Vorhandensein von Schwermetallsalzen nach dem D. A.-B. V.* Die Forderung des Arzneibuches, daß eine 5%ig.  $\text{KClO}_3$ -Lsg. durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser nicht verändert werden darf, ist insofern ungenau, als die Lsg. nach einiger Zeit infolge beginnender Oxydation fein verteilten S abscheidet. — Vf. weist bei dieser Gelegenheit noch auf einen Mangel in den Prüfungsvorschriften für das Glycerin hin. Er empfiehlt, Glycerin, vor allem solches mit starkem, unangenehmem, ranzigem Geruch, im Verhältnis von 1:1 oder 1:2 mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu versetzen und einige Minuten vorsichtig zu erwärmen. Ein hierbei auftretender ranziger Geruch und eine im Verlauf von 3—5 Stdn. sich zeigende Gelbfärbung deutet eine minderwertige Ware an. (Pharmaz. Ztg. 57. 47. Friedenau. Lab. der pharm.-chem. Fabr. Curtosca, Berlin.)

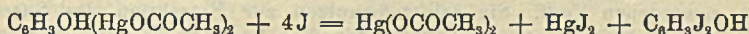
DÜSTERBEHN.

Leitsätze für einheitliche Prüfung von Kalk. (Beschlossen in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Kalkwerke, e. V., am 16. u. 17/2. 1911.) Die

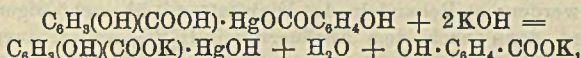
Leitsätze enthalten Begriffserklärungen für die verschiedenen Kalksorten (Luftkalk, schwach und stark hydraulische Kalke), Vorschriften über Lieferung und Eigenschaften und über die Prüfung (Abbindeverhältnisse, Raumbeständigkeit, Mörtelfestigkeit) von Kalk. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 12—18. 15/1.) RÜHLE.

Paul Slawik, *Dimethylglyoxim als ein empfindliches Reagens auf Eisenoxydulsalze*. Wird ein Tropfen einer Eisenoxydulsalzlsg. mit etwas Weinsäure u. 1 cem einer alkoh. Dimethylglyoximlsg. versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt, so tritt sofort intensive Rotfärbung ein. Die Rk. übertrifft an Empfindlichkeit alle bisherigen Eisenoxydulrkk., ist aber an der Luft infolge langsamer Oxydation des Eisenoxyduls weniger beständig, verschwindet, sobald alles Eisen oxydiert ist, kommt aber nach Zugabe eines Reduktionsmittels wieder zum Vorschein. Sie kann zum Nachweis geringer Spuren von Eisenoxydul allein oder neben dem Oxyd nicht verwendet werden, da durch die beim Übersättigen mit  $\text{NH}_3$  eintretende Erwärmung kleine Mengen Eisenoxydul durch O-Aufnahme aus der Luft oxydiert werden. (Chem.-Ztg. 36. 54. 13/1. Bismarckhütte.) JUNG.

Richard Brieger, *Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in Oxyphenylendiquecksilberacetat und Mercurisalicylsäure*. Man kann das Hg im Oxyphenylendiquecksilberacetat jodometrisch im Sinne der Gleichung:



bestimmen, wenn man die Titration in ganz schwach essigsaurer Lsg. vornimmt und der Rk. 24 Stdn. Zeit läßt. — Die Nachprüfung der vom Arzneibuch vorgeschriebenen jodometrischen Best. der Mercurisalicylsäure ergab, daß das käufliche Präparat eine gewisse Menge von *Mercurisalicylatsalicylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\cdot\text{HgOCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , enthält. Löst man das Handelspräparat in Kalilauge, verdünnt die Lsg. mit W., fällt mit Essigsäure, wäscht den Nd. aus und trocknet ihn bei  $100^\circ$ , so erhält man reines Mercurisalicylsäureanhydrid. Am besten führt man die Prüfung des Arzneibuchpräparates in folgender Weise aus. Man löst 0,5 g in 30 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge in der Wärme, verdünnt die Lsg. mit 100 cem W., läßt 30 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zufließen und titriert in Ggw. von o-Nitrophenol als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge zurück. Aus der Differenz zwischen der  $\frac{1}{10}$ -n. HCl und  $\frac{1}{10}$ -n. KOH ergibt sich der Gehalt an Salicylatsalicylsäure, da letztere 2 Mol. KOH verbraucht:



so daß zur Erzielung der sauren Rk. (freie Salicylsäure) nur 1 Mol. HCl erforderlich ist. 1 cem = 0,0138 g Salicylsäure. Subtrahiert man die gefundenen % Salicylsäure von 100 und multipliziert diese Zahl mit 0,5952, so erhält man den %-Gehalt des Präparates an Hg. Dieser berechnete Wert muß mit dem auf folgende Weise gefundenen annähernd übereinstimmen. Man löst 0,3 g der Mercurisalicylsäure in 10 cem n. Kalilauge, gibt 25 cem W. und 5 cem 30%ig. Essigsäure hinzu, schwenkt um und läßt 25 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zufließen. Nach 15 Stdn. wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlg. zurücktitriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,0100 g Hg. (Arch. der Pharm. 250. 62—71. 9/1. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Hanisch, *Ergebnisse der mechanisch-technischen Prüfungen von Portlandzementen im Jahre 1910*. (Vgl. Vf. Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 21. 28; C. 1911. II. 103.) Die Ergebnisse, die sich auf die Best. der Abbindeverhältnisse, des Raum- und spezifischen Gewichtes, der Mahlfeinheit, der Festigkeit und Volum-

beständigkeit beziehen, sind in Tabellen zusammengestellt. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 21. 185—97.) RÜHLE.

**C. Simmonds**, *Bemerkung zur Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohols*. Vf. benutzt das Verf. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 832; C. 1910. I. 1992) zur colorimetrischen Best. des Methylalkohols; bei empfindlichem SCHIFFSchen Reagens (fuchsinschweflicher S.) können noch 0,0003 g Methylalkohol in 5 ccm der zur Ausführung der Rk. verwendeten Lsg. nachgewiesen werden. Die alkoh. Lsg., die geprüft werden soll, wird zunächst nach THORPE und HOLMES (Journ. Chem. Soc. London 85. 1; C. 1904. I. 756) oder einem anderen Verf. gereinigt und dann mit W. oder A. vermischt, bis der Alkoholgehalt 10 Raum-% beträgt. 5 ccm dieser Lsg. werden dann mit 2,5 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (2 : 100) und 0,2 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert u. nach etwa 3 Min. 0,5 ccm Oxalsäurelsg. (9,6 : 100) versetzt. Beim Schütteln wird die Lsg. klar u. farblos. Nach Zusatz von 1 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 5 ccm des SCHIFFSchen Reagenses zugefügt und die violette Färbung, die, wenn nicht nur Spuren zugegen sind, in wenigen Minuten eintritt, mit Vergleichsfärbungen verglichen. (The Analyst 37. 16—18. Jan. 1912. [6/12.\* 1911.] London. Gov.-Lab.) RÜHLE.

