

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 12.

20. März.

Apparate.

O. Ohmann, *Chemische Versuche mit einer neuen Form von Probierrgläsern*. Um bei Demonstrationsverss. etc., bei denen in einem Reagensglase ein Stoff erhitzt u. mittels durchbohrten Stopfens nebst Ableitungsrohr ein bei der Rk. sich entwickelndes Gas fortgeleitet wird, die Mühe des Abpassens von Stopfen, Glasrohr usw. zu ersparen, hat Vf. von SCHOTT & Gen. in Jena schwerschmelzbare Probierrgläser herstellen lassen, bei denen die Mündung in ein engeres Rohr ausgezogen ist, und zwar nicht in regelrechte Verjüngung, sondern in der Form, die entsteht, wenn ein Glasrohr inkorrekt zur Spitze ausgezogen wird. Die Abweichung von der regelrechten Verjüngung hat den Zweck, daß Kondensationsprodd. ungehindert abfließen können, oder andererseits, daß bei einer Drehung von 180° um die Längsachse, so daß die Verjüngung auf der Oberseite liegt, infolge der nun durch die Krümmung der Verjüngung vorhandenen Hemmung Kondensationsprodd. behufs Demonstration zurückgehalten werden. — Vf. beschreibt einige Demonstrationsverss., für die sich das neue Probierrglas besonders eignet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 348—51. Berlin.) BUSCH.

F. W. Rixon, *Einfache Filtriervorrichtung für größere Flüssigkeitsmengen*. Hierfür bewährt sich gut eine umgekehrte Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork und zwei verschieden langen Glasröhren, die in den Filtriertrichter hineinragen. Der Längenunterschied des unteren Endes der beiden Glasröhren ist hinsichtlich der Filtrationswirkung ausschlaggebend. Die Vorrichtung eignet sich auch gut zum Abdampfen größerer Flüssigkeitsmengen. (Chem.-Ztg. 35. 1397.) BUSCH.

Philipp Blackman, *Ein auf beliebige Höhe einstellbarer Brenner*. Die Gasaustrittsdüse befindet sich statt am Fuße des Brenners im Ausströmrohr; dem Fuß selbst fehlt die Düse; er besitzt sonst wie alle Brenner ein Schraubengewinde an der Innenseite, um das Ausströmrohr einzuschrauben oder um ein Zwischenstück einsetzen zu können. Das Ausströmrohr ist ca. einen Zoll länger als das der gewöhnlichen Brenner; es trägt an seinem einen Ende außen ein Schraubengewinde, mit dem es in den Brennerfuß oder in ein Verlängerungsstück eingeschaltet wird. In der Nähe dieser Stelle ist im Innern die Austrittsdüse für das Gas fest angebracht, dicht dabei liegt auch die Luftzuführungsöffnung. Am anderen, oberen Ende hat das Brennerrohr für einen Aufsatz außen noch ein Schraubengewinde. Zwischen Fuß und Ausströmrohr können verschieden lange Zwischenstücke eingeschraubt werden, um der Flamme jede gewünschte Höhe zu geben. Die Vortheile des Brenners liegen hauptsächlich in der Höhe des Flammenaustritts, die bei gewöhnlichen Brennern infolge Durchschlagens nicht erreicht werden kann, und der Vermeidung von Holzklötzen o. dgl. zum Unterlegen. Zu beziehen von TOWNSON & MERCER, London, E. C. Camomilestr. 34. (Chem.-Ztg. 36. 78. 20/1.) BUSCH.

Philip Blackman, *Ein leicht zu verlängernder Ständer für Retorten u. dgl.* Der Ständer besteht aus dem eigentlichen Ständerteil und einem oder mehreren
XVI. 1.

Aufsatzstäben, die wie der Ständer an einem Ende dreieckig zugespitzt sind, während sie am anderen Ende mit einer entsprechend dimensionierten Ausbohrung versehen sind und somit eine feste und sichere Verbindung unter sich und mit dem Ständer ermöglichen. (Chem.-Ztg. 36. 106. 27/1. London.) RÜHLE.

Franz Michel, *Universalapparat*. Der im Original abgebildete App. dient dazu, flüchtige oder leicht zersetzliche Körper in einer schützenden Atmosphäre zu behandeln oder auch als *Sublimationsapp.* Der untere heizbare Teil des App. besteht aus Metall oder Porzellan, der obere durch Asbest davon getrennte besteht aus einer Glasglocke, so daß die Rkk. beobachtet werden können. Z. B. kann in dem App. Phthalimid hergestellt werden, während in Glaskolben durch Abtropfen des hierbei gebildeten W. der Kolben zerstört wird. Zu beziehen durch Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 36. 138. 3/2. Luxemburg.) ALEFELD.

Fritz Gabriel, *Universalkolben*. Der Rundkolben trägt am Hals einen um 10° von der Senkrechten abweichend aufwärtsgehenden Schlifansatz, in den ein fast rechtwinklig gebogenes Kühlrohr paßt, über das man für niedriger sd. Fl. einen Kühlmantel schiebt. Das Kühlrohr läßt sich durch einfaches Herumdrehen im Schliff in jede Winkelstellung zwischen senkrecht aufwärts und abwärts wenden, so daß derselbe Kolben zum Arbeiten am Rückfußkühler wie zum Fraktionieren dienen kann. Weitere Vorzüge des Kolbens sind die Möglichkeit, die Mündung des Kühlrohrs in beliebige Höhe zu bringen, das bequeme Einleiten von Gasen, Eintropfen von Fl. oder Einträgen fester Substanzen, wobei man den Hals durch einen doppelt gebohrten Asbeststopfen schließt. Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. 36. 44. 11/1. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Raymond C. Benner und **William H. Ross**, *Alundumfilter*. Vff. empfehlen Filterplatten aus geschmolzenem *Aluminiumoxyd* (Alundum), die von der NORTON Co., Worcester, Mass., zu beziehen sind, an Stelle der Asbestfilter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 51. Januar. TUCSON Univ. of Arizona.) STEINHORST.

F. Ehlert, *Verbesserte Trockenbretter*. Um das Abbrechen einzelner Stäbe zu verhindern, haben die Trockenbretter Trockenstäbe, die am unteren Ende mit einem Gewinde versehen sind. Das Gewinde ist für alle Stablängen von gleicher Größe. Eine weitere Verbesserung der Stäbe ist ihr Kopf aus Weichgummi, die das Duchstoßen der Reagensglasböden unmöglich machen sollen. Die Trockenbretter werden von der Firma EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg 15, geliefert. (Chem.-Ztg. 36. 147. 6/2.) JUNG.

Vereinfachte Sicherheitsnachfüllbürette. Die Bürette unterscheidet sich von der GOLDSCHMIDT'schen nur durch den Nachfüllhahn. Dieser ist ein einfacher, weit gebohrter Verbindungshahn. Statt der knieförmigen Luftbohrung hat sein Innenkonus eine in die Schlißfläche eingesenkte Rinne, welche, wenn man den Hahn um 90° nach vorn dreht, an ihrem einen Ende an ein im Hahnmantel befindliches Loch heranreicht u. mit dem andern in dem Bürettenrohr mündend die Verbindung der Außenluft mit dem Büretteninnern herstellt. Der Verlauf der Rinne und die Lage des Loches sind so gewählt, daß in keiner andern als der erwähnten Hahnstellung eine Verbindung der Bürette mit der Außenluft, in keiner Stellung eine Verbindung zwischen dem Vorratsgefäß und der Außenluft eintreten kann. Der App. wird als Bürette oder als Pipette, mit angeschmolzenem Reservoir

oder mit Rohransatz zur Verbindung mit einem Vorratsgefäß von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau, Thür. vertrieben. (Chem.-Ztg. 36. 147. 6/2.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Tyrer, *Das Gesetz der Molekularattraktion*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 871; C. 1911. II. 254.) Aus Betrachtungen über die latente Wärme kann gefolgert werden, daß das Gesetz der *Molekularattraktion* nicht notwendigerweise eine Temperaturfunktion einzuschließen braucht. Es ist aber unmöglich, ausgehend von Energieveränderungen, welche die Volumänderung einer Fl. oder eines Gases begleiten, das Attraktionsgesetz vollständig zu ermitteln. Wenn eine Fl. oder ein Gas einer isothermen Expansion unterliegt, so wird intramolekulare Energie frei; diese ist wahrscheinlich eine Funktion der Volumänderung und der Temp. Gibt man das Attraktionsgesetz durch den Ausdruck K^2/S^n wieder, worin K^2 für ein gegebenes Molekülpaar konstant und S der Abstand zwischen den Molekülen ist, so läßt sich zeigen, daß n nicht kleiner als 5 und wahrscheinlich größer als 7 sein muß. (Philos. Magazine [6] 23. 101—13. Jan. 1912. [August 1911.] Manchester. Univ. Chem. Department.) BUGGE.

Ed. Herzen, *Über eine Verallgemeinerung einer Formel van't Hoff's*. Die Überlegungen, welche VAN'T HOFF bei der Unters. der *Löslichkeit zweier* vollständig dissoziierter Salze durchgeführt hat, lassen sich auch auf solche *Salzgemische* ausdehnen, deren Dissoziation unvollständig ist (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 227—34; C. 1911. II. 936). Bei der Ableitung der allgemeinen Beziehungen wird diesmal nur die Gültigkeit des Gesetzes der Konstanz der Löslichkeitsprodd., d. h. des Massenwirkungsgesetzes, vorausgesetzt. Ist N_1 der Dissoziationsgrad des ersten Salzes in gesättigter reiner Lsg., n_1 aber derselbe in einer Lsg., die mit dem zweiten Salz im Gleichgewicht steht, so ist $C_{M_1} \cdot C_R = N_1^2 \cdot C_1^2$, wenn C_{M_1} u. C_R die Konzentrationen der Ionen M_1 und R_1 , c_1 aber die Konzentration der gesättigten Lsg. ist. Ebenso ist $C_{M_1} \cdot C_R = N_2^2 \cdot C_2^2$. Für die an beiden Salzen gesättigte Lsg. ist dann $n_1 \cdot c_1 (n_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2) = N_1^2 C_1^2$ und $n_2 \cdot c_2 (n_2 \cdot c_2 + n_1 \cdot c_1) = N_2^2 C_2^2$. Daraus ergibt sich dann:

$$c_1 = \frac{N_1^2 C_1^2}{n_1 \sqrt{N_1^2 C_1^2 + N_2^2 C_2^2}} \quad \text{und:} \quad c_2 = \frac{N_2^2 C_2^2}{n_2 \sqrt{N_1^2 C_1^2 + N_2^2 C_2^2}}$$

Setzt man $N_1 = n_1$ und $N_2 = n_2$, so erhält man die schon früher vom Vf. abgeleiteten Ausdrücke. Für $N_1 = n_1 = 1$ und $N_2 = n_2 = 1$ ergeben sich die Gleichungen, welche VAN'T HOFF für den Fall eines Gemisches vollständig dissoziierter Salze abgeleitet hatte. Man kann aus den allgemeinen Gleichungen auch n_1 u. n_2 auswerten, d. h. die Dissoziationsgrade der Salze in Lsgg., die mit beiden festen Salzen im Gleichgewicht sind. Dazu ist die Kenntnis der Konzentrationen c_1 und c_2 beider Salze in dieser Lsg., sowie die Kenntnis der Dissoziationsgrade N_1 und N_2 und Konzentrationen C_1 und C_2 der Salze in den reinen Lsgg. erforderlich.

Diese Betrachtungen, die sich hier auf den Fall bezogen, daß beide Salze ein Ion R gemeinschaftlich haben, lassen sich auch auf andere Fälle erweitern, in denen z. B. das eine Salz in die Ionen M_1 und R , das andere aber in M_2 u. $2R$ zerfällt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 15—18. Jan. 1912. [29/12. 1911].) MEYER.

Alb. Colson, *Die Theorie der Lösungen gegenüber dem Versuch (Fall des Stickstofftetroxyds)*. (Vgl. S. 3 und 462.) Als Beweis gegen die Richtigkeit der Ionen-

theorie wird angeführt, daß die Zerlegung von $MgCl_2$ in $Mg + Cl_2$ 151200 cal. absorbiert, so daß eine 5%ige Lsg. dieses Salzes vollständig erstarren müßte, während im Gegenteil bei der Auflösung noch Wärme entwickelt wird. Die Einwände, die in Diskussionen gegen die Ausführungen des Vf. gemacht worden sind, beruhen auf der Gleichsetzung der gelösten Partikel mit den Molekülen, die bisher noch niemals bewiesen worden ist. Man darf auch nicht die Gleichung der homogenen Gleichgewichte $\sum m \ln C = \text{konst.}$, die für die Gase gilt, ohne weiteres auf dasselbe System im gelösten Zustande anwenden. Dies wird an dem Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ zu zeigen versucht, das im gasförmigen Zustande dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, während in Chloroformlsg. die Konstante zu unregelmäßig schwankt, als daß dies Gesetz gelten könnte. Vf. sucht dies auch noch durch einige Bestst. der Partialdrucke von N_2O_4 u. NO_2 bei verschiedenen Temp. zu beweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 276—79. [29/1.*]) MEYER.