**Giovanni Possetto und Giovanni Issoglio**, *Neue und schnelle Methode zur Bestimmung von Saccharin in Nahrungsmitteln*. Vff. beschreiben die in der Literatur bekannt gewordenen Verff. Sie selbst benutzen zur Extraktion des Saccharins einen kleinen Dialysator, der nach ihren Angaben leicht hergestellt werden kann.

1. Milch u. Milchzubereitungen. 50 ccm Milch werden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. gemacht und dialysiert. Das hellgelbe Dialysat wird nach 12—24 Stdn. mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert und zweimal mit Ä. ausgeschüttelt. Die gewaschene Ätherlsg. wird nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade eingedampft. Bei Anwesenheit von Saccharin bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher leicht wie folgt identifiziert werden kann: Schmelzen mit Alkali, Auflösen der Schmelze in W., Ansäuern mit HCl und Versetzen mit p-Amidodimethylanilin und etwas  $\text{FeCl}_3$ . Durch B. von Methylenblau erhellt man eine tiefblaue Lsg. Von Milchzubereitungen werden 30 g mit 20 ccm sehr verd. Sodalsg. vermischt u. dialysiert. — 2. Marmeladen u. Fruchtgelees. 50 g der gut gemischten Probe werden mit Soda alkal. gemacht und dialysiert. Behandeln der Fl. wie bei 1. Der krystallinische Rückstand enthält oft Salicylsäure, welche durch die  $\text{FeCl}_3$ -Rk. mit einer kleinen Probe nachgewiesen wird. Die Trennung derselben von Saccharin kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden: a) Behandeln des Dialysats mit überschüssigem Bromwasser, das Filtrat wird dann nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit Ä. ausgeschüttelt. — b) Versetzen des Dialysats mit Permanganat und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 12 Stdn. in der Kälte stehen lassen. Filtrat durch  $\text{SO}_2$  entfärben und mit Ä. ausschütteln. — 3. Süße Speisen, Zuckergebäck und kandierte Früchte. 30 g werden fein verteilt und mit W. gut gemischt und dialysiert. Enthält die M. zu viel Zucker oder Kohlenhydrate, so muß so lange W. zugefügt werden, bis Dialysation eintritt. — 4. Kakao u. Zubereitungen daraus. 30 g werden mit alkal. W. angerieben und dialysiert. Die gelbe Fl. wird mit Tierkohle entfärbt und dann mit Ä. ausgeschüttelt oder man dialysiert in neutraler Lsg. (Giorn. Farm. Chim. 61. 5—11. Januar 1912. [Dezember 1911.] Turin.) GRIMME.

**F. Schott**, *Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung von Salicylsäure und Kupfer*. Vf. empfiehlt die Rk. von JORISSEN (vgl. SHERMAN u. GROSS, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 492; C. 1911. II. 1487). Zu der auf Salicylsäure zu prüfenden Lsg., in einem Röhrchen befindlich, das bei 5 ccm eine Marke hat, werden 2 ccm einer 10-fach verd. FEHLINGSchen  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. und je 5 Tropfen 2%ig.  $\text{KNO}_3$ -Lsg.

und 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Essigsäure gegeben, zur Marke aufgefüllt u. <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Färbung mit Vergleichslsgg. verglichen. Zum Nachweise von *Kupfer*, wird die zu prüfende Lsg. in einem bei 5 cem eine Marke tragenden Röhrchen versetzt mit 0,3 cem <sup>1</sup>/<sub>2</sub>°/ig. wss.-alkoh. Salicylsäurelsg. und je 5 Tropfen 2°/ig. KNO<sub>3</sub>-Lsg. und 10°/ig. Essigsäure und im übrigen wie bei Salicylsäure verfahren. Hiernach können noch 0,01 mg Cu bestimmt werden; geeignet zur Best. sehr kleiner Mengen Cu in Trinkbranntweinen. Saccharose, Glykose, Milchzucker, Invertzucker und größere Mengen Fe stören die Rkk. nicht, wohl aber freie Mineralsäuren, Weinsäure u. Citronensäure. Die Guajacblausäure ist empfindlicher, aber nicht für Cu charakteristisch. (Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel u. Genußmittel 22. 727—28. 15/12. [1/11.] 1911. Lausanne. Kantonales Lab.) RÜHLE.

Léon Ronnet, *Analyse von verdorbener Milch*. Antwort auf den Angriff von A. KLING (vgl. S. 530.) (Ann. des Falsifications 5. 45—46. Januar. Reims. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Herbert S. Shrewsbury und Arthur W. Knapp, *Bemerkungen zu Shrewsburys und Knapps Verfahren zur Bestimmung von Cocosfett*. Vf. heben nochmals die Brauchbarkeit ihres Verf. (vgl. CRIBB und RICHARDS, *The Analyst* 36. 327, und CRANFIELD, *The Analyst* 36. 445; C. 1911. II. 727 u. 1370), das dem POLENSKEschen nicht nachsteht, hervor. Die Abänderungen, die REVIS und BOLTON (*The Analyst* 36. 333; C. 1911. II. 728) vorschlagen, sind unnötig. (*The Analyst* 37. 3—7. Januar 1912. [1/11.\* 1911.]) RÜHLE.