L. A. Pelous, *Über die Beziehungen der osmotischen Erscheinungen zu den elektrischen Entladungen.* Die Unters. des Einflusses von elektrischen Entladungen hoher Frequenz auf die Phänomene des Pflanzenlebens waren die Veranlassung, auch die Beziehungen zwischen den elektrischen und osmotischen Erscheinungen zu untersuchen. Ein Osmometer mit einer Kupferferrocyanidmembran wurde mit einer Lsg. von Zucker, Kaliumnitrat oder Natriumchlorid beschickt. Durch diese Lsg. u. die Membran ging ein Strom, der durch die Entladungen einer Induktionsspule erzeugt wurde. Es wurde die Geschwindigkeit des Volumenanstiegs im Osmometer beobachtet. Für einen Niveaustieg von 1 cm bei einer 10%igen Zuckerlsg. waren ohne Strom 15 m 22 sec erforderlich, bei einem Stromverbrauch von 1,8 Amp. aber 4 m 48 sec, und bei einem solchen von 3 Amp. nur 1 m 37 sec. Bei den *Zuckerlsgg.* tritt nach Ausschaltung des Stromes eine „postosmotische Depression“ ein, die in Ggw. von Spuren eines Elektrolyten ausbleibt. Die Wrkg. von Strömen hoher Frequenz ist dieselbe wie diejenige tiefer Frequenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 299—300. [29/1.*]) MEYER.

J. E. A. Geißler, *Konzentrationsketten mit ternären Elektrolyten.* Der Vf. gibt zunächst eine ausführliche Theorie der Potentialdifferenzen, die bei Fil.-Ketten mit ternären Elektrolyten entstehen. Zu den Verss. dienten verschieden konz. Lsgg. von *Magnesiumchlorid* und Kalomel-Quecksilberelektroden. Die Resultate stimmen mit der Theorie befriedigend überein, wenn man mit KÜMMELL (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 44. 341; C. 1905 I. 712. II. 94) annimmt, daß die komplexen Ionen nur eine geringe Beweglichkeit besitzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 131—37. 15/2. 1912. [20/12. 1911]. Rostock. Physikochem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Karl Przibram, *Einige Bemerkungen über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 260; C. 1911. I. 1399.) Vf. bespricht die Korrekturen, die sich aus der Berücksichtigung des Zusatzgliedes von CUNNINGHAM zu der Formel von STOKES ergeben. Aus Beobachtungen an Salmiaknebel berechnet er die Ladung eines einwertigen Ions zu 87500 Coulombs (elektrolytisch 96500). Die Beobachtungen EHRENHAFTS der Fallgeschwindigkeit in Mg-Qualm ergibt 104900 Coulombs. (Physikal. Ztschr. 13. 106—8. 1/2. 1912. [16/12. 1911.] Wien.) BYK.

P. Debye, *Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren.* (Vorläufige Mitteilung.) Elektronen, die durch quasielastische Kräfte im Innern des Moleküls gebunden sind und bei Elektrisierung aus ihrer Ruhelage sich entfernen, können die Abhängigkeit der DE. von der Temp. nicht erklären. Vf. nimmt daher außer-

dem in den Molekülen fertig gebildete Dipole von konstantem, von der Temp. unabhängigen elektrischen Moment an. Diese werden, da die Temp. die Wärmebewegung dieser Dipole erhöht und ihre regelmäßige Orientierung erschwert, eine Zunahme der DE. mit abnehmender Temp. ergeben müssen. Eine solche Abnahme ist nämlich beobachtet worden und soll eben erklärt werden. Die Annahme ist analog der von LANGEVIN und P. WEISZ bei der Magnetisierung ausgebildeten. Seine speziellen Annahmen führen den Vf. zu folgender Formel für die DE.:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\alpha}{T} + \frac{\beta}{T^2} \quad (1)$$

u. unter Berücksichtigung des durch die Elektrisierung erzeugten Molekularfeldes:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} T = a + b T \quad (2)$$

Die Beziehung (2) stellt die Beobachtungen an *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol* sowie an *Ä.* gut dar im Gebiete der absol. Temp. 153—293°. Die Theorie führt formell zu einer kritischen Temp., für welche $\varepsilon = \infty$. Eine reelle Bedeutung hat diese schon deshalb nicht, weil die Körper vorher fest werden, wobei die auf Wärmebewegung beruhende Theorie ihre Bedeutung verliert. Die Größe $1 + 3b$ würde gleich der DE. sein, wenn nur Verschiebungselektronen vorhanden wären, u. wenn die Wrkg. der Moleküle aufeinander zu vernachlässigen wäre. Für a gilt die Beziehung $a = \frac{Nm^2}{9k}$, wobei k die universelle erste Konstante der Strahlung nach PLANCK ist, N die Zahl der Moleküle pro cem, m das Moment des elementaren Dipols. Berechnet man m , so schwankt dessen Betrag wenig von Substanz zu Substanz, trotzdem die DE. in weiten Grenzen schwankt. Angesichts des Wertes des elektrischen Elementarquantums erhält man für die Entfernungen der Ladungen im Dipol $1,1 \cdot 10^{-9}$ cm, was gestattet, den Dipol innerhalb der Moleküle unterzubringen. (Physikal. Ztschr. 13. 97—100. 1/2. 1912. [10/12. 1911.] Zürich.) BYK.

Clinton J. Davisson, *Die positiven Thermionen aus den Salzen der Erdalkalien.* (Vgl. folg. Ref.) Der Vf. bestimmte e/m für die *positiven Thermionen* aus folgenden Salzen: Bariumsulfat, -chlorid, -fluorid, -phospat; Strontiumsulfat, -chlorid, -fluorid, -phosphat; Calciumsulfat, -chlorid, -phosphat; Magnesiumchlorid, -phosphat, -fluorid; Zinksulfat. Die Ergebnisse der Bestst. (in Luft, bei Drucken unter 10^{-4} mm Hg) deuten darauf hin, daß, abgesehen von den Fällen, in denen Verunreinigungen vorliegen, die positiven Thermionen aus obigen Salzen einfache Atome der Metalle sind, denen eine einfache Elektronenladung fehlt. (Philos. Magazine [6] 23. 121—39. Jan. Princeton. Univ. N. J. U. S. A.) BUGGE.

Clinton J. Davisson, *Die Rolle der Gase bei der Emission positiver Thermionen aus Salzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. des Vf. ergaben, daß das *Kohlenoxyd* und das *Kohlendioxyd*, das gewisse Salze beim Erhitzen emittieren, keine elektrische Ladung trägt. Die Zunahme der Thermionenemission eines Salzes, die durch die Ggw. eines in Berührung mit seiner Oberfläche befindlichen Gases verursacht wird, ist nicht auf eine Emission von absorbierten und dann im geladenen Zustand emittierten Gasatomen oder -molekülen zurückzuführen. (Philos. Magazine [6] 23. 139—47. Jan. Princeton. Univ. N. J. U. S. A.) BUGGE.

J. R. Ashworth, *Die magnetischen Temperaturkoeffizienten der ferromagnetischen Elemente in korrespondierenden Zuständen.* Wird ein Magnet wiederholt erhitzt

und abgekühlt, so nimmt die magnetische Intensität regelmäßig (u. im allgemeinen ohne Hysteresis) mit steigender und fallender Temp. ab und zu. Die Größe dieses Einflusses der Temperaturänderung auf die magnetische Intensität hängt von dem Dimensionsverhältnis des Magneten ab; ist dieses Verhältnis derart, daß der Entmagnetisierungsfaktor vernachlässigt werden kann, so nimmt der Temperaturkoeffizient einen Minimalwert an, der für das betreffende Material charakteristisch ist. Wie aus den experimentellen Unterss. des Vf. hervorgeht, sind die Temperaturkoeffizienten der magnetischen Intensität der reinen geglihten ferromagnetischen Metalle (*Eisen, Nickel, Kobalt*) in korrespondierenden Zuständen umgekehrt proportional den absoluten kritischen Temp. (Philos. Magazine [6] 23. 36—45. Januar.)

BUGGE.

Chas. L. und F. A. Lindemann, *Die Abhängigkeit des Durchdringungsvermögens der Röntgenstrahlen von Druck und Gasinhalt*. Die Strahlen wurden aus einer Müllerröhre entnommen, die mit einem Fenster aus dem von den Vff. angegebenen Glase versehen war. Die Härten wurden mit einer Wehneltkala gemessen und mit einem Bauerqualimeter kontrolliert. Die Messungen beziehen sich auf Luft, H_2 , O_2 , Cl_2 , CO_2 , H, He. Mit abnehmendem Druck steigt die Härte an. (Physikal. Ztschr. 13. 104—6. 1/2. 1912. [20/12. 1911.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. der Univ.)

BYK.

E. W. B. Gill, *Die Änderung der von Röntgenstrahlen erzeugten Ionisation mit dem Abstand*. Der Vf. hat Verss. über die Änderung des Ionisierungsvermögens der X-Strahlen mit dem Abstand von der Strahlenquelle ausgeführt. Er fand, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen das gewöhnlich angenommene Gesetz korrekt ist, nach dem die Zahl der von den X-Strahlen erzeugten Ionen dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional ist. Dieses Ergebnis sagt zwar nichts zugunsten oder ungunsten einer der beiden Hypothesen über die Natur der X-Strahlen (Korpuskular- oder Pulsationstheorie) aus; jedoch neigt der Vf. mehr der Korpuskulartheorie zu. (Philos. Magazine [6] 23. 114—21. Jan. Oxford. Electrical Lab.)

BUGGE.

Norman Campbell, *Über δ -Strahlen*. Der Vf. zeigt, daß Experimente über die Beziehungen zwischen Strom und Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bezüglich der Geschwindigkeit der von den Elektroden emittierten δ -Strahlen sehr wenig Aufklärung geben können. Vielleicht erlaubt die Prüfung der Kurve, wenn die Potentialdifferenz klein ist, eine Schätzung des Minimums der Geschwindigkeit der δ -Strahlen. Höchstwahrscheinlich ist diese Geschwindigkeit unabhängig von der Geschwindigkeit der erregenden α -Strahlen; vielleicht ist sie auch unabhängig von dem Material, aus dem die Strahlen emittiert werden. Die vom Vf. früher (vgl. Philos. Magazine [6] 22. 276; C. 1911. II. 1573) ausgesprochene Meinung, daß die einfallende Strahlung beträchtlicher ist als die austretende, ist nach neueren Verss. unrichtig. Auch muß die Angabe, daß *Polonium* eine wahre δ -Strahlung aussendet, die nicht nur eine von α -Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung ist, als nicht den Tatsachen entsprechend zurückgenommen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 46—64. Jan. 1912. [Juli 1911.] Leeds. Univ.)

BUGGE.

Chr. Winther, *Über einen elektrischen Lichtakkumulator*. Es sind bisher viele galvanische Photoelemente bekannt, die bei Bestrahlung einen elektrischen Strom liefern; es ist aber noch kein Lichtakkumulator bekannt gewesen, der die strahlende Energie aufspeichert und nachher im Dunklen in elektrische Energie umsetzt. Der Vf. hat einen solchen gefunden, u. zwar in dem System *Ferrochlorid* u. *Mercurichlorid*. Diese beiden Stoffe setzen sich bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Ferrichlorid und Mercurochlorid um, welche ihrerseits im Dunklen unter Rück-

bildung der Ausgangsstoffe ein galvanisches Element bilden. Die im Licht gebildeten Stoffe sind im Dunklen längere Zeit haltbar und gestatten daher die Lichtenergie längere Zeit aufzuspeichern. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 138—43. 15/2. [11/1.]; Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingler 1911. 519—41. Kopenhagen.) SACKUR.

H. du Bois, *Der verallgemeinerte Zeemaneffekt in selektiv absorbierten Körpern.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 35. 617; C. 1911. II. 1010.) Zwischen den paramagnetischen Eigenschaften der Elemente und ihrer starken selektiven Absorption bestehen Beziehungen, die aber zunächst für eine theoretische Deutung zu kompliziert sind. Vf. gibt daher nur die Resultate seiner Verss. über kompliziertere Zeemaneffekte. Absorptionsbanden. Die Verss., gemeinsam mit Elias, wurden mit einem kryomagnetischen App. mit Immersion in fl. Luft und mit sehr starken Magnetfeldern (45 Kilogaß) angestellt. Der Einfluß der Temp. ist von Substanz zu Substanz sehr verschieden. Zur Einteilung der Erscheinungen wählen Vf. neun Typen für die Wrkg. einer Abkühlung. Beim Zeemaneffekt (Wrkg. der Magnetisierung) haben sie 16 Hauptformen festgestellt. Bei Krystallen ist nicht nur zwischen longitudinalem u. transversalem Effekt zu unterscheiden; sondern für die Zuordnung von Richtungen treten die optischen Achsenrichtungen, und bei Berücksichtigung der Lage der Polarisationssebene noch die elektrische Kraft neben der Feldrichtung und der Richtung der Lichtstrahlen als maßgebende Vektoren hinzu. In der paramagnetischen Folge des Fe (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) erreichen die selektiven Eigenschaften ihren Gipfelpunkt beim Chrom. Den stärksten Effekt zeigt der künstliche *Rubin* (Lsg. von Cr_2O_3 in Al_2O_3). Die ordentlichen u. außerordentlichen Hauptabsorptionsspektren des pleochroitischen Minerals wurden bei -190° , 18° und 225° untersucht. Zwei hervortretende rote Linien werden in einem longitudinalen u. transversalen Felde in Triplettts oder Quadruplettts zerlegt, je nachdem die optische Achse parallel, bezw. normal zur Feldrichtung steht. Die Gesamtaufspaltung ist der Feldstärke proportional. In dem Intervall von -180° bis $+300^\circ$ scheint der Zeemaneffekt abzunehmen. Die paramagnetische Folge der *seltener Erden* zeigt diese Eigenschaft in hohem Maße mit einem Maximum beim Dysprosium oder Holmium. Die Abkühlung in fl. Luft ruft bei den Neodymsalzen eine Trennung der Banden hervor und macht sie klarer. Bei Erbium- u. Yttriumsalzen erscheinen vielfach neue Banden. Die Zeemaneffekte sind bei den seltenen Erden schwer zu entziffern. In der paramagnetischen Folge des Ur (Th, Ra, Ur) war der Zeemaneffekt nur bei einem *Zirkon*, der durch Ur in sehr verd. Lsg. gefärbt war, nachzuweisen.

Emissionsbanden: Fluoreszenzemission wurde hauptsächlich beim Rubin studiert; sie ist partiell polarisiert. Das ordentliche Spektrum überwiegt gegenüber dem außerordentlichen, wenn auch nicht so stark wie bei der Absorption. Der Temperatureinfluß ist analog dem der Absorption. Durch Übereinanderlagerung des Fluoreszenzspektrums, des Absorptionsspektrums, des Spektrums der absorbierten Fluoreszenz konnte Vf. eine Selbstumkehrung der erwähnten beiden ersten Linien erhalten. — Sekundäreffekte: Wiederholung der transversalen Effekte von COTTON-KÖNIG u. des longitudinalen Effektes von RIGHI. — Rotationspolarisation: Die Vergleichung der Kurven für die Drehung u. Absorption als Funktion der Wellenlänge lehrt, daß jeder Bande starke Anomalien entsprechen, und zwar sowohl vom sogenannten DRUDESchen wie VOIGTSchen Typus. Diese Typen unterscheiden sich durch den Charakter der Scheitelwerte, bzgl. des Maximums der Absorption. Diskutiert werden die Einflüsse der Acidität und Konzentration der Lsgg., der Temp., der Länge des Strahlenganges und der Feldstärke. — Transversale Doppelbrechung: Elias hat auf Veranlassung des

Vfs. in einer konz. Lsg. von *Erbiumnitrat* bei Zimmertemp. eine positive transversale Doppelbrechung festgestellt. Sie erstreckte sich über das ganze Spektrum und nahm nach Blau hin zu. In der Umgebung der Banden zeigten sich Anomalien der Größenordnung von 20%. Die Phasendifferenz erreichte bis zu 2° und war in erster Annäherung dem Quadrat der Feldstärke proportional. (Physikal. Ztschr. 13. 123—36. 1/2. 1912. [15/12. 1911.] BOSSCHA-Lab. Bericht an den Congrès international de Radiologie et d'Électricité, Brüssel, 14/9. 1910.) BYK.

Niels Bjerrum, *Über die spezifische Wärme der Gase. II.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 131; C. 1911. II. 1010.) Bei der Ausdehnung der PIERschen Verss. auf höhere Temp. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 897; C. 1910. II. 1797) hat der Vf. gefunden, daß an den PIERschen Formeln für die spezifische Wärme eine kleine Korrektur anzubringen ist, die einem Wärmeverlust des explodierten Gases an die Wand Rechnung trägt. Diese Korrektur ist für alle Gase sehr klein, nur für W.-Dampf erheblicher, dessen spezifische Wärme durchweg etwa um 5% kleiner wird, als sie die PIERsche Formel angibt. Der Vf. gibt im Anschluß an seine erste Arbeit neue Formeln für die *spezifischen Wärmen der Gase*: H_2 , N_2 , O_2 , CO , H_2O , CO_2 und SO_2 , die sich der Erfahrung gut anpassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 101—4. 1/2. 1912. [15/12. 1911.] Phys.-Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

SACKUR.

J. Weiß, *Thermoelektrische Versuche.* Zur Demonstration der Thermokraft empfiehlt Vf. die Anwendung eines *Thermoclements der Kombination Konstantan-Kupfer*. — Der Nachw. des *Peltierschen Phänomens* gelingt am besten mit Hilfe des Thermokreuzes; um die Anwendung eines hierzu nötigen empfindlichen Galvanometers zu umgehen, kann man den Effekt vervielfachen, indem man eine große Anzahl von gleichen Wismut- und Antimonstäben, die kurz sein dürfen, aneinanderlötet; man kann auch Eisen und Konstantan wählen. — Den *Thomsonseffekt* beobachtet man sehr bequem an einem Platindraht, den man durch den elektrischen Strom zum Glühen bringt (vgl. KÖNIG, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 236). (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 344—46. Pforzheim.)

BUSCH.

Anorganische Chemie.

C. Harries, *Über das Verhalten von Ozon gegen konzentrierte Schwefelsäure.* Leitet man ganz trocknes Ozon durch konz. Schwefelsäure, so wird immer etwas Ozon zersetzt, und zwar bis über 1%. Verwendet man dagegen nicht ganz trocknes Ozon, so bleibt der Titer bei der Aufbewahrung über konz. Schwefelsäure unverändert. Auch Natronlauge wirkt auf Ozon zersetzend ein. Waschen des Ozons mit Natronlauge u. Schwefelsäure kann sogar eine Konzentrationsverringering bis zu 6% hervorrufen. Wahrscheinlich wird nicht das Ozon selbst, sondern das diesem beigemengte Oxozon O_4 zersetzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 129—30. 15/2. [11/1.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.)

SACKUR.

H. Golblum und F. Terlikowski, *Studie über die Darstellung und die Eigenschaften einiger Perchlorate.* Die Perchlorate des Ni, Co, Cr und Di unterscheiden sich von den korrespondierenden Chloraten durch ihre größere Beständigkeit. — Zur Darst. des *Nickelperchlorats* löst man Nickelcarbonat oder Nickeloxydulhydrat in 20%ig. $HClO_4$, D. 1,12, verjagt die überschüssige S. bei 110° u. unterwirft den Rückstand der fraktionierten Krystallisation. Lange, grüne Nadeln von der Zus. $Ni(ClO_4)_2$, l. in W., A., Aceton, unl. in Chlf. Das sehr hygroskopische Salz kann im Vakuum über H_2SO_4 oder durch Erhitzen in einem trocknen Luftstrom ge-

trocknet werden. Bei 103° beginnt sich das Perchlorat in ein in W. und A. nicht mehr völlig l. basisches Salz von wechselnder Zus. zu verwandeln. Die Lsgg. des Perchlorats zers. sich selbst unterhalb 0° unter Abscheidung von flockigem Nickelhydrat. Das über H_2SO_4 getrocknete Salz enthält 5 Mol. Krystallwasser u. schm. bei 149° . — Das in analoger Weise erhaltene *Kobaltperchlorat*, $Co(ClO_4)_2$, bildet rote Nadeln, die nach dem Trocknen über H_2SO_4 ebenfalls 5 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 143° schm., in W., A. u. Aceton ll., in Chlf. unl. sind, bei 103° sich nicht zers. und in Lsg. selbst bei ziemlich hoher Temp. nicht hydrolysiert werden. — Das durch Auflösen von Chromhydrat in $HClO_4$ erhältliche *Chromperchlorat* krystallisiert wegen seiner großen Zerfließlichkeit erst im Vakuum über H_2SO_4 in kurzen, dunkelgrünen Nadeln, die auch in A. ll. sind. — Das aus dem Carbonat und $HClO_4$ erhältliche *Didymperchlorat* krystallisiert im Vakuum über H_2SO_4 in rosafarbenen Pyramiden, die in absol. A. schwerer l. sind, als die vorhergehenden Perchlorate.

Die Best. der Perchlorsäure in den Ni- und Co-Perchloraten erfolgt durch Elektrolyse der neutralen Lsgg. mittels eines Stromes von 0,1 Amp. u. 2–4 Volt, wobei sich im Laufe von 70–75 Stdn. das Metall an der Kathode abscheidet, während die Perchlorsäure an die Anode geht u. dort durch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert werden kann. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 103–11. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Bruno Thieme, *Notiz zur elektrischen Abscheidung von Kohlenstoff aus Flammen*. Bringt man eine negativ geladene Elektrode in eine kohlenstoffreiche Flamme, so scheidet sich Ruß in sehr feiner Form ab. Diese Tatsache kann zur technischen Darstellung von Ruß benutzt werden, und zwar mittels folgender Anordnung: Durch die Flammen eines Rohrlozbrenners ist ein mit dem positiven Pol verbundener elektrischer Draht gezogen. Die Flammen bespülen außerdem ein negativ geladenes, frei aufgehängtes Drahtnetz. Nach einiger Zeit wächst der Kohlenstoff bis zur Berührung mit dem Draht hinunter. Hierdurch entsteht ein Kurzschluß, der ein Relais in Tätigkeit setzt, welches seinerseits das Drahtnetz so heftig anzieht, daß der Kohlenstoff abfällt und der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird. Der auf diese Weise elektromechanisch aufgesammelte Ruß ist von großer Feinheit der Struktur. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 131. 15/2. 1912. [2/12. 1911.] Berlin. Privat-Laboratorium.) SACKUR.

J. Böeseken und **A. van Rossem**, *Studien über die Konfiguration von Ringsystemen*. Teil I. *Die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure unter der Einwirkung von Alkoholen und Phenolen*. Es wurde die Einw. von Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. Phloroglucin auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure in der Weise untersucht, daß man sowohl reine Borsäurelsgg. wie auch Lsgg. der genannten Alkohole und Phenole in verschiedenen Konzentrationen herstellte, die Leitfähigkeit dieser Lsgg. nach KOHLRAUSCH bei 25° bestimmte und die resultierenden Zahlen verglich mit denen, welche erhalten wurden, wenn man Borsäurelsgg. mit den Lsgg. der Alkohole und Phenole unter Variierung der Konzentrationsverhältnisse mischte. Die Resultate der Verss. sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. *Glycerin*, *Pentaerythrit*, *Brenzcatechin* und *Pyrogallol* erhöhten die Leitfähigkeit der Borsäure beträchtlich und erwiesen sich dadurch als fähig, mit $B(OH)_3$ unter Ringbildung Verb. einzugehen; die übrigen untersuchten Verb. zeigten keine Wrkg. oder verursachten eine Herabsetzung der Leitfähigkeit. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 392–406. 31/12. 1911.) HENLE.

Ellen O'Connor, *Über das Spektrum des Magnesiums im Hochfrequenzbogen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 196; C. 1911. I. 1272.) Die Verfasserin untersuchte das

Spektrum der ungedämpften oszillatorischen Entladung zwischen *Magnesium*elektroden. Das Magnesiumspektrum dieses Hochfrequenzbogens unterscheidet sich merklich von dem Spektrum des direkten Bogens und des Funkens. Besonders charakteristisch ist die große Intensität von $\lambda 4481$, die wahrscheinlich eine Folge der geringen Stromdichte ist. Bei veränderten Bedingungen im Oszillationskreis verändert sich das Spektrum; näheres darüber ist im Original nachzulesen, in dem auch die photographischen Aufnahmen der Spektren einzusehen sind. (Philos. Magazine [6] 23. 94—101. Jan. Newcastle-upon-Tyne. Phys. Department. Armstrong Coll.)

BUGGE.

A. Werner, *Über Spiegelbildisomerie bei Eisenverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Es ist dem Vf. gelungen, die Tri- α -dipyridylferroverbb., $[(\text{Dipyr})_3\text{Fe}]X_2$, in ihre Spiegelbildisomeren zu spalten. Mit Hilfe von *Ammoniumtartrat* erhält man das Tartrat der l-Form und aus diesem andere opt.-akt. Salze des l-Tri- α -dipyridyleisens. Das Drehungsvermögen dieser Verbb. ist sehr groß, doch tritt in wss. Lsg. rasch Racemisation ein; nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist das Drehungsvermögen schon unter die Hälfte gefallen. Wahrscheinlich geben die Salze in geringem Betrage α -Dipyridyl ab und stehen dann mit diesem in dynamischem Gleichgewicht:



Durch die Verss. wird bewiesen, daß auch beim Eisen opt.-akt. Spiegelbildisomere, die auf *Molekülasymmetrie II* zurückzuführen sind, bestehen. Das Auftreten der Spiegelbildasymmetrie ist nicht an das Äthylendiamin gebunden; sie tritt, wie in diesem Falle, auch bei Koordinationsverbb. zweiwertiger Elemente auf.

Bei der Spaltung des *Tri- α -dipyridyleisenbromids* mit weinsaurem NH_4 sind ganz bestimmte Bedingungen innezuhalten. Tartrat, dunkelrote, bronzeglänzende, flache Kryställchen; ll. in W.; kann aus W. durch NH_4 -Tartrat umgefällt werden. Drehung zu Anfang $-0,35^\circ$, nach 10 Min. $-0,35^\circ$, nach 35 Min. $-0,25^\circ$, nach 55 Minuten $-0,16^\circ$, nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. $-0,04^\circ$, nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. 0° . — *Bromid*, $[\text{FeDipyr}_3]\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus dem Tartrat durch KBr; dunkelrote, flimmernde, cantharidenglänzende, flache Kryställchen; sll. in A.; $[\alpha]^{16} = -520^\circ$ ($\frac{1}{2}\%$ ig. wss. Lsg.), $[M] = -4117,8^\circ$. In W. betrug das Drehungsvermögen anfangs $-0,65^\circ$, nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. $-0,04^\circ$; wahrscheinlich sind die Anfangswerte schon zu niedrig gemessen. — *Jodid*, $[\text{FeDipyr}_3]\text{J}_2$, dunkelrote, bronzeglänzende, flache Blättchen; ll. in W., doch weniger als das Bromid; $[\alpha]^{17} = -440^\circ$, $[M] = -3818,7^\circ$; der Anfangswert $\alpha = -0,55^\circ$ war nach $4\frac{1}{2}$ Stunden auf 0° gesunken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 433—36. 24/2. [8/2.] Zürich. Univ.-Lab.)

JOST.