O. Mezger, H. Jesser und K. Hepp, *Über den Nachweis von Rinder-, bezw. Hammeltalg in Schweineschmalz*. Der Nachweis wurde in zahlreichen selbst hergestellten Schmalzproben, die mit Talg versetzt wurden auf Grund der Polenskezahl u. des mkr. Bildes der Ätherkrystallisation geführt. Der Nachweis auf Grund der chemischen Konstanten versagt vollständig. Die Ätherkrystallisation wird ausgeführt, indem 2 cem des geschmolzenen Fettes in 20 cem (bei schlechter Krystallisation in 10 cem) Ä. warm gelöst werden. Der verschlossene Kolben wird wohl isoliert gegen schnelle Abkühlung ca. 12 Stdn. bei 9—10° stehen gelassen. Unterm Mk. erscheint Talg in spitzen, zu gebogenen, pferdeschweifähnlichen Gebilden vereinigten Nadeln, während Schweineschmalz stets in Büscheln als gerade, tafelförmige an den Enden abgeschrägte Nadeln krystallisiert. Beide Krystallisationen sind nebeneinander in Gemischen leicht zu erkennen. — Ist die Polenskezahl unter 18, so ist eine Verfälschung nicht ausgeschlossen, bei positiven Ausfall der Ätherkrystallisation ist der Beweis der Fälschung erbracht, auch wenn die Polenskezahl normale Werte gibt. Die Arbeit ist durch ausführliche Tabellen und vier mkr. Bilder erläutert. (Pharm. Zentralhalle 53. 99—113. 1/2. 127—32. 8/2. Stuttgart. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

Ferdinand Repiton, *Schnellmethode zur Bestimmung der Säuren im Wein*.  
1. Bestimmung der Gesamtsäure des Weines inklusive Kohlensäure. 5 cem Wein werden mit 5 cem W., welche mit 5 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinslg. und 3 Tropfen alkoh. Fluoresceinslg. zum Sieden erhitzt wurden, gemischt. Die Temp. der Mischung ist dann ca. 50°. Titrieren mit <sup>1</sup>/<sub>200</sub>-n. NaOH oder KOH. Verbrauchte cem Lauge × 0,49 = Gesamtsäure im Liter (berechnet als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Rotwein nimmt mit den Indicatoren bei der Titration eine braungelbe Farbe an, die über Braun in Grün übergeht, so daß man sehr leicht die rote Sättigungsfärbung erkennen kann. — 2. Bestimmung der Gesamtsäure nach dem Ausstreiben der CO<sub>2</sub>. 5 cem Wein werden mit den Indicatoren wie bei 1 versetzt

und die Mischung 1 Minute auf dem Wasserbade erhitzt, um die  $\text{CO}_2$  zu verjagen. Zufügen von 5 ccm ausgekochtem (also  $\text{CO}_2$ -freiem) und wieder erkaltetem W. und Titrieren. Berechnung wie bei 1.  $1-2 = \text{CO}_2$ . — 3. Bestimmung der flüchtigen und fixen Säuren im Wein. Genau wie bei 1. Nach der Titration versetzt man mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dampft auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Mit ausgekochtem W. zu gleichen Teilen verdünnen und die ca. 50° warme Fl. mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH titrieren. Differenz zwischen den verbrauchten cem Lauge und denen, die zur Neutralisation der zugesetzten cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nötig sind,  $\times 0,49 =$  flüchtige SS. (als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) im Liter. Differenz zwischen 1 und 3 = fixe SS. (Moniteur scient. [5] 2. I. 93—94. Febr.) GRIMME.

G. Kappeller, *Entmischung von Zimtpulver hinsichtlich des Sandgehaltes*. Vf. schließt aus, unter den im Kleinhandel vorliegenden Verhältnissen angestellten Verss., daß bei Zimt eine wesentliche u. bei der Beurteilung zu berücksichtigende Anreicherung von Sand in den unteren Schichten durch Entmischung nicht eintritt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 729—30. 15/12. [4/11.] 1911. Magdeburg. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.) RÜHLE.

A. C. Chauvin, *Bestimmung von Gummi in Sirupen mit einer neutralen alkoholischen (95°) Bleiacetatlösung oder mit angesäuertem Alkohol*. Die vom Vf. beschriebene Methode zur Fällung von Gummi aus Sirupen mit neutraler alkoh. (95°) Pb-Acetatlsg. (Moniteur scient. [5] 1. I. 317; C. 1911. I. 1656) liefert sehr gute Resultate, ist aber wegen der vielen zu beobachtenden Kautelen sehr zeitraubend. Vf. hat deshalb versucht, den Gummi durch A. zu fällen, der mit HCl oder Essigsäure angesäuert war. Die Resultate seiner Analysen im Vergleich mit denen nach dem alten Verf. sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Es ergibt sich, daß der Fällung mit HCl-haltigem A. wegen der Exaktheit der Resultate, leichten Filtrierbarkeit der Fällung und schnellen Ausführbarkeit unbedingt der Vorzug gebührt. Bedingung ist jedoch, daß der A. tropfenweise unter beständigem Rühren zugegeben wird. (Ann. des Falsifications 5. 27—30. Januar. Paris. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

J. H. Coste, E. T. Shelbourn und E. R. Andrews, *Die Untersuchung Petroleum enthaltender Gemenge*. Bezugnehmend auf die in England gültigen gesetzlichen Bestst. über derartige Gemenge, nach denen der Entflammungspunkt, im ABELschen App. bestimmt, unter 22,7° (73° F.) liegen soll, empfiehlt Vf., zunächst auf alle Fälle den Entflammungspunkt zu bestimmen und daran die chemische Unters., ob das Prod. ganz oder teilweise aus „Petroleum“ besteht, zu schließen. Unter „Petroleum“ werden hier Erdöl, Rangoonöl, Burmaöl, Erzeugnisse aus Petroleum u. bituminösen Substanzen verstanden. Die „Petroleum“ haltigen Gemenge werden zu Farben, Emaillen, Mitteln zum Entfernen von Farben, Politurmitteln usw. verwendet u. enthalten neben „Petroleum“ A., Ä., Aceton, Terpentinöl,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ . Zur Best., ob ein solches Prod. ganz oder zum Teil aus „Petroleum“ besteht, können dienen die Best. des Brechungsindex,  $K_p$ , D., sowie die sinnfälligen Eigenschaften. Als wertvoll für diesen Zweck hat sich auch die Behandlung mit W. erwiesen, das wasserlösliche Stoffe aufnimmt, daran anschließend Behandlung mit einer Lsg. von Na-Disulfit zur Entfernung von Aceton und Alkoholen, und Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  u. erneute Best. des Entflammungspunktes (vgl. NASH, S. 448). Auch Dampfdest. oder Dest. der Probe für sich kann vorgenommen werden; die weitere Behandlung mit Na-Disulfit und  $\text{CaCl}_2$  hat dann an der Probe oder dem Dest. zu erfolgen. Nach dieser Behandlung sind dann wahrscheinlich nur noch KW-stoffe und ihre Chlorabkömmlinge, Amylalkohol oder -acetat und  $\text{CS}_2$  zugegen.