Wl. Mostowitsch, *Über das Verhalten des Zinksulfats bei hohen Temperaturen.* Die vom Vf. mitgeteilten Verss., die zum Teil in Hinsicht auf die bei der Röstung von Zinkblende stattfindenden Prozesse angestellt waren, hatten die folgenden Ergebnisse:

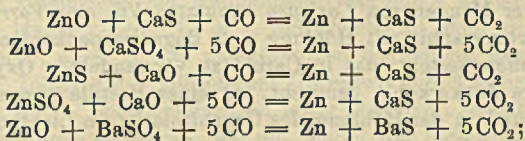
1. Reines Zinksulfat, im Strome reiner, trockener Luft erhitzt, bleibt bis 600° unverändert. Dissoziation tritt bei 600° ein unter Abspaltung von SO_3 ($\text{SO}_2 + \text{O}$) und ist bei 850° praktisch vollendet. Der Grad der Dissoziation ist eine Funktion der Dauer und Temp. des Erhitzens und hängt ab von der Geschwindigkeit, mit der die Entfernung der bei der Dissoziation sich abspaltenden SO_2 geschieht. — Das Zinksulfat kann, im Strome reiner, trockener Luft erhitzt, auch unterhalb 850° vollständig zers. werden; die Zersetzungsgeschwindigkeit ist dann aber sehr gering, z. B. bei 750° 17-mal geringer als bei 850° .

2. Die Zers. des Zinksulfats ist in ihrem Grade und ihrer Geschwindigkeit unabhängig von der Anwesenheit von Kieselsäure; die Kieselsäure übt keine zers.

Wrkg. auf ZnSO_4 aus. Dieses passive Verhalten bei hohen Temp. kann dadurch erklärt werden, daß die Temp. der vollendeten Zers. des Zinksulfats viel niedriger liegt als die Bildungstemp. der entsprechenden Zinksilicate. — 3. Bis 700° übt das Eisenoxyd auf Zinksulfat keine Wrkg. aus. Die Zers. des letzteren bei höheren Temp. wird durch Eisenoxyd beschleunigt, und die Temp. der vollständigen Zers. von ZnSO_4 kann durch Eisenoxyd herabgedrückt werden. Dieses Verhalten kann durch B. von Zinkferriten bei Temp. über 700° erklärt werden. — 4. Die Rkk. zwischen ZnSO_4 u. CaO oder CaCO_3 finden statt bei höheren Temp. nur im Sinne der B. von CaSO_4 und verlaufen im Strome reiner, trockener Luft quantitativ. Diese Rkk. treten bei ziemlich niedrigen Temp. ein und sind bei $800\text{--}850^\circ$ vollständig. Auch gebundenes CaO in Form eines künstlich dargestellten Calciummetaferrits oder natürlicher kalkreicher Mineralien vermag einen Teil der Schwefelsäure im ZnSO_4 zu CaSO_4 zu binden. Die desulfatisierende Wrkg. des gebundenen CaO ist viel schwächer als diejenige des freien Calciumoxyds oder -carbonats. Während die Umsetzung zwischen ZnSO_4 und CaO oder CaCO_3 quantitativ ist, ist diejenige mit gebundenem Calciumoxyd eine teilweise, da nur ein Teil des CaO -Gehaltes im Ferrit oder in kalkhaltigen Mineralien durch ZnSO_4 sulfatisiert wird. So reagieren z. B. künstlicher Calciummetaferrit und künstliches Calciummetasilicat (Wollastonit) nur mit ca. 50% des in ihnen enthaltenen Calciumoxyds. Ein Epidot mit 24% CaO tritt nur mit $\frac{1}{7}$ seines CaO -Gehaltes in die Wechselwrkg. mit ZnSO_4 . Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß das gebundene Calciumoxyd sehr reaktionsträge ist.

5. *Zinkoxyd, Zinksulfat und -sulfid* zeigen, im Strome trockenen, reinen *Kohlenoxydgases* bei $1100\text{--}1130^\circ$ erhitzt, folgendes Verhalten: a) Das ZnO wird quantitativ zu metallischem Zink reduziert u. verflüchtigt. — b) das ZnSO_4 spaltet den größten Teil seiner Schwefelsäure ab unter B. von ZnO , SO_2 u. O . Das freigemachte ZnO wird zu Metall reduziert und destilliert über; die schweflige S. setzt sich mit CO -Gas um unter Abscheidung von elementarem Schwefel. Ein geringer Teil des Zinksulfats, der unzers. in höhere Temp. gelangt und der Wrkg. des CO -Gases unterliegt, wird zu Zinksulfid reduziert, das bis 22% des ursprünglichen Zinkgehaltes im Zinksulfate enthalten kann. Die Menge des auf diese Weise der Reduktion und Dest. entgangenen Zinks hängt ab von der Geschwindigkeit u. Dauer des Erhitzens des Zinksulfats bei Temp., die unterhalb der Reduktionstemp. des letzteren liegen. — c) das Zinksulfid ist im CO -Gasstrome bei $1100\text{--}1130^\circ$ merklich flüchtig. Die verflüchtigte ZnS -Menge kann bei der Anwendung von $0,5\text{--}0,7$ g ZnS während einer Stunde ca. 6% erreichen.

6. Die Reduktionsdestillationsvers., die mit den Systemen $\text{ZnO} + \text{CaS}$, $\text{ZnO} + \text{CaSO}_4$, $\text{ZnS} + \text{CaO}$, $\text{ZnSO}_4 + \text{CaO}$ und $\text{ZnO} + \text{BaSO}_4$ in CO -Gasatmosphäre bei $1100\text{--}1130^\circ$ ausgeführt wurden, erwiesen definitiv, daß: a) diese Rkk. nur in der folgenden Weise verlaufen:



b) daß weder CaSO_4 , BaSO_4 , noch CaS , BaS auf ZnO in irgendwelcher Weise einwirken; c) daß *Calciumoxyd* dem ZnS u. ZnSO_4 gegenüber ein sehr energisch entschwefelndes Mittel ist, indem das CaO den Schwefel an sich zieht u. das ZnO in Freiheit setzt, welch letzteres dann durch CO -Gas glatt zu metallischem Zink reduziert wird. — In dieser Hinsicht sind CaSO_4 oder BaSO_4 u. die bei der Reduktion derselben entstehenden Sulfide (CaS und BaS) für die Reduktion u. Dest.

von gerösteten Blenden vollständig harmlos und üben auf das in der gerösteten Blende enthaltene ZnO keine direkte chemische Wrkg. aus, welche Verluste an Zn bei der Dest. bedingen könnte.

7. Es ist kein Grund gegen die Annahme vorhanden, daß der Reduktionsprozeß für die oben angeführten Systeme im Falle der festen Kohle in neutraler Atmosphäre in einer anderen Richtung verlaufen wird als in der Atmosphäre von Kohlenoxydgas.

Die Ergebnisse werden dann in ihrer Beziehung zu einigen Momenten der *Zinkhüttenprozesse* kurz besprochen. Wegen dieser Diskussion sowohl, als auch wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Metallurgie 8. 763—91. 22/12. [Mai] 1911. Tomsk.) BLOCH.

Edgar H. Booth, *Die Reduktion des Silberchlorids*. Zu der Kritik GODBOLES (Chem. News 104. 173; C. 1911. II. 1676) ist zu bemerken, daß das Prod. mindestens nahezu metallisches Ag ist, da es weder in NH_3 , noch in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ l. ist, durch HNO_3 aber unter Entw. brauner Dämpfe gel. wird. Während aber Vf. die ammoniakalische Ag-Lsg. zu festem Na_2O_2 fügte, scheint GODBOLE das Na_2O_2 erst in W. gel. und dabei zerstört zu haben. (Chem. News 105. 70. 9/2. [2/1.] Sydney. Univ.) FRANZ.

Marcel Guichard, *Über die Extraktion der Gase des Kupfers durch chemische Reaktionen und über die Bestimmung des Sauerstoffs*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 100—3. 5/2. — C. 1911. II. 1015.) DÜSTERBEHN.

Eugen Renschler, *Zur elektrolytischen Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze*. BÜLTEMANN (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 141; C. 1904. I. 784) stellt Salze des dreiwertigen Vanadiums elektrolytisch folgendermaßen dar. Er reduziert zunächst vanadinsaures Ammonium mit SO_2 in schwefelsaurer Lsg. zu einem Salz des vierwertigen Vanadiums und reduziert dieses elektrolytisch zum grünen dreiwertigen Salze. Dem Vf. gelingt es, die elektrolytische Reduktion des vanadinsauren Salzes direkt bis zum dreiwertigen Salz zu führen u. zwar durch Verwendung von 50%ig. Schwefelsäure mit Bleielektroden. Elektrolysiert man noch weiter, so kommt man schließlich zum violetten zweiwertigen Vanadiumsalz. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 137. 12/2. 1912. [21/12. 1911.] Stuttgart. Inst. f. Elektrische u. Technische Chemie der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Otto Ruff und Emil Schiller, *Über Tantal- und Niobpentafluorid, sowie über die Reindarstellung der Tantal- und Niobsäure*. Die Darst. von Tantal- und Niobpentafluorid aus Ta, bezw. Nb und F oder aus den Carbiden und F eignet sich wegen der schwierigen Darst. von letzterem nur zur Gewinnung kleinerer Mengen. Zur Herst. kleinerer Mengen von Carbiden benutzten Vff. eine Vorrichtung, die aus einem Stück Retortengraphit mit Höhlung u. 2 Bogenlampenkohlen in durch Glasrohr isolierten Griffen besteht; das in Carbid zu verwandelnde Oxyd wird mit der berechneten Menge Zuckerkohle gemischt, zu einer Pastille gepreßt, unter Holzkohle ausgeglüht und in der Höhlung des Graphitblocks im Lichtbogen eingeschm., wobei man Gesicht u. Augen durch eine dunkle Glasscheibe schützt. — Zur Darst. größerer Mengen der Fluoride benutzten Vff. die Umsetzung der Chloride mit wasserfreier Flußsäure. — Das NbF_5 erwies sich als wesentlich reaktionsfähiger als das TaF_5 .

I. Teil. a) *Darstellung von Tantalpentafluorid aus Tantalpentachlorid und wasserfreier Flußsäure*. Tantalpentachlorid, TaCl_5 , B. aus Tantalpentoxyd durch Chlorierung mittels eines CCl_4 -Cl-Stromes in einem Quarzrohr bei Rotglut; es ent-

hielt als Verunreinigung etwas leichtflüchtiges Äthylenchlorid. Die Darst. von *Tantalpentafluorid*, TaF_5 , durch Fluorierung des Chlorids mit wasserfreier Flußsäure wurde unter Beachtung der von RUFF und PLATO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 675; C. 1904. I. 855) mitgeteilten Vorsichtsmaßregeln u. in den von RUFF etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4310; C. 1907. I. 391) angegebenen App. ausgeführt. — Entgegen der Ansicht von MARIIGNAC (Journ. f. prakt. Ch. 97. 449. 454) läßt sich das F quantitativ von den Erdsäuren trennen, wenn man diese durch NH_3 fällt, deren flockigen Nd. nach dem Abdekantieren der überstehenden, das F enthaltenden Fl. in wenig w., verd. HNO_3 wieder löst und aus der Lsg. die S. mit NH_3 erneut fällt.

b) *Eigenschaften des Tantalpentafluorids*. Es bildet, unter vermindertem Druck sublimiert, farblose, stark lichtbrechende, prismatische Krystalle mit starker Doppelbrechung u. gerader Auslöschung; anscheinend tetragonal. F. $96,8^\circ$ (korr.); Kp.₇₆₀ 229,2—229,5° (korr.). Die *Dampfdrucke* wurden nach SMITH, MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 897; C. 1910. II. 1435) bestimmt, unter Anwendung eines *Kupferapp.* anstatt des von jenen beschriebenen Glasapp. (Beschreibung vgl. Original), und ergab folgende Werte, bei denen I. die Temp., II. den Druck in mm bezeichnet:

I.	183	198,5	204	212,5	227,5	228,9
II.	368,2	447,3	485,8	540,8	720,7	753,7

Die D. des Fluorids wurde im Pyknometer unter Toluol (darin nur 0,132% TaF_5 , l.) bestimmt zu $4,981_{150}$, $4,744_{19,50}$; der Unterschied dieser Werte findet wohl in der verschiedenen Dauer der Bestst. seine Erklärung, da das Fluorid durch Toluol etwas verändert, zuerst grün, dann rosa gefärbt wird.

Es ist gegen O, N, H, Br, J, S, P, As, Sb bis über seine Siedetemp. hinaus beständig; Sn u. Pb werden durch seinen Dampf bei 250° in ein schwarzes Pulver verwandelt. Gibt mit k. W. unter heftigem Zischen eine beim Kochen klar bleibende Lsg., die beim Eindampfen Flußsäure verliert und ein in W. unl. Oxyfluoridhydrat hinterläßt, das beim Glühen mit Ammoniumcarbonat quantitativ in Tantalpentoxyd übergeht; da sich hierbei kein TaF_5 verflüchtigt, läßt sich auf diese Weise Ta bestimmen, sofern die Lsg. keine anderen Metalle enthält. L. in k. rauchender, konz. HNO_3 nicht so heftig wie in W., scheidet erst bei längerem Erwärmen mit W. Ta als F-haltigen, krystallinen Nd. ab; l. in HCl unter schwacher Wärmeentw., wl. in k. konz. H_2SO_4 , l. beim Erwärmen unter Entweichen von Flußsäure. Konz. Alkalihydroxyd- und -carbonatlsgg. veranlassen unter sehr heftiger Rk. die B. eines in W. und Lauge unl. Alkalifluoxyhydrats, verd. Lsgg. fallen in der Kälte ein Tantalfluohydrat, in der Wärme ein Tantalhydroxyd, das noch 1—2% Alkalifluorid enthält. Ammoniak und Schwefelammoniumls. im Überschuß fallen quantitativ Tantalhydroxyd. Mit Kaliumbifluorid schm. TaF_5 zu Kaliumtantalheptafluorid (Nadeln) zusammen; mit Kaliumfluorid verbindet es sich dagegen erst bei 220 — 230° nach längerer Zeit. L. in k. Sulfurylchlorid ohne sichtbare Rk.; wl. in k. Schwefelchlorür, unter B. von nadelförmigen Krystallen, anscheinend Schwefel-fluoverbb., die *Toluol* unter stürmischer Gasentw. und Abscheidung von C zers.; reagiert lebhaft mit k. Schwefeldichlorid unter Gasentw., Selbsterwärmung und B. einer mikrokrystallinen Substanz, die mit Toluol die gleiche Rk. zeigt. Gibt mit $TiCl_4$ unter heftiger Rk. nadelförmige Krystalle; in $SiCl_4$ swl. unter B. blättriger Krystalle. Gibt mit $SnCl_4$ beim Erwärmen eine Lsg., mit $SbCl_3$ und $AsCl_3$ eine weiße Gallerte; gibt mit PCl_3 sofort Verflüssigung zu einer gelben Gallerte, beim Erwärmen B. von gasförmigem PF_5 , nach dem Abdampfen $TaCl_5$ und Tantalsäure. Sl. in k. $POCl_3$ unter Gasentw. Toluol und Paraffin werden bei höherer Temp. unter B. brauner Zersetzungsprodd. angegriffen, CS_2 löst wenig beim Erwärmen,

CCl_4 und Tetrachloräthan geben eine gelbe, bald braun werdende Lsg.; es ist l. in Chlf., ll. in Eg., Essigsäureanhydrid, absol. A.; Ä. reagiert unter Entw. von Flußsäure.

c) Die Darstellung von Niobpentafluorid aus Niobpentachlorid und wasserfreier Flußsäure wurde analog der des TaF_5 ausgeführt. Niobpentachlorid, NbCl_5 , wurde durch Chlorieren von reinstem Niobpentoxyd rein weiß erhalten. — d) Eigenschaften des Niobpentafluorids. Unter vermindertem Druck sublimiert, farblose, stark lichtbrechende, anscheinend monokline Krystalle, meist Prismen, die im polarisierten Licht Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen. F. $75,5^\circ$ (korr.), K_p_{760} ca. $217\text{--}220^\circ$ (korr.). Die Best. des Dampfdruckes machte hier größere Schwierigkeiten als beim TaF_5 ; die Versuchsreihen zeigten daher keine sonderlich befriedigende Übereinstimmung (I. Temp., II. Druck in mm):

I.	208,0	214,5	216,5;	184,5	191,6	194,5	199,5	204,5	208,4	212,5
II.	636,4	697,6	750,4;	303,1	329,7	358,9	422,6	467,1	504,7	563,2

Der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 492; C. 1909. I. 733) angegebene höhere Kp. 236° , der mit Hilfe eines Glasthermometers ermittelt wurde, das von den Fluoriddämpfen direkt umspült war, ist wohl auf den Einfluß der Reaktionswärme der Rk. zwischen Glas u. Fluorid zurückzuführen. D.¹⁸ 3,2932; sie wurde unter CS_2 , in dem es zu 0,063% l. ist, bestimmt. — Ist gegen O, N, P, As, Sb bis über seine Siedetemp. hinaus indifferent; reagiert oberhalb dieser mit H (B. eines blauen, niederen Fluorids, das durch Perhydrol wieder oxydiert wird), Br, J u. S. — Bei der Einw. über seiner Siedetemp. laufen Cu und Ag blau, Fe dunkelblau an; Pb erhält einen blaugrauen, Zn einen tiefblauen Überzug, und Sn zerfällt zu einem grauen Pulver. — Verhält sich gegen W., HCl, HNO_3 , konz. H_2SO_4 (ll. schon in der Kälte) und Schwefelammoniumlsg. wie das TaF_5 . Gibt mit überschüssigem konz. Alkali einen in der Kälte unl., gallertigen Nd., der nach dem Erwärmen in das wl., nadelförmige Natriummetaniobat übergeht; verd. Laugen zeigen ein entsprechendes Verhalten wie beim TaF_5 . Gibt mit Kaliumbifluorid beim Schmelzen das glühbeständige Kaliumniobheptafluorid; mit Kaliumfluorid gibt NbF_5 -Dampf nur Spuren von Alkalidoppelfluorid; in Sulfurylchlorid etwas schwerer l. als TaF_5 . Schmilzt beim Erwärmen mit Schwefelchlorür zu einer braunen Fl., die mit Toluol wie die entsprechende Ta-Verb. reagiert; reagiert mit Schwefelchlorid u. TiCl_4 wie TaF_5 , doch ist die Löslichkeit des NbF_5 in TiCl_4 wesentlich geringer. Gibt mit SiCl_4 bei Ggw. von SiHCl_3 beim Abdampfen einen blauen (TaF_5 einen roten) Rückstand. Reagiert mit SnCl_4 , SbCl_5 , AsCl_3 und PCl_3 wie das TaF_5 , doch gibt NbF_5 mit SbCl_5 beim Erwärmen eine Lsg. — L. in k. Toluol und Paraffin; die Lsgg. färben sich beim Erwärmen gelb und braun; wl. in w. CS_2 und Chlf., leichter in CCl_4 , Tetrachloräthan, Eg., Essigsäureanhydrid, Ä. u. A., in den letzten vier unter starker Erwärmung, in Essigsäureanhydrid außerdem unter Gasentw.

II. Teil. Trennung von Tantal und Niob auf Grund der Löslichkeit ihrer Kaliumfluosalze. Die Löslichkeit der Kaliumfluosalze hängt von der Konzentration der Lsgg. an Flußsäure in weit höherem Maße ab, als man nach den Angaben von MARIIGNAC (Ann. Chim. et Phys. [4] 8. 5, und HALL, SMITH, Proc. of Americ. Philos. Soc. 44. 177; C. 1905. II. 1160) vermuten könnte. Vf. ermittelten deshalb die Löslichkeit der Niob- und Tantalfluokaliumsalze in Abhängigkeit von der Flußsäure- und Kaliumfluoridkonzentration ihrer Lsgg. Die Salze (K_2TaF_7 u. K_2NbF_7) wurden bei 120° getrocknet und in Platinfläschchen 3 Stdn. mit der entsprechenden Lsg. von HF und KF geschüttelt. Einzelheiten der Resultate sind aus den Tabellen des Originals zu ersehen. Bei den Verss. wurde ein neues Niobsalz beobachtet, das anscheinend eine Zwischenform zwischen dem Kaliumnioboxyfluorid, $\text{NbOF}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Kaliumniobheptafluorid darstellt und dessen Existenz

gebiet ca. von 0,35—4,3% HF reichen würde, und weiter das Auftreten eines zweiten neuen, durch einen höheren KF-Gehalt ausgezeichneten Nioboxyfluorids wahrscheinlich gemacht. — Die Verss. zeigten, daß die Löslichkeit des NbF_5 und TaF_5 mit steigender KF- u. sinkender HF-Konzentration stark abnimmt, daß diese Löslichkeit mit steigender Temp. außerordentlich — ca. um den 4-fachen Betrag von 18—85° — zunimmt, daß aber dabei die Löslichkeit der Niobsalze immer ganz erheblich größer ist, als die der Tantalsalze, daß K_2TaF_7 als Bodenkörper neben ganz erheblich kleineren HF-Konzentrationen zu existieren vermag, als das entsprechende Niobsalz, das unterhalb 3,9% freier HF (alles überschüssige KF in der Lsg. als KF·HF vorausgesetzt) schon in das Oxyfluorid übergeht. — Auf Grund dieser Ermittlungen haben Vf. ein einfaches, präparativ wie quantitativ brauchbares *Trennungsverf. von Niob- und Tantalsäure* ausgearbeitet, dessen Einzelheiten aus der ausführlichen Beschreibung des Originals zu ersehen sind.

III. Teil. Über die Darstellung des Niob- und Tantalsäuregemisches aus Tantalit und Columbit. Für die Trennung der Erdsäuren und der Titansäure von Si, Ca, Al, Fe, Mn, Pb und Cu wird die flußsaure Lsg. unter Zugabe von HNO_3 eingedampft, wobei ohne Verlust von Ta alles Si als Siliciumfluorwasserstoffsäure verflüchtigt wird; der Trockenrückstand wird gegläht, mit ca. 8%ig. HF wieder aufgenommen und gekocht; der hierbei bleibende Rückstand enthält alles Ca als Calciumfluorid, Al als Aluminiumoxyd und den größten Teil des Fe als Eisenoxyd. Zur Entfernung des gel. Fe, Mn, Cu und Pb wird die flußsaure Lsg. fast bis zur Trockne eingedampft, mit wenig h. W. aufgenommen u. in Pt-Schalen mit 1,5 bis 1,6 Volt $1\frac{1}{2}$ Stdn. der Elektrolyse unterworfen, die bei einer Konzentration von höchstens 0,2—0,5% freier HF die besten Resultate aufwies. Da das Ausgangsmaterial der Vf. kein Zinn u. Wolfram enthielt, hatten sie in der flußsauren Lsg. neben Ta und Nb nur noch Ti. — Um die *Titansäure von der Tantal- und Niob-säure zu trennen*, prüften Vf. die hierfür bisher bekannt gewordenen Verf. nach; als bestes u. relativ bequemstes erwies sich das von KNOP (Jahresber. 1877. 1347) angegebene, bei dem die verschiedene Flüchtigkeit der Chloride zur Trennung benutzt wird, sofern man die Oxyde im Cl-CCl_4 -Strom in Chloride überführt und letztere dann noch durch Sublimation im Vakuum fraktioniert. — Vf. wiederholten auch die Verss. von WEISS u. LANDECKER (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 165; C. 1909. II. 1973) zur Trennung der Erdsäuren von Ti, ohne dabei günstige Resultate zu erhalten. — In einem Anhang teilen Vf. mit, daß die älteren Angaben über die Flüchtigkeit der Tantalsäure mit Flußsäuredämpfen oder Ammoniumfluorid u. über das Auftreten von Acifluoriden des Tantal- u. Niobpentafluorids (vgl. ROSE, Pogg. Ann. 99. 481) falsch sind und ebenso wie diejenige der B. eines Niobpentafluorids aus Calciumfluorid, Niobpentoxyd und HCl (vgl. JOLY, Ann. Sc. de l'Ecole norm. sup. 1876. 185) nur durch unzureichende Beobachtungen veranlaßt worden sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 329—57. 14/12. [18/8.] 1911. Danzig-Langfuhr. Anorg. u. elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Wm. Hamilton Patterson, Canadium. (Vgl. EASTICK, S. 785.) Vf. hat wiederholt, besonders bei der Abtrennung des Pd von den Metallen der VIII. Gruppe, Anomalien beobachtet, die auf die Existenz eines bisher unbekanntes Elementes hinzuweisen scheinen, wobei allerdings zu beachten ist, daß Pd mit mehreren Metallen Legierungen bildet, die sich fast wie einheitliche, vom Pd sehr verschiedene Metalle verhalten. (Chem. News 105. 84. 16/2. Birkenhead. Monksferry Lab.)

FRANZ.

K. Friedrich und P. Schoen, Zur Kenntnis der Erstarrungsdiagramme der binären Systeme Schwefelsilber-Schwefeleisen und Mangan-Arsen. Die nur als Vor-

u. Orientierungsarbeiten zu betrachtenden Verss. ergaben folgendes: Pulverförmiges Schwefelsilber von MERCK und Schwefelkies von Rio auf Elba: Die eutektische Linie verläuft bei etwa 600°, der eutektische Punkt liegt bei ca. 11 Gewichtsprozent Schwefeleisen. Die dem Schwefelsilber eigentümliche Umwandlung bei 175° tritt auch noch in den Schwefelsilber-Schwefeleisenschmelzen ein. Außerdem sind zwischen 500—600° bei den schwefelsilberreicheren Lsgg. bis etwa zur eutektischen Zus. schwache Wärmeentw. beobachtet worden. Die Unterss. bieten keinen Anhalt dafür, daß bei der Erstarrung der Schmelzen sich Verbb. zwischen den Komponenten primär ausscheiden.

Mangan-Arsen. Es wurde eine möglichst arsenreiche Ausgangslegierung hergestellt, die im günstigsten Fall eine Schmelze mit 42,7% Mn ergab; auf der Manganseite erstreckten sich die Unterss. bis zu 91,9% Mn. — Manganarsenide zeigen keine starke Neigung zum Saigern. — Es wurden vier Krystallarten beobachtet: Krystallart I. dürfte eine feste Lsg. von Mn mit As sein, die im gesättigten Zustand etwa 5% As enthält; Krystallart II. ist die *Verb. Mn₃As*; Krystallart III. entspricht einer festen Lsg. von Mn₂As mit As; Krystallart IV. könnte die *Verb. MnAs* sein. Die Erstarrung von Mn₂As setzt bei 1029°, diejenige von MnAs bei 935° ein. Die eutektischen Geraden verlaufen bei etwa 930 u. 870°; die zugehörigen eutektischen Lsgg. enthalten ca. 22, bzw. 50,5% As. Die Schmelzen von 54—45% Mn — u. zwar diejenigen von 54—47,2 nach erfolgtem Abschrecken, die arsenreichen zum Teil auch bei langsamerer Abkühlung — wurden vom Magnet angezogen. Keinesfalls kann die *Verb. Mn₂As* (nach WEDEKIND) zur Erklärung des Magnetismus der Manganarsenide herangezogen werden. — Die Lsgg. bis zu 62% Mn waren verhältnismäßig dicht und gegen Schlag widerstandsfähig, die Schmelzen mit 59,2 und 57% Mn hatten grobstrahliges Gefüge und waren sehr spröde; mit weitersteigendem As-Gehalt wurden sie stark porös u. zerfielen leicht zu Pulver. (Metallurgie 8. 737—41. 8/12. 1911. Metallograph. u. Metallurg. Lab. Bergakademie. Freiberg i. Sachsen.) BLOCH.