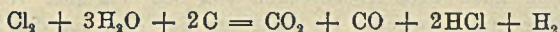


Die KW-stoffe können Terpene, Paraffine, Cycloparaffine u. aromatische KW-stoffe sein. Terpene können nach ARMSTRONGS Verf. (COSTE und NASH, The Analyst 36. 207; C. 1911. II. 168) zugleich mit den genannten Amylverb. entfernt werden. Die Trennung aromatischer KW-stoffe von aliphatischen und deren Chlorabkömmlingen kann durch Nitrieren oder Sulfonieren erfolgen. Die Unters. der besprochenen Gemenge erfordert große Kenntnisse und Erfahrung. (The Analyst 37. 8—12. Januar. 1912. [6/12.\* 1911.]) RÜHLE.

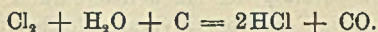
H. Marcelet, *Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Spermaflecken durch das Reagens von Florence*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß durch das genannte Reagens (1,56 g KJ, 2,54 g J, 30 g W.) bei Abwesenheit von Sperma große, braune, tafelförmige oder prismatische Krystalle gebildet werden, sobald eine Spur des Gewebes zugegen ist, während diese Krystalle bei Abwesenheit von Gewebefasern nicht auftreten. Man muß also bei der Unters. von Spermaflecken mit dem genannten Reagens stets auch die durch Maceration des Fleckens gewonnene Fl. prüfen, welche bei Ggw. von Sperma die charakteristischen, von den oben erwähnten, dunkelbraunen Krystallen sich gut unterscheidenden Krystalle liefert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 395—97. Nizza.) DÜSTERBEHN.

### Technische Chemie.

Oskar Nagel, *Zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor*. Die Verss., über die der Vf. berichtet, können chemisch nach der Gleichung:



ausgedrückt werden. Wird die Rk. mit überschüssigem C bei 1000° vorgenommen, so wird die CO<sub>2</sub> reduziert, und das Endresultat entspricht der Umsetzung:



Der Vf. verwendet einen vertikalen Schacht als Gasgenerator und Koks als Brennmaterial und Reaktionskohlenstoff. Der Generator ist rostlos und mit einem Wasserverschluß versehen; der glühende Koks ruht auf der Asche und Schlacke von bereits verbranntem Koks. Das Brennmaterial wird mit einem ROOTSchen Gebläse heißgeblasen, worauf das Gebläse abgestellt u. die Chlor-Dampfmischung eingelassen wird. Um eine gründliche Mischung zu erhalten, wird ein Dampfstrahlgebläse verwendet. Das entweichende CO ist ziemlich rein. (Chem.-Ztg. 36. 54. 13/1. New-York.) JUNG.

A. Berge, *Pinkglasuren*. Vf. studierte im Anschluß an seine Unterss. über das „Chromrot“ (Sprechsaal 44. 581; C. 1911. II. 1559) die Herst. von sogenanntem „Pinkrot“ und seine Verwendung zu den (roten) „Pinkglasuren“. Die Verss. besitzen nur technisches Interesse. Interessenten müssen daher auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 45. 1—2. 4/1. 17—18. 11/1. 37—38. 18/1. Bunzlau. Lab. und Werkstätten der K. keram. Fachschule.) GROSCHUFF.

Eugen Steinweg, *Die Konstitution des vierbasischen Kalkphosphats und seine Reduzierbarkeit durch kohlenstoffhaltiges und reines Eisen*. SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zerlegen das in den Thomasschlacken enthaltene 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu geringer basischem Phosphat, das durch Kohle reduziert wird. Bei Anwesenheit von Eisen wird hierbei P vom Eisen aufgenommen. Reines synthetisches Kalkphosphat 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schm. bei ca. 1850°. Durch Calciumfluorid, welches Vf. als Flußmittel zusetzt, wurde der

*Spinelliegel* zerstört. Vf. benutzte deshalb einen *Gebläscoven* (Beschreibung s. im Original) mit einem aus *Thomasschlacke* gebildeten *Futter*, welches durch eine Wasserkühlung vor dem Schmelzen bewahrt wurde. Bei Ggw. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  unter gleichzeitiger B. von Ferrit in geringer basische, reduzierbare Phosphate zerlegt. Bei Ausschluß von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird das  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  in Thomasschlacken durch C-haltiges Fe nicht reduziert. Die Rückphosphorungserscheinungen beruhen daher nicht auf der Einw. von C-haltigem Fe, sondern von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Metallurgie 9. 28—40. 8/1. Berlin. Eisenhüttenm. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

M. Philipps, *Über Untersuchungen an Wärmöfen*. Vf. weist auf den Nutzen einer chemischen Kontrolle der *Eisenhüttenöfen* hin. (Stahl u. Eisen 32. 13—15. 4/1. Düsseldorf.) GROSCHUFF.

Siegfried Hilpert und Walter Mathesius, *Über die magnetischen Eigenschaften von Mangan- und Nickelstählen*. (Zugleich II. Mitteilung über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstählen.) (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 750; C. 1911. II. 1071.) Die Unters. erstreckt sich auf die magnetischen Eigenschaften und ihre Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung bei folgenden Legierungen: 1. Nickelstahl mit 12% Ni, 2. Manganstahl mit 5—10 und 20% Mn, 3. Mangan-kohlenstoffstahl mit 10% Mn und 1 u. 2% C. Sämtliche Stähle zeigten ein Maximum der Magnetisierbarkeit, wenn sie von einer zwischen 450 und 500° liegenden Temp. abgeschreckt wurden. Die Anwesenheit von C verursachte in den 10% Mn erhaltenen Stählen nach dem Abschrecken von 900° ein fast vollständiges Verschwinden der Magnetisierbarkeit. Im einzelnen ließ sich aus den Abschreckungsverss. bei verschiedenen Temp. zeigen, daß die Stähle bei hohen Temp. mehrere magnetisch verschiedene Bestandteile enthalten. Bei Nickelstahl fallen die Maxima der Coerzitivkraft und die Minima der Magnetisierbarkeit zusammen; bei 10%ig. Manganstählen dagegen steigt die Coerzitivkraft gleichzeitig mit der Magnetisierbarkeit. Bei einem Gehalt von 20% Mangan sind die magnetischen Eigenschaften des Eisens verschwunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 54—64. 15/1. 1912; Stahl u. Eisen 32. 96—104. 18/1. 1912. [1/12. 1911.] Anorganisches und Eisenhüttesches Laboratorium d. Techn. Hochschule. Berlin.) SACKUR.