Organische Chemie.

Emil Fischer, Nachtrag zu der Abhandlung: Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang. Der Vf. wollte (vgl. LIEBIGS Ann. 381. 123; C. 1911. II. 127) vor allen Dingen aufmerksam machen auf die Unsicherheit aller Konfigurationsbest., die aus Substitutionen am asymmetrischen C-Atom abgeleitet sind. Die Grundlagen der Stereochemie, soweit sie die Statik des Moleküls betreffen, werden dadurch nicht erschüttert. Bei Prozessen wie der B. der beiden inaktiven Dibrombernsteinsäuren in ungleichem Verhältnis durch Addition von Br an Fumarsäure handelt es sich um ein ähnliches Phänomen wie die WALDENSche Umkehrung. Trotzdem ist es nicht zulässig, solche Konfigurationsänderungen allgemein als *Waldensche Umkehrung zu bezeichnen* (MC KENZIE), denn dieser Name wurde speziell für die Umwandlung eines optischen Körpers in den Antipoden gewählt. — Die Konfiguration der beiden Dibrombernsteinsäuren ist nach neueren Unterss. von MC KENZIE (Proceedings Chem. Soc. 1911. 150) und HOLMBERG (Svensk Kemisk Tidskrift 1911. Nr. 5; Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 145; C. 1911. II. 940) umgekehrt als man bisher vielfach annahm; denn die aus der Maleinsäure als Hauptprod. entstehende Dibrombernsteinsäure, die man nach der B. als Mesoform ansehen konnte, ist in zwei optische Komponenten spaltbar, entspricht also der Traubensäure.

Die für die Möglichkeit der Entstehung zweier Isomeren früher angegebenen Beispiele werden nochmals durchgesprochen und zum Teil rektifiziert. Bei eigenen

Vers. der Oxydation des Zimtamids und des Cinnamoylglycins ist nur die Isolierung von je einem Dihydroxyderivat gelungen. — Andere Beobachtungen in der Literatur beweisen aber zweifellos, daß die B. von stereoisomeren gesättigten Verb. aus ungesättigten Körpern entgegen der Ansicht von WERNER und VAN'T HOFF auch ohne Halogen stattfinden kann, z. B. bei der Reduktion dialkylierter Fumarsäuren. So liefert die Reduktion von Δ_1 -Tetrahydrophthalsäure nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 258. 218; C. 90. II. 433) mit Natriumamalgam zwei stereoisomere Hexahydrophthalsäuren. Bei der Reduktion von Dimethylfumarsäure wurden von FITTIG u. KETTNER (LIEBIGS Ann. 304. 178; C. 99. I. 668) 58% in die hochschmelzende und 39% in die niedrighschmelzende s-Dimethylbernsteinsäure verwandelt. — Daß die Anlagerung des Wasserstoffs sterisch je nach dem angewandten Reduktionsmittel verschieden erfolgen kann, scheint das Beispiel der Phenylpropionsäure zu beweisen. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. erhielt ARONSTEIN und HOLLEMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 481; C. 89. II. 23) gewöhnliche Zimtsäure. Dieselbe Beobachtung machten LIEBERMANN und TRUCKSÄSZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4659; C. 1910. I. 177) beim Kochen mit Zn u. A., während das Phenylpropionsäurehydrobromid bei der gleichen Behandlung Allozimtsäure gegeben hatte (LIEBERMANN, SCHOLZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 951; C. 92. I. 708). Schon bei gewöhnlicher Temp. wird *Phenylpropionsäure* durch Zinkstaub u. 50%ig. Essigsäure bei Ggw. von sehr wenig Platin in *Zimtsäure* verwandelt und diese Umwandlung findet sehr wahrscheinlich primär, d. h. nicht etwa über intermediär gebildete Allozimtsäure, statt. Im Gegensatz zu diesen Resultaten erhielten PAAL und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3930; C. 1909. II. 1807) bei der Reduktion der Phenylpropionsäure mit H bei Ggw. von kolloidalem Pd nur Allo-, bezw. Isozimtsäure und erblickten darin einen Beweis für die maleinoide Natur der Allozimtsäure, während ARONSTEIN u. HOLLEMAN dasselbe für die Zimtsäure gefolgert hatten. — Der Vf. ist der Ansicht, daß beide Schlüsse unsicher sind u. daß bei der Umwandlung von Acetylenkörpern in Äthylenderivate in sterischer Beziehung dieselben Verhältnisse bestehen, wie bei dem Übergang der Äthylenkörper zu gesättigten Substanzen mit asymmetrischen C-Atomen. In bezug auf die Unsicherheit aller *Konfigurationsbestst.*, die auf dem *Übergang von ungesättigten Substanzen in gesättigtere* beruhen, schließt sich der Vf. ganz den Bedenken an, die namentlich A. MICHAEL gegen die Darlegungen von J. WISLICENUS geäußert hat. Dagegen liegt kein Grund vor, deshalb die ganze Stereochemie der ungesättigten Verb. zu verwerfen.

Zimtamid gibt in Aceton mit KMnO_4 *Phenylglycerinsäureamid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; mkr. breite, fast rechteckige Platten; makroskopische silberglänzende Blättchen (aus h. A.); F. 161–162° (korr.); sll. in h. W., Aceton; gibt beim Kochen mit Alkali NH_3 und einen benzaldehydartigen Geruch; bei der Verseifung mit Baryt entsteht die hochschmelzende *Phenylglycerinsäure*, Tafeln (aus Acetyltetrachlorid). — *Cinnamoylglycin* gibt in NaOH mit KMnO_4 *Phenylglyceringlycin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$; Prismen (aus h. Isobutylacetat); F. 144–145° (korr.); ll. in A. und Aceton, wl. in Ä., Chlf. und PAe; sll. in h. W. — Der weiße mit AgNO_3 gebildete Nd. löst sich in der h. Fl. und scheidet mkr. prismatisch ausgebildete Formen ab. (LIEBIGS Ann. 386. 374–86. 16/1. 1912. [15/11. 1911.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Paul Pascal, *Benutzung des magnetischen Feldes zur Konstitutionserforschung (XII und XIII)*. (Fortsetzung von Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 868; C. 1911. II. 1851.) In den Aldehyden und Ketonen besitzt die CO-Gruppe reduzierende Eigenschaften. Dieselben gehen verloren, wenn sich in der Nachbarschaft der CO-Gruppe ein O- oder N-Atom, das ist ein Element befindet, welches im Sinne der THELESCHEN Theorie sehr wirksame Partialvalenzen besitzt. Es wäre in der

CO-Gruppe also ein Affinitätsrückstand anzunehmen, der durch die freien, punktierten Valenzen des Schemas $\text{>C}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ ausgedrückt werden könnte. Bei den Aldehyden und Ketonen kommt bekanntlich der CO-Gruppe in der molekularen magnetischen Empfindlichkeit der Wert $+18 \cdot 10^{-7}$ zu. Die Doppelbindung zwischen C und O würde also, wenn die Empfindlichkeit des O hier noch $= -48 \cdot 10^{-7}$ ist, $+66 \cdot 10^{-7}$ bewirken. Bei den SS. und Estern kommt der Doppelbindung C:O nur noch der Wert $+13 \cdot 10^{-7}$ zu; der Einfluß der CO-Gruppe ist hier also sehr gesunken und gleichzeitig sind ihre reduzierenden Eigenschaften nahezu geschwunden. Die Amide und Imide liefern Resultate, die zwischen den Aldehyden, bezw. Ketonen und SS., bezw. Estern liegen. S_M ist die molekulare magnetische Empfindlichkeit, R die Rolle, welche der O und die Doppelbindung und L diejenige, welche die Doppelbindung allein dabei spielt, alle Werte mit dem Index -10^{-7} :

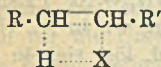
	S_M	R	L
Formamid	228	16	+32
Acetamid	355	19,5	+28,5
Benzamid	753	13	+35
Oxamid	406	2 × 21,5	+2 × 26,5
Dimethyloxamid	657	2 × 23,5	+2 × 24,5
Phthalamid	951	2 × 22	+2 × 26
Harnstoff	350	49,5	-1,5
Succinimid	492	2 × 15,75	+2 × 32,25
Äthylsuccinimid	750	2 × 21,25	+2 × 26,75
Phthalimid	816	2 × 29,25	+2 × 18,95

Die Doppelbindung zwischen C und O hat also bei den Monamiden nur den Wert $+32 \cdot 10^{-7}$, bei den Diamiden und Imiden den Wert $+26 \cdot 10^{-7}$. Im Harnstoff ist der Einfluß der CO-Gruppe völlig geschwunden, weil offenbar die Partialvalenzen der beiden N-Atome genügen, um die freien Valenzen der Doppelbindung vollständig abzusättigen. Das Gleiche gilt für das Äthylcarbonat [$S_M = -786 \cdot 10^{-7}$].

Die Säurechloride liefern Werte, die mit den Gesetzen der Additivität nahezu völlig übereinstimmen. Hier übt die Doppelbindung trotz der Ggw. der Partialvalenzen des Cl ihren vollen Einfluß aus.

Halogenverbb. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 862. 1010; C. 1911. I. 1540. 1541; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1060; 7. 17; C. 1910. I. 246. 807; Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 5; C. 1910. I. 809).

Anormale Derivate. Der mittlere Wert der Erniedrigung der mol. magnetischen Empfindlichkeit beträgt also für die Monochlorderivate $31,5 \cdot 10^{-7}$, für die Monobromderivate $42,5 \cdot 10^{-7}$, für die Monojodderivate $42,5 \cdot 10^{-7}$. In diesen anormalen Halogenderivaten, welche theoretisch befähigt sind, Halogenwasserstoff abzuspalten, ist bereits eine Andeutung der Doppelbindung, die durch das nebenstehende Schema ausgedrückt wird, vorhanden. Da die



Nachbarschaft einer mehrfachen Bindung u. einer O-haltigen Gruppe eine Erhöhung des Diamagnetismus hervorruft, so ist in den O-haltigen Monohalogenderivaten eine relativ geringe Abnahme des Diamagnetismus zu erwarten, was auch der Fall ist. So zeigt α -Chlorpropionsäure ein S_M von $-611 \cdot 10^{-7}$, ber. 634,5, Differenz 23,5, der α -Bromisovaleriansäuremethylester ein S_M von $-1082 \cdot 10^{-7}$, ber. 1112,5, Differenz 30,5. Die Erniedrigung der mol. magnetischen Empfindlichkeit erreicht also bei den Halogenderivaten 31,5 57, bezw. 42,5 57 des Wertes einer echten Doppelbindung (57). — Auch bei den 4 folgenden Verbb. ist eine Doppelbindung angedeutet (Austritt von HCl, bezw. H_2O) und eine Erniedrigung der magnetischen Empfindlichkeit vorauszusehen (D = Differenz):

	SM gef.	SM ber.	D
<i>Chlor-1-dinitro-2,4-benzol</i>	891	883	32
<i>Pikrylchlorid</i>	918	948,5	30,5
<i>Äthylidiphenylcarbinol</i>	1521	1549,5	28,5
<i>Diphenylbenzylcarbinol</i>	1921	1942,5	21,5

Diese Erniedrigungen lassen sich berechnen. Die Erniedrigung der mol. magnetischen Empfindlichkeit ist bei den Polyhalogenderivaten noch größer, wie bei den Monohalogenderivaten, vor allem bei denjenigen, welche die Halogenatome an dem gleichen C-Atom enthalten. SM des *Dibromzimtsäureäthylesters* 1745, ber. 1805, des *Äthyleniodids* 1119, ber. 1177. Die mittlere Erniedrigung beträgt bei den Dichlorderivaten $45 \cdot 10^{-7}$, bei den Dibromderivaten $60 \cdot 10^{-7}$, bei den Dijodderivaten $58 \cdot 10^{-7}$. Wenn eine offene Kohlenstoffkette mehrere benachbarte C-Atome enthält, welche Halogen tragen, so verstärkt sich die Erniedrigung der magnetischen Empfindlichkeit noch mehr, ohne aber den für mehrere Doppelbindungen in Betracht kommenden Wert $110 \cdot 10^{-7}$ zu erreichen. Gewisse H-Atome werden durch 2 Halogenatome s. angezogen, so daß sich diese Wrkgg. gegenseitig aufheben. So differiert beim *Tribromhydrin* die mol. Empfindlichkeit ($-1228 \cdot 10^{-7}$) nur um $70 \cdot 10^{-7}$ von der aus der Additivität sich ergebenden. Die Erniedrigung des Diamagnetismus ist eine geringere, wenn ein leichter Austritt von Halogenwasserstoff nicht möglich ist, oder ein solcher eine bereits bestehende mehrfache Bindung komplizieren würde. Dies ergibt sich aus den Halogenderivaten der Äthylenverb. u. den aromatischen Verb. Bei letzteren beobachtet man nur dann Abweichungen vom Gesetz der Additivität, wenn der Kern eine O- oder N-haltige Gruppe in der o-Stellung zu den beiden Halogenen enthält:

	SM gef.	SM ber.	D
<i>Dichloracetylen</i>	526	548	22
<i>Dibromacetylen</i>	748	767,5	19,5
<i>Chloranil</i>	1173	1205	32
<i>Pentabromphenol</i>	2020	2079	52
<i>Dibrom-2,6-nitro-4-phenol</i>	1745	1205	60

Sehr beträchtlich wird die Erniedrigung der magnetischen Empfindlichkeit, wenn sich mehrere Halogenatome um ein zentrales C-Atom gruppieren, und zwar steigt die Erniedrigung mit der Zahl und dem Mol.-Gew. der Halogene:

	SM gef.	SM ber.	D
<i>Äthylidenchlorid</i>	598	634,5	36,5
<i>Amylidenchlorid</i>	973	1005	32
<i>Önanthylidenchlorid</i>	1214	1251,5	37,5
<i>Tetrabromäthan</i>	1287	1406	119
<i>Dichlordibromäthan</i>	1131	1186,5	55,5
<i>Pentachlorhexandion</i>	1347	—	—
<i>Hexachlorhexantrion</i>	1509	—	—
<i>Pentachloräthan</i>	1033	1156	123
<i>Disfluoralkohol</i> , $\text{CHF}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	430	426	—4
<i>Disfluoracetamid</i> , $\text{CHF}_2 \cdot \text{CONH}_2$	429	421,5	—7,5
<i>Trifluorkresol</i> , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CF}_3)$	873	863	—10
<i>Fluorbromessigsäure</i> , $\text{CHFBr} \cdot \text{COOH}$	619	656	37
<i>Fluordibromäthan</i> , $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBrF}$	812	863,5	51,5
<i>a. Disfluordibromäthan</i> , $\text{CHF}_2 \cdot \text{CHBr}_2$	891	897,5	6,5

Das Fluor verhält sich, wie bereits l. c. gesagt worden ist, anders, als die übrigen Halogene.