Hans Strecker, *Aus der Praxis der Kolloidchemie. Ein neues Druckverfahren: Stigmatypie*. Bei der heute üblichen Fabrikation von Heliogravüreplatten wird auf die Metallplatte ein Asphaltkorn aufgestaubt und angeschmolzen, u. dann erst wird die schon belichtete Chromatgelatineschicht aufgequetscht. Die Kornstruktur der Platte ist ebenso wie ein Raster zur Erzeugung von Halbtönen notwendig. Der Vf. ersetzt dieses komplizierte Verf. durch das folgende einfachere: Als lichtempfindliche Schicht wird eine mit Chromat versetzte Emulsion einer Leimlsg. mit Gummi arabicum benutzt, die beim Trocknen zu einer gleichmäßigen Kornstruktur erstarrt und als lichtempfindliche Schicht unmittelbar auf die Platte aufgetragen wird. Das Verf. wird als „Stigmatypie“ bezeichnet und seine vorzügliche Brauchbarkeit durch einige der Abhandlung beigelegten Photographieen erwiesen.

Bisher geschieht das Ätzen der Kupferplatte durch sukzessives Eintauchen in verschiedene konz. Ferrichloridlsg. Der Vf. ersetzt dieses Verf. durch anodische Behandlung der Platte in beliebigen Salzlsg. Auf diese Weise gelingt es, das teure und weiche Kupfer durch das billige Zink oder durch hartes Messing oder Stahl zu ersetzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 18—22. 1/1. 1912. [15/11. 1911.] München.) SACKUR.

**Alois Berninger**, *Prüfung eines Transformatoröles*. (Vgl. Vf., Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 21. 21; C. 1911. II. 107.) Nach HOFMANN war das verwendete Öl ein mit Rüböl vermengtes Mineralöl, der Säuregehalt entsprach 0,016% SO<sub>2</sub>. Die Viscosität (mit dem ENGLERSchen Viscosimeter bestimmt) betrug nach Vf. bei 14° 21,92, bei 50° 3,37 ENGLERSche Grade. Der Flammpunkt (im offenen Tiegel mit Fadenkorrektur bestimmt) betrug 192°, der Zündpunkt 221°, Temperaturanstieg 5° in der Minute. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit wurde mittels eines an Hand einer Abbildung beschriebenen App. bei Temp. zwischen 20 und 100° bestimmt; die Funkenstrecke betrug 5 mm. Die Spannung lieferte ein Hochspannungstransformator für 100 000 Volt u. eine Leistung von 8 KW. Die Verss. wurden so vorgenommen, daß das Öl vorher während 10 Min. auf 110° erhitzt wurde. Das zweimal gekochte Öl hatte nach den Durchschlagverss. (etwa 150 Durchschläge) nach HOFMANN seine physikalischen Eigenschaften kaum verändert. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 21. 211—17.) RÜHLE.

**F. Volger**, *Über rostverhütende Anstrichfarben insbesondere für Gaswerksbetriebe*. Vf. bespricht die Vorteile der Firnisfarben und der Teerlackfarben. Für erstmalige Anstriche empfiehlt er nur die letzteren u. lobt ihre Verwendbarkeit für zahlreiche Zwecke. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 18—19. 6/1. Groß-Lichterfelde.) LEIMBACH.

**André Dubosc**, *Der Kautschuk. Wildkautschuk, Plantagenkautschuk, Kautschukharze, Kautschukregenerate. Synthetischer Kautschuk*. Zusammenfassende Besprechung wissenschaftlicher und technischer Fragen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 421—29. 31/12. 1911; 15. 11—19. 14/1. 1912.) ALEXANDER.

**N. L. Hansen**, *Über die Feuchtigkeitsverhältnisse des Schießwollpulvers*. Die Variationen des Feuchtigkeitsgehaltes bei den unvermeidlichen Manipulationen mit dem Pulver sollen in verschiedenen Jahreszeiten so klein wie möglich sein; die anzustrebende Feuchtigkeitsmenge ist die im Laufe eines Jahres durch tägliche Wasserbest. erhaltene Mittelzahl. Es handelt sich um die Oberflächenfeuchtigkeit, d. h. den Teil der flüchtigen Bestandteile des Schießmittels, der beim Trocknen des nicht zerkleinerten Pulvers in 3 Stdn. bei 80° verloren geht; der auf anderem Weg zu bestimmende Rest der flüchtigen Bestandteile ist Gelatinierungsmittel. — Die Verss. ergaben, daß durch 3-stdg. Trocknen bei 80° die Feuchtigkeit bis zu einer Tiefe von 0,4 mm aus dem Pulver entfernt wird, so daß sich Pulver von größerer Dicke als 0,8 mm anders verhalten als solche von geringerer Dicke. Pulver von 0,8 mm Dicke und darunter haben in Dänemark eine Jahresmittel-feuchtigkeit von ca. 2,10% des Pulvergewichtes; bei Pulvern von größerer Dicke soll der Feuchtigkeitsgehalt in dem durch die Formel:  $y = \frac{2}{\sqrt{x}}$  bestimmten Verhältnis zur Pulverdicke stehen. — Abweichend verhält sich Blättchenpulver, das durch wiederholtes Auswalzen eine besonders dichte Oberfläche erhalten hat, und progressives Pulver, das einer besonderen Oberflächenbehandlung unterzogen wurde. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 461—64. 15/12. 1911. Frederiks-vaerk, Pulverfabrik.) HÖHN.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 243743 vom 22/11. 1910. [19/2. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reduktion von Küpenfarbstoffen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Über-

führung von Küpenfarbstoffen in ihre Leukoform in alkal. Lsg. durch Indulinscharlach und verwandte Farbstoffe wesentlich begünstigt wird. Es genügt schon eine ganz geringe Menge des Farbstoffs, um eine wesentliche Beschleunigung des Reduktionsvorganges hervorzurufen, u. die Wrkg. tritt ganz besonders vorteilhaft in Erscheinung bei Verwendung solcher Reduktionsmittel, die, wie z. B. Zinkstaub, sonst langsam einwirken. Ferner erfolgt die Reduktion des Indigos durch Gärung mit Hilfe des Indulinscharlachs usw. in der Kälte schon nach einigen Tagen, während sie sonst wochenlang dauert.

Kl. 12e. Nr. 243787 vom 17/2. 1910. [22/2. 1912].

Ernst Asbrand, Hannover-Linden, *Vorrichtung zum Reinigen von Industriegasen mittels Schleuder- und Stoßwirkung*. Sie besteht im wesentlichen darin, daß der Zentrifugalventilator in der Weise mit einem ihn umgebenden u. in entgegengesetzter Richtung umlaufenden, beiderseitig offenen Prellschaufelkranz vereinigt ist, daß das aus dem Ventilator ausströmende Gas in möglichst senkrechter Richtung auf die (z. B. durch Eintauchen in W.) ständig feucht erhaltenen Prellschaufeln auftrifft.

Kl. 12m. Nr. 243736 vom 7/3. 1911. [20/2. 1912].

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung, Isolierung und Anreicherung von Radium und anderen radioaktiven Stoffen*. Es wurde festgestellt, daß Radiumsalze, Radiobleisalze, Poloniumsalze, Uran-X-Salze, wenn man ihre Lsgg. eine Zeitlang mit anorganischen Kolloiden, wie z. B. kolloidale Kieselsäure, kolloidales Arsentsulfid, kolloidales Mangansuperoxyd oder organischen Kolloiden, wie z. B. Acetylcellulose, behandelt, von diesen Kolloiden größtenteils adsorbiert werden. Entfernt man nach der Behandlung die Kolloide wieder aus den Lsgg., was je nach der Art ihrer Verteilung durch einfaches Herausnehmen (Acetylcellulosefäden) oder durch Zentrifugieren (Arsentsulfid, Kieselsäure), Filtrieren oder Abpressen geschehen kann, so findet man die Lsgg. an radioaktiver Substanz verarmt; denn diese befindet sich größtenteils auf dem Kolloid. Wählt man als adsorbierende Kolloide solche aus, die sich vermöge ihrer chemischen Natur in irgendeiner Weise restlos verflüchtigen lassen (z. B. die Kieselsäure als Fluorid, das Arsen als Trichlorid, Nickel und Eisen als Carbonylverb., Aluminium als Chlorid), so erhält man als Rückstand der Kolloidverflüchtigung die betreffende radioaktive Substanz in hoher Konzentration. Die organischen Kolloide, wie z. B. Acetylcellulose oder Gelatine, lassen sich in einfacher Weise durch Veraschung entfernen.

Kl. 12o. Nr. 243692 vom 8/5. 1910. [19/2. 1912].

Lambert Weitz, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von festem, chlorfreiem Camphen aus Pinenchlorhydrat*, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses mit Zinkoxyd in Ggw. von Alkalihydroxyden erhitzt. Mit derartigen Gemischen vollzieht sich die Umsetzung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temp. in sehr glatter Weise.

Kl. 12o. Nr. 243721 vom 7/7. 1910. [19/2. 1912].

Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co., Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von organischen Nitrokörpern, Halogenverbindungen und Säureestern*, dadurch gekennzeichnet, daß als Kühlmittel der Reaktionsgemische die gegen Mischsäure, Nitrokörper, Halogenverb. und Säureester indifferenten gechlorten KW-stoffe verwendet werden, z. B. Penta- und Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlf. Die Verwendung dieser Körper als Kühlf. bietet, außer der völligen Gefahrllosigkeit bei Schadhafwerden der Kühltangente, den Vorteil, daß ein Un-

dichtwerden der Kühlschlange sich sofort durch den charakteristischen Geruch der verwendeten Kühlfl. bemerkbar macht.

**Kl. 12o. Nr. 243746** vom 2/10. 1910. [19/2. 1912].

**Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure*. In den Patentschriften 194 038, 204 787 und 239 312 (C. 1911. II. 1394) ist das Verf. so beschrieben, daß man mit einer Stromdichte von etwa 25—250 Ampère pro Quadratmeter Kathodenfläche elektrolysiert. Es hat sich gezeigt, daß man weit über die angegebene höchste Stromdichte von 250 Ampère pro Quadratmeter hinausgehen kann, ohne daß, wie zu befürchten war, *Glykolsäure* weiter, etwa bis zur Essigsäure, reduziert wurde, oder daß *Oxalsäure*, bezw. *Glykolsäure* so stark an der Stromleitung teilnehmen, daß sie an die Anode wanderten und dort zerstört werden. Daß bei Anwendung größerer Stromdichte eine raschere Umsetzung erzielt wird, ist ein weiterer Vorteil dieses Verf. Man kann Stromdichten von 500 Ampère und darüber verwenden, ohne die Ausbeute an *Glykolsäure* zu beeinträchtigen. Zur vollkommenen Ausnutzung dieses Fortschritts gelangt man, wenn man Kathoden verwendet, die etwa nach Art der Akkumulatorenplatten eine sehr große Oberfläche aufweisen.

**Kl. 12o. Nr. 243788** vom 20/7. 1909. [22/2. 1912].

**Fritz Ullmann**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-carbonsäuren*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die bisher nur schwer zugänglichen *Anthrachinoncarbonsäuren* sehr leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten werden können, wenn man Aminoanthrachinon diazotiert, die Diazoniumverb. mittels Kaliumkupfercyanid in die Nitrile umwandelt und diese mit Schwefelsäure verseift. Das aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon dargestellte *Anthrachinon- $\alpha$ -nitril* ist fast farblos u. schm. bei 232°; es liefert mit Schwefelsäure *Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure*, F. 293°. Ersetzt man  $\alpha$ -Aminoanthrachinon durch die isomere  $\beta$ -Verb., so entsteht die bei 290—292° schm.  *$\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure*. Benutzt man als Ausgangsmaterial *1,4-Aminochloranthrachinon*, so entsteht die bei 228° schm. *1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure*. Sie bildet schwach graue Nadeln, swl. in Toluol, ll. in Eg. und A. in der Siedehitze.

**Kl. 12o. Nr. 243797** vom 23/2. 1911. [22/2. 1912].

**Heinrich Sulzer-Rieter**, Aadorf, Schweiz, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak und Ameisensäure durch Zersetzung von Alkali- oder Erdalkalicyaniden*, bezw. der cyanhaltigen Schmelze aus Calciumcyanamid aus Alkalien oder deren Carbonaten oder Chloriden und Kohle durch Erhitzen mit W. unter Druck auf 130—200°, dadurch gekennzeichnet, daß die Rk. in einem Druckgefäß unter Aus-schluß einer Berührung der Reaktionsmasse mit Metallen durchgeföhrt wird. Am geeignetsten wird ein eiserner, innen emaillierter Autoklav verwendet, doch können auch mit gleichem Erfolge Einsätze aus Glas oder Porzellan usw. in eisernen oder kupfernen Autoklaven zur Anwendung kommen.