Die Erniedrigung des Diamagnetismus einer Polyhalogenverb. ist weniger auffällig, wenn der Halogengruppe eine O-Gruppe benachbart ist: So beträgt beim *Chloral* die S_M $-705 \cdot 10^{-7}$, ber. 766, Differenz 61, beim *Trichloräthylacetat* $-1036 \cdot 10^{-7}$, ber. 1114,5, Differenz 78,5, beim *Tribromäthylacetat* $-1245 \cdot 10^{-7}$, ber. 1443, Differenz 198.

Analoge, wenn auch weniger markante Erscheinungen findet man bei einigen aromatischen Verb., deren Ringkohlenstoffatome mit Halogen gesättigt sind. So zeigt das *Hexachlorbenzol* das S_M von $-1535 \cdot 10^{-7}$, ber. 1647, das *Tetrajodpyrrol* ein solches von $-1970 \cdot 10^{-7}$, ber. 2203,5. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 111 bis 121. 5/2. 159—63. 20/2. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

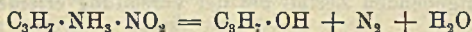
Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf die sekundären Alkohole; Erkennung der primären und sekundären Alkohole mit höherem Molekulargewicht.* (Vgl. S. 557.) Während die primären Alkohole mit höherem Mol.-Gew. sich beim Erhitzen mit KOH im Rohr auf 230° quantitativ in die korrespondierenden SS. verwandeln, werden die sekundären Alkohole bei der gleichen Behandlung nur zum geringen Teile zu SS. oxydiert, in der Hauptsache dagegen in zwei- bis dreifach kondensierte Alkohole übergeführt. So liefert *Isopropylalkohol* beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht KOH im Rohr auf $200-205^\circ$ während 16 Stdn. neben etwas Ameisensäure und Essigsäure *Methylisobutylcarbinol*, $C_6H_{14}O$, Kp. $130-131^\circ$, D. $^\circ$ 0,8292, u. *Dimethyl-2,4-heptanol-6*, $C_8H_{20}O$, Kp. $194-195^\circ$, D. $^\circ$ 0,8801. Der sekundäre *Butylalkohol* bildet bei der gleichen Behandlung bei $220-230^\circ$ außer etwas Ameisensäure u. Propionsäure sekundären *Dibutylalkohol*, $C_8H_{18}O$, Kp. $167-168^\circ$, D. $^\circ$ 0,8500, und sekundären *Tributylalkohol*, $C_{12}H_{26}O$, Kp. $250-253^\circ$, D. $^\circ$ 0,9201. Aus *Caprylalkohol* erhält man beim Erhitzen mit dem halben Gewicht KOH auf 220° am Rückfußkühler (Cu-Kolben) neben wenig Ameisensäure, Oenanthsäure u. Oxalsäure *Dicaprylalkohol*, $C_{14}H_{30}O$, Kp. $_{18}$ 180° , D. 16 0,8351. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 222—25. [22/1.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 145—54. 16/2.) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die Konstitution der durch Esterifizierung des Glycerins mittels Phosphorsäure oder Mononatriumphosphat entstehenden Glycerophosphorsäure.* Vor einigen Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 47; C. 1904. I. 431) hatte Vf. bei der Esterifizierung des Glycerins durch Phosphorsäure die α -Glycerophosphorsäure, $PO(OH)_2(OCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH) + 1/2 H_2O$ erhalten, deren Brucinsalz mit 9 Mol. W. krystallisiert u. wasserfrei bei 181° schm. TUTIN und HAHN (Journ. Chem. Soc. London 89. 1749; C. 1907. I. 530) folgern dagegen aus ihren Arbeiten, daß das Prod. der Esterifizierung des Glycerins durch Phosphorsäure ein Gemisch von α - und β -Glycerophosphorsäure sei, während PAOLINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 807; C. 1911. II. 848) behauptet, daß bei der Esterifizierung des Glycerins durch Mononatriumphosphat nach POULENC β -Glycerophosphorsäure entstehe. Vf. hat infolgedessen die Verss. von PAOLINI wiederholt u. von neuem festgestellt, daß das Hauptprod. der Esterifizierung des Glycerins durch Phosphorsäure oder Mononatriumphosphat die α -Glycerophosphorsäure ist, deren neutrales Brucinsalz in der Kälte mit 9, in der Wärme mit 4 Mol. W. krystallisiert und wasserfrei bei 181° schm. Dieselbe α -Glycerophosphorsäure erhält man, wenn man eine wss. Lsg. von 3 Mol. α -Glycerinmonobromhydrin mehrere Stdn. mit Silberphosphat (1 Mol.) auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der zunächst entstehende neutrale Ester spontan zur α -Glycerophosphorsäure verseift wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 220—22. [22/1.*] — Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 169—72. 20/2.) DÜSTERBEHN.

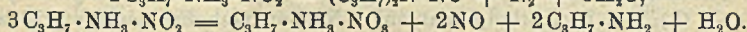
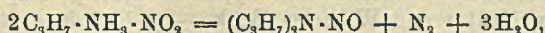
Stephan Minovici und Bella Hausknecht, Über einige Chlorderivate des Cholesterins. 60 g Cholesterin wurden in 750 ccm A. gel. und bei Zimmertemp. einem kräftigen Chlorstrom ausgesetzt, bis sich das Ganze gel. hat. Die so entstehende ölige Fl. wird im Vakuum über H_2SO_4 eingengt. Die nach einigen Tagen sich ausscheidende schneeige Krystallmasse wird abgesaugt in A. umkrystallisiert, hierbei füllt ein in A. unl. Körper (B) aus, der in A. in Lsg. gegangene (A) erstarrt alsbald. Aus A. umkrystallisiert seidenglänzende Krystallnadelchen, F. der krystallwasserhaltigen Substanz 125° , der krystallwasserfreien 130° . *Zus.* $C_{30}H_{74}Cl_2O_3$. Alle Verss., diese Substanz zu dehalogenieren oder durch die gewöhnlichen Reduktions- oder Oxydationsmittel zu reduzieren oder zu oxydieren, verliefen negativ. — Der in A. unl. Körper (B) wurde in Chlf. gel., im Vakuum zur Trockne eingengt, das dabei hinterbleibende Krystallaggregat wird mit A. ausgekocht, der Rückstand in Ä. gel. und die Lsg. mit A. versetzt. Nach einigen Tagen fallen farblose, lange Prismen aus; F. 195° ohne Krystallwasser. *Zus.* $C_{28}H_{52}O_{2,5}Cl$ oder $C_{26}H_{104}O_3Cl_2$. — 60 g Cholesterin wurden ferner mit 120 ccm konz. HCl verrieben und die Emulsion in das gleiche Volumen Perhydrol (MERCK) tropfenweise eingetragen. Unter Aufschäumen und Cl-Entw. ballt sich das ganze zu einer festen M. zusammen. Aus A. und Ä. feine Krystallnadelchen, F. 123° , sind krystallwasserhaltig. *Zus.* $C_{26}H_{47}ClO$. — Über die mögliche Konstitution des Körpers (A) vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 38. 46–52. 6/1. 1912. [12/11. 1911.] Bukarest. Lab. f. analyt. Chemie der Univ.)

RONA.

Prafulla Chandra Ray und Jitendra Nath Rakshit, Nitrite der Alkylammoniumreihe. Teil II. *Propylammoniumnitrit und Butylammoniumnitrit und ihre Zersetzung durch Hitze.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 1470; C. 1911. II. 1018.) *n.-Propylammoniumnitrit*, $C_3H_7N \cdot HNO_2$, gelblichgrüne Fl., zerfällt langsam schon bei 32° , in regelmäßiger Zers. bei 70° im Vakuum in N_2 , Isopropylalkohol und W.; nebenbei entstehen bei der Zers. wenig Nitrosodipropylamin, NO und Propylamin. Neben der Hauptkr.:



treten noch ein:



Analog verläuft die Zers. des *n.-Butylammoniumnitrits*, $C_4H_9N \cdot HNO_2$, grünlichgelbe Fl. Nach Leitfähigkeitsmessungen von N. R. DHAR ist dieses Salz bei $31,7^\circ$ bei einer Verdünnung von 1 Mol. auf 16 l zu 67,9%, auf 2048 l zu 100% dissoziiert. (Journ. Chem. Soc. London 101. 141–43. Januar. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

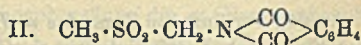
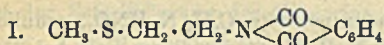
FRANZ.

Wilhelm Schneider, Über einige einfache schwefelhaltige Amine der Fettreihe. Da die Zus. des Cheirolins sich als die eines γ -Thiocarbimidopropylmethylsulfons, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : S$, herausgestellt hat (vgl. LIEBIGS Ann. 375. 207; C. 1910. II. 1300), so versuchte der Vf., die noch unbekannt, denkbar einfachsten Vertreter der *Aminosulfone* und aus ihnen die entsprechenden Senföle, d. h. *Isomeren u. Homologen des Cheirolins* darzustellen, weiter die bisherige unvollständige Kenntnis von den aliphatischen *Aminosulfiden* und *Aminosulfoxyden* zu erweitern. Dabei stellte sich folgendes heraus: Im Cheirolin und den ihm zugrunde liegenden Aminbasen sind N- und S-Atom durch eine Kette von 3 C-Atomen voneinander getrennt und üben keinen merklichen Einfluß aufeinander aus; die Verb. sind sehr beständig und lassen sich im Vakuum unzers. dest. Die nun hergestellten

Verbb., bei denen S- und N-Atom einander näher gerückt sind — es handelt sich um Verbb. von den Typen $R \cdot S(O, O_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und $R \cdot S(O, O_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ — zeigen aber in mancher Beziehung ein von den Zwischenprodd. der Cheirolinsynthese abweichendes Verhalten. Während z. B. das quartäre Jodid des γ -Amino-propylmethylsulfids imstande ist, entsprechend dem Verhalten der einfachen Alkylsulfide noch 1 Mol. Methyljodid an den Schwefel zu addieren unter B. eines Sulfoniumjodids, $CH_3 \cdot S(CH_3J) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, gelingt es nicht, bei der Methylierung von β -Aminoäthylmethylsulfid oder β -Aminodiäthylsulfid entsprechende Dijodmethylate zu erhalten; die Methylierung führt hier nur zum N-Monojodmethylat der Dimethylaminoäthylsulfide, $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$, wohl infolge einer „sterischen Behinderung“ der Reaktionsfähigkeit des S-Atoms durch die größere Nähe des quartären N-Atoms. Umgekehrt wirkt bei den quartären Jodiden der β -Aminosulfid-, -sulfoxyd- und -sulfonbasen der S-haltige Komplex auf die Haftfestigkeit des gebundenen N-Atoms lockernd ein: Die quartären Jodide der Cheirolinreihe sind gegen Alkalien vollkommen beständig, die Verbb. vom β -Aminotypus zerfallen jedoch äußerst leicht, zum Teil schon mit k. Alkali, unter Abspaltung von *Trimethylamin*; diese Alkaliempfindlichkeit infolge der Nachbarschaft der mehr oder weniger „negativen“ S-haltigen Gruppen wächst von den Sulfid- zu den Sulfonverbb.

Es wurde das nächst niedrigere Homologe des Cheirolins, das β -*Thiocarbimidoäthylmethylsulfon*, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : S$ untersucht; die entsprechende Äthylverbb. ließ sich nur in stark verunreinigter Form gewinnen. — Es wurde auch versucht, den Aminodimethyläther $CH_3 \cdot S \cdot CH_2NH_2$ zu synthetisieren, u. zwar auf folgendem Wege: Brommethylphthalimid wurde mit Natriummethylmercaptid zur Rk. gebracht; die entstandene Phthalylverb. $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$ wurde verseift; dabei zerfällt jedoch das äußerst unbeständige *Aminodimethylsulfid* in Mercaptan, Formaldehyd und NH_3 ; beim Verseifen mit W. trat aber als Nebenprod. neben diesen Zersetzungsprodd. der *Dithiomethylenglykoldimethyläther*, $(CH_3S)_2CH_2$, auf, der wahrscheinlich aus den Zersetzungsprodd. Formaldehyd und Methylmercaptan durch Kondensation entstanden war u. sich aus diesen Verbb. leicht synthetisieren läßt. Einen ähnlichen weitgehenden Zerfall bei der Verseifung erleidet das Phthalimido-dimethylsulfon.