**Kl. 12q. Nr. 243648** vom 14/8. 1910. [17/2. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von diazotierten Derivaten aus Nitroaminoarylar-sinsäuren*. *2-Nitro-1-aminobenzol-4-arsinsäure* läßt sich in normaler Weise diazotieren. Behandelt man die so erhaltene Diazolsg. mit mineralsäurebindenden Mitteln, so entsteht ein neuer Körper, der sich als wertvoller Ausgangsstoff für die Gewinnung therapeutisch wirksamer Verb. erwiesen hat. In ihm liegt die durch Austausch der Nitrogruppe

gegen Hydroxyl entstehende *4-Diazo-3-oxybenzol-1-arsinsäure* vor, die nicht mit R-Salz kuppelt, sich aber sodaalkal. mit Resorcin zu einer tiefroten, mit 1,8,4-Amino-oxy-naphthalinsulfosäure zu einer blauen Lsg. umsetzt. Es kann die Nitroaminophenylarsinsäure durch homologe und analoge Derivate, welche die Nitrogruppe ebenfalls in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten, ersetzt werden.

**Kl. 12q. Nr. 243649** vom 30/8. 1910. [17/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Alkyläthern der  $\alpha$ -Oxyanthrachinone*. Es wurde gefunden, daß sich die Salze der  $\alpha$ -Oxyanthrachinone durch Erhitzen mit Arylsulfosäurealkylestern, z. B. *p*-Toluolsulfosäuremethylester, unter Ausschluß von Wasser, sowie gegebenenfalls unter Zusatz von säurebindenden Mitteln glatt in die Alkyläther der betreffenden  $\alpha$ -Oxyanthrachinone überführen lassen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *1-Oxyanthrachinonmonomethyläther* aus dem Natriumsalz des *1-Oxyanthrachinon* und *p*-Toluolsulfosäuremethylesters.

**Kl. 12q. Nr. 243693** vom 29/12. 1910. [19/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-2-aminobenzol-1-arsinsäure*. Während die in der *p*-Stellung substituierten Derivate des Anilins im allgemeinen nicht oder nur mit ganz schlechter Ausbeute in Arsensäuren übergeführt werden können, gibt *p*-Nitranilin beim Erhitzen mit *Arsensäure* die *5-Nitro-2-aminobenzol-1-arsinsäure* in verhältnismäßig guter Ausbeute. Die neue Verbindung ist als Ausgangsstoff für die Darstellung bisher unzugänglicher aromatischer Arsenderivate von Bedeutung. Sie krystallisiert aus h. W. in gelben Nadelchen; F. 235—236° (unter Zersetzung); in k. W. swl., ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak und Natriumacetat; in h. A. l.; in verd. SS. in der Kälte wl. Mit Natriumnitrit liefert die mineralisaure Suspension eine ll., kaum gefärbte Diazoverb., die mit den verschiedenen Azofarbstoffkomponenten leicht kuppelt.

**Kl. 18b. Nr. 243632** vom 12/6. 1909. [17/2. 1912].

Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Überzuges von Tonerdesilicat oder einem Gemisch von Tonerdesilicat mit Tonerde oder auch von reiner Tonerde, wobei dieser Überzug andere Körper, wie Eisen, Mangan usw. oder deren Verbindungen, in geringen Mengen enthalten kann, im Innern des Schmelzraumes von Schmelzöfen zum Zwecke der Erhöhung der Haltbarkeit und sonstigen Verbesserung der Zustellung von Schmelzöfen*. Es werden einem sauerstoffhaltigen Metallbade Aluminium oder dessen Legierungen in genügenden Mengen zugesetzt. Bei der hierbei vor sich gehenden Desoxydation des Bades bilden sich Tonerde oder Tonerdesilicat, welche sich an den mit dem Bad in Berührung kommenden Wänden festsetzen und letztere vor der schädigenden Einw. des Einsatzes schützen. Als geeignet haben sich z. B. Silicium-Aluminium-Legierungen und Silicium-Aluminium-Mangan-Legierungen erwiesen.

**Kl. 21c. Nr. 243807** vom 12/4. 1910. [22/2. 1912].

Heinrich Körber und Anton Diltsch, Linz, *Verfahren zur Herstellung einer Masse, insbesondere für elektrische Isolierzwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß metallisches Aluminium oder Magnesium in Pulverform mit einer wss. Lsg. eines Silicates vermischt, das Gemisch sodann gebrannt und gegebenenfalls in geeignete Formen gepreßt wird. Hierbei wird das Aluminium in Aluminiumsilicat, Aluminiumsilicid und andere Verb. umgewandelt, welche letztere dem erhaltenen Prod. eine hohe Isolationsfähigkeit und Feuerbeständigkeit geben. Die gebrannte M. wird

sodann gegebenenfalls pulverisiert und unter Verwendung eines geeigneten Bindemittels in geeignete Formen gepreßt.

**Kl. 21r. Nr. 243600** vom 21/3. 1911. [17/2. 1912].

**Wolfram-Lampen-Aktien-Gesellschaft**, Augsburg, und **W. C. Heraeus**, G. m. b. H., Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung von Fadenträgern für Metallfäden und von ähnlichen Zwecken dienenden Körpern*. Es wird ein Metalldraht an seinem zur Halterung der Glühfäden bestimmten Ende mit Quarzglas in Röhrenform umkleidet und darauf das Halterende zweckentsprechend gestaltet.

**Kl. 22a. Nr. 243685** vom 21/4. 1910. [19/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die sich von Diaminodiphenylharnstoff ableiten*. Es wurde gefunden, daß sich die p-Aminobenzolazo-1,8-aminonaphtholsulfosäuren, die sich z. B. durch Kuppeln von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren in saurer Lsg. und Reduktion oder aus diazotierten Acidyl-p-diaminen durch Vereinigen mit den genannten SS. und nachheriges Verseifen erhalten lassen, mittels Phosgen bei Ggw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen in normale Harnstoffderivate übergeführt werden können. Diese Farbstoffe besitzen die Fähigkeit, Baumwolle direkt in braunen Tönen anzufärben, und die wertvolle Eigenschaft, beim Entwickeln auf der Faser mit Nitrodiazobenzol in waschechte, gut ätzbare und sehr lichtechte, grüne Farbstoffe überzugehen. Die gleichen Eigenschaften besitzen auch die gemischten Farbstoffe, die durch Behandeln von 1 Mol. einer der oben erwähnten Aminobenzolazo-1,8-aminonaphtholsulfosäuren und 1 Mol. einer anderen p-Aminobenzolazoarylsulfo- oder -carbonsäure mittels Phosgen erhalten werden.

**Kl. 22b. Nr. 243749** vom 25/2. 1911. [19/2. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Triarylmethanreihe*. Es wurde gefunden, daß Polyaldehyde der Benzol- oder Diphenylreihe durch Kondensation mit aromatischen Oxycarbonsäuren Leukokörper bilden, welche durch Oxydation in wertvolle nachchromierbare Farbstoffe übergehen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Tetrachlorterephthalaldehyd*, F. 195°, u. von *3,3'-Dialdehydo-4,4'-dichlordiphenyl*, F. 204°, mit *o-Kresotinsäure*. — Ferner sind noch die Prodd. angeführt aus: *2,5-Dichlorterephthalaldehyd*, F. 158°; *4,6-Dichlorisophthalaldehyd*, F. 163°; *Tetrachlorisophthalaldehyd*, F. 195°; *3,3'-Dialdehydo-4,4'-dibromdiphenyl*, F. 192°. Diese Aldehyde geben mit p-Nitrophenylhydrazin in Essigsäure gelbe oder orangefarbene Abscheidungen. — *3,3'-Dialdehydodiphenyl-4,4'-disulfosäure* gibt in wss. Lsg. mit salzsaurem Phenylhydrazin einen gelblichen Nd.

**Kl. 22b. Nr. 243750** vom 20/1. 1911. [22/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237236 vom 8/6. 1910; frühere Zus.-Patt. 237237 und 237546; C. 1911. II. 736.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß die aus 1-Halogen-, bezw. 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäuren und Arylmercaptanen u. deren Derivaten erhältlichlichen Arylthio-1-anthrachinoncarbonsäuren oder deren Derivate, wie Säurechloride u. dgl., bei der Behandlung mit Kondensationsmitteln, wie z. B. konz. Schwefelsäure, Aluminiumchlorid usw., in Küpenfarbstoffe übergeführt werden können. Diese enthalten an Stelle der NH-Gruppen der Farbstoffe des Hauptpatents ein, bezw. mehrere Schwefelatome. Im Falle der Verwendung der

Säurehalogenide erfolgt der Ringschluß ebenso wie bei den Halogeniden der Arylaminoanthrachinoncarbonsäure im allgemeinen schon durch bloßes Erhitzen der Körper für sich, zweckmäßig in einem indifferenten Lösungsmittel. Die erhaltenen Produkte sind wertvolle Farbstoffe; sie liefern intensiv gefärbte Küpen, aus welchen Baumwolle in lebhaften Tönen angefärbt wird. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften aus. — *p-Tolylthio-1-anthrachinon-2-carbonsäure*, aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* u. *p-Thiokresol*, ist ein orangefarbenes Pulver; Lsg. in Alkalien oder Alkalicarbonaten gelbrot, in konz. Schwefelsäure schmutziggrün, rasch nach Braunrot umschlagend. Das daraus mit Phosphor-pentachlorid dargestellte *Thioxanthonderivat* bildet dunkelrote Nadelchen; l. in hochsiedenden organischen Mitteln mit bräunlicher, in konz. Schwefelsäure mit intensiv carminroter Farbe; mit alkal. Hydrosulfitlsg. liefert der Farbstoff eine violette Küpe, aus der Baumwolle in orangefarbenen Tönen angefärbt wird. — *p-Chlorphenylthio-1-anthrachinon-2-carbonsäure* ist gelb gefärbt, l. in Alkalien mit gelbroter, in kalter konz. Schwefelsäure mit schmutzig grünblauer, rasch nach Gelbrot umschlagender Farbe. Der entsprechende Farbstoff ist ein orangegelbes Pulver, das aus seiner violetten Hydrosulfitküpe Baumwolle in rotstichiggelben Tönen anfärbt. — *β-Thionaphthol-1-anthrachinon-2-carbonsäure* stellt ein orangerotes Pulver dar, l. in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit intensiv grünblauer Farbe; sie gibt mit Phosphor-pentachlorid einen orangebraunen Farbstoff; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot; färbt aus der blauen Hydrosulfitküpe Baumwolle orangerot. — Die aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* und *β-Mercaptoanthrachinon* dargestellte *β-Thioanthrachinonyl-1-anthrachinon-2-carbonsäure* ist ein orangefarbenes Pulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure carminrot. Der entsprechende Farbstoff ist ein bräunlichgelbes Pulver, l. in konz. Schwefelsäure bräunlich; färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe goldgelb.

Kl. 40 a. Nr. 243 296 vom 13/7. 1910. [14/2. 1912].

Alexander Mc Kechnie, Birmingham, und Fredric George Beasley, Smethwick, *Verfahren zum Abscheiden von Eisen aus Erzen, Erzerückständen, Legierungen u. dgl. unter Verwendung von Säure, Hitze und Luft unter hohem Druck*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Erz mit weniger S., als dem Gesamtgehalt des Erzes usw. an Metallen entspricht, in einem Druckgefäß unter gleichzeitiger Einw. von Hitze und Luft von hohem Druck behandelt. Hierbei greift die S. in erster Linie das in der Regel als Schwefeleisen vorhandene Eisen unter primärer B. von Eisenoxydulsalz an. Bei der weiteren Einw. von Luft unter hohem Druck bei erhöhter Temp. wird sekundär ein Eisenoxydsalz gebildet, dessen S. lösend auf die anderen Metalle, Kupfer, Blei, Zink usw., unter B. von l. Salzen einwirkt, wobei wiederum das Eisen in Gestalt von Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat ausgefällt wird. In der Praxis hat man günstige Resultate erzielt, wenn man bei einer Temp. von etwa 160—170° und einem Druck von 6—7 Atm. arbeitet. — Man kann zur Erzielung einer fraktionierten Trennung der Metalle nur so viel S., bezw. Eisenoxydulsalzlsg. auf die Erze einwirken lassen, daß nur ein Teil der neben Eisen im Erze enthaltenen Metalle aufgelöst wird.

Kl. 40 b. Nr. 243 663 vom 22/7. 1911. [17/2. 1912].

W. Borchers, Aachen, und Otto Barth, Oker a. Harz, *Verfahren zur Verbesserung des Kupfers durch Legieren desselben mit Kobalt und Zinn in solchen Mengen, daß Legierungen innerhalb der Grenzen 80% Kupfer, 8% Kobalt, 12% Zinn und 95% Kupfer, 2% Kobalt, 3% Zinn entstehen*.