Experimentelles. I. Amine vom Typus $R \cdot S(O, O_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, bearbeitet von **Max Müller** und **Wilhelm Beck**. — β -*Phthalimidöäthylmethylsulfid*, $C_{11}H_{11}O_2NS$ (I); aus Bromäthylphthalimid u. Natriummethylmercaptid; prismatische



Stäbchen (aus A.); F. 89°; gibt mit kochendem Alkali, dann mit S. β -*Aminoäthylmethylsulfid*, $C_6H_9NS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; piperidinartig riechende, stark basische Fl.; Kp. 146—148°; mischbar mit W., A. und Ä. — HCl-Salz; perlmutterglänzende, hygroskopische Blättchen; schm. unscharf oberhalb 120°. — Pikrat; goldgelbe, derbe Prismen (aus A.); F. 119°; ll. in W. — Pikrolonat; gelbe, seidenweiche Spieße (aus A.); zers. sich bei 187°; ll. in W. — Neutrales Oxalat; aus 1 Mol. Oxalsäure u. 2 Mol. Amin in A.; rhombische Blättchen (aus wss. A.); Rhomboeder (aus wenig W.); F. 197°. — Benzoylverb.; mkr. Blättchen (aus Essigester + Pae.); F. 57°. — *Jodmethylat des β -Dimethylaminoäthylmethylsulfids*, $C_6H_{16}NJS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$; aus β -Aminoäthylmethylsulfid in A. und überschüssigem CH_3J und Alkali; weiche Blättchen (aus A.); Zers.-P. 220,5°; gibt mit Alkali oder Na-Methylat Trimethylamin. — β -*Phthalimidodiäthylsulfid*, $C_{12}H_{13}O_2NS$ (vgl. I.); aus Bromäthylphthalimid u. Natriummethylmercaptid; gelblichweiß, mikrokristallinisch (aus A.); F. 39°; gibt bei der Verseifung β -*Aminodiäthylsulfid* (β -*Aminothiodiäthyläther*), $C_4H_{11}NS = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; farblose, leichte, nach Heringslake riechende, stark basische

Fl.; Kp. 163°; leicht mischbar mit W., A. und Ä. — HCl-Salz; hygroskopische Blättchen (aus A. + Aceton); F. 147°. — Saures Oxalat, $C_4H_{11}NS \cdot C_2H_2O_4$; Rhomben (aus wenig W.); F. 145,5°; wl. in A. — Pikrat; gelbe, verzerrte, anscheinend hexagonale Prismen (aus A.); F. 148°. — Pikrolonat; filzige, braungelbe, prismatische Nadelchen (aus A.); zers. sich bei 184°; wl. in W. — Benzoylverb.; Öl; siedet bei 40 mm nicht ganz unzers. gegen 221—222°. — *Di-(β-äthylthioäthyl)-sulfoharnstoff*, $(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$; aus β-Aminodiäthylsulfid und CS_2 ; dickfl., gelbes Öl; Krystalle; F. 15—18°. — *Jodmethylat des β-Dimethylaminodiäthylsulfids*, $C_7H_{18}NJS = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$; prismatische Spieße (aus A.); zers. sich bei 216,5°; ll. in W.; zerfällt mit Alkalien in Trimethylamin.

β-Aminoäthylmethylsulfoxyd, $CH_3 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus salzsaurem β-Aminoäthylmethylsulfid in W. und starkem H_2O_2 ; mit Wasserdampf unzers. flüchtiges Öl; Kp.₁₂ unscharf 148—160°. — Neutrales Oxalat, $(C_2H_5ONS)_2C_2H_2O_4$; kleine, etwas hygroskopische Blättchen; F. 165°. — Pikrat; derbe, schwefelgelbe Rhomboeder (aus A.); F. 158°; zll. in W. — Pikrolonat; gelbbraune Nadelchen (aus A.); zers. sich bei 205°; ll. in W. — *β-Aminodiäthylsulfoxyd*, $C_2H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus salzsaurem β-Aminodiäthylsulfid u. starkem H_2O_2 . — Neutrales Oxalat, $(C_2H_5ONS)_2 \cdot C_2H_2O_4$; Rhomben (aus A.); F. 176°. — Pikrat; gelbe, prismatische Krystalle (aus A.); F. 138°. — Pikrolonat; dunkelgelbe, verfilzte Nadeln (aus A.); zers. sich bei 190°; ll. in W. — *Jodmethylat des β-Dimethylaminodiäthylsulfoxyds*, $C_7H_{18}ONJS = C_2H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$; aus der Sulfoxydbase in Methylalkohol mit CH_3J und Na_2CO_3 ; verästelte Nadelchen (aus A.); F. 168°. — *γ-Aminopropylmethylsulfoxyd* (Sulfoxyd der Cheirolinreihe), $CH_3 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus γ-Aminopropylmethylsulfid und H_2O_2 ; flüchtig mit Wasserdämpfen. — HCl-Salz; krystallinisch, stark hygroskopisch. — Neutrales Oxalat, $(C_2H_5ONS)_2C_2H_2O_4$; kleine Blättchen; F. 197°; sehr leicht löslich in Wasser, swl. in Alkohol. — Pikrat; citronengelbe, verästelte Nadelchen; F. 143°; ll. in Wasser, wl. in Alkohol. — Pikrolonat; dunkelgelbe Spieße (aus Alkohol); zersetzt sich bei 210°; leicht löslich in W. — *β-Aminoäthylmethylsulfon*, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus salzsaurem β-Aminoäthylmethylsulfid und wss. $KMnO_4$; hygroskopisch; mit Wasserdampf nicht flüchtig. — $C_8H_{16}O_2NS \cdot HCl$; prismatische Spieße (aus absol. A.); F. 169°; sll. in W. — Pikrat; harte, hellgelbe, prismatische Rhomben (aus A.); F. 167°; ll. in W. — Pikrolonat; hellbraune Nadeln (aus A.); Zersetzungspunkt 225°; ll. in W. — $C_8H_{16}O_4N_2S_3 \cdot PtCl_6H_2$ (identisch mit WALTERS [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3047; C. 95. I. 17] Chloroplatinat des *Methylsulfonylamin*s); dunkelorange, derbe Rhomben; Zersetzungspunkt 227°. — Benzoylverb.; prismatische Nadeln (aus W.); F. 134°; ll. in A., wl. in Ä. — *Jodmethylat des β-Dimethylaminoäthylmethylsulfons*, $C_9H_{16}O_2NJS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2J$; aus β-Aminoäthylmethylsulfon in Methylalkohol und CH_3J bei 120°; schillernde Blättchen (aus 90%ig. A.); F. 220°; sll. in W. — *Di-(β-methylsulfonyl)äthyl)sulfoharnstoff*, $(CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$; aus dem Sulfon und CS_2 ; prismatische Nadeln (aus W.); F. 141°; l. in A., zwl. in Ä. — *β-Thiocarbimidoäthylmethylsulfon (Homocheirolin)*, $C_4H_7O_2NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : S$; aus β-Aminoäthylmethylsulfon wie beim Cheirolin; Blättchen (aus Methylalkohol); F. 46—47°; ll. in A., wl. in Ä. — *β-Aminodiäthylsulfon*, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus β-Aminodiäthylsulfid und Permangansäure. — $C_4H_{11}O_2NS \cdot HCl$; sternförmig gruppierte Nadelchen (aus A.); F. 101—102°. — Pikrat; kanariengelbe, derbe Rhomben (aus A.); F. 163°; wl. in W. — Pikrolonat; braungelbe Nadelchen (aus A.); Zersetzungspunkt 210°. — $(C_4H_{11}O_2NS)_2PtCl_6H_2$; derbe, orangefarbene Prismen; zers. sich bei 227°. — Chloraurat; weiche, dunkelgelbe Spieße (aus W.); F. 197°. — Benzoylverb.; rhombische Blättchen (aus W.); F. 86°. — *Di-(β-äthylsulfonyl)äthyl)sulfoharnstoff*, $(C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$; aus dem Sulfon und CS_2 ; prismatische, weiche Nadeln (aus W.); F. 141°; l. in A., wl. in Ä.

II. Amin vom Typus $R \cdot S(O_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$; bearbeitet von **Wilhelm Lohmann**. *Phthalimidodimethylsulfid*, $C_{10}H_8O_2NS$; aus Brommethylphthalimid und Natrium-methylmercaptid in A.; Krystalle; F. 114°; l. in h. W., zll. in A., ll. in Ä.; gibt mit W. bei 150—160° neben Phthalsäure, Mercaptan, Formaldehyd und NH_3 *Dithio-methylenglykoldimethyläther*, $C_2H_5S_2 = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$; entsteht auch aus 1 Mol. 40%ig. Formaldehyd und 2 Mol. Methylmercaptan bei 110°; leichte, farblose, ölige Fl. von intensivem, an Senf erinnerndem, jedoch nicht reizendem Geruch; Kp. 147°. — *Phthalimidodimethylsulfon*, $C_{10}H_8O_4NS$ (II.); aus Phthalimidodimethylsulfid in 100 Tln. sd. W. und wss. Permangansäure; Nadeln (aus W.); F. 203°; spaltet sich beim Verseifen in NH_3 , Formaldehyd etc. (LIEBIGS Ann. 386. 332—50. 16/1. 1912. [23/10. 1911.] I. Chem. Inst. d. Univ. Jena.)

BLOCH.

H. **Staudinger** und O. **Kupfer**, *Über Reaktionen des Methylens. III. Diazomethan*. (2. Mitteilung; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2197; C. 1911. II. 594.) *Diazomethan* entsteht bei der Einw. von Chlf. und KOH auf Hydrazin. Die Rk. ist in der Weise zu erklären, daß durch Einw. von 1 Mol. Chlf. auf 1 Mol. Hydrazin ein dem Isonitril analog gebautes Hydrazinderivat, $>C : N \cdot NH_2$, entsteht, das sich in Diazomethan $H_2C : N : N$ umlagert. Die Ausbeute an Diazomethan ist wenig befriedigend, indem einerseits das Hydrazin nur teilweise in Rk. tritt, und andererseits das Diazomethan auf das Hydrazin methylierend wirkt. Die Vff. haben nach ihrem Verf. das Diazomethan in reinem Zustande dargestellt. — Diazomethan sollte bei der Zers. in Methylen u. N zerfallen. Läßt man die Zers. in Ggw. von CO vor sich gehen, so vereinigt sich das Methylen mit dem Kohlenoxyd zu Keten. Diese Rk. ist umkehrbar; bei hoher Temp. zerfällt das Keten in Methylen u. CO.

Diazomethanlsgg. erhält man, wenn man zu einer h. Lsg. von 4 Mol. KOH in absol. A. nach Zusatz von 1 Mol. Hydrazin in absol. A. $1\frac{1}{4}$ Mol. Chlf. in absol. A. hinzutropfen läßt und mittels eines Stickstoffstromes das zuvor von Alkoholdämpfen befreite Diazomethangas in gut gekühlte Vorlagen drückt, die mit Ä. beschickt sind. Die so erhaltenen Lsgg. können direkt zur Methylierung Verwendung finden. Zum Nachweis des Diazomethans dient sein Verhalten gegen J. und SS. Geeignete Identifizierungsrrk. sind: Überführung von Phthalimid in Methylphthalimid mittels Diazomethan u. von Phenylsenföl in Phenylaminothiobiazol. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. des Diazomethans das Methylhydrazin. — Um das reine Diazomethan zu erhalten, ändert man den obigen Vers. in der Weise ab, daß man nach der Entfernung des A die mit N verdünnten Diazomethandämpfe in einer auf -80° abgekühlten Vorlage kondensiert. Man erhält es so als eine tiefgelbe, leicht bewegliche Fl., die bei -24 bis -23° siedet und bei -145° zu einer schwachgelben Krystallmasse erstarrt. Es ist sowohl in gasförmigem, wie in fl. Zustande außerordentlich explosiv. In äth. Lsg. ist es ganz ungefährlich. Das Keten wird erhalten, wenn man durch ein ca. 1%ig. äth. Diazomethanlsg. bei Zimmertemp. CO leitet und das Kohlenoxyd-Diazomethan-Äthergemisch eine auf $400-500^\circ$ erhitzte Quarzröhre passieren läßt.

Die Vff. haben auf einige Derivate des Hydrazins Chlf. in Ggw. von alkoh. KOH einwirken lassen. — *Benzoylhydrazin* wird hierbei verseift, man erhält Benzoesäure neben wenig Diazomethan. — Auf Phenylhydrazin wirken Chlf. und Kalilauge wenig ein. — *Asymm. Diphenylhydrazin* gibt beim Kochen mit Chlf. u. alkoh. KOH Benzophenon in 60% Ausbeute statt des erwarteten Diazodiphenylmethans. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 501—9. 24/2. [10/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

M. M. **Richter**, *Ist Aceton eine elektrisch erregbare Flüssigkeit?* Um über diese Frage im Interesse der Unfallverhütung Klarheit zu schaffen, hat die Berufs-

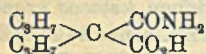
genossenschaft der chemischen Industrie bei dem Vf. ein Gutachten eingeholt. — Die Ansicht, daß KW-stoffe und ihre Halogen- und Cyanderivate als Nichtleiter, d. h. als Isolatoren angesprochen werden, ist nicht zutreffend. Vf. konnte als Mitglied der Kommission, welche den Ursachen der Benzintankbrände in Blexen und Rummelsburg nachzugehen hatte, den Nachweis erbringen, daß es überhaupt keine Fl. gibt, welche als vollkommener Isolator fungieren kann. Feste Isolatoren, z. B. *Paraffin*, werden in geschmolzenem Zustande leitend. — Untersucht wurden Handelsacetone von der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. SCHERING u. vom Vf. hergestelltes chemisch reines Aceton. Es zeigte sich, daß beim Durchströmen des Acetons durch Röhren EMKK. nicht auftreten. Die *Leitfähigkeit* chemisch reinen Acetons ergab sich gleich 10^{-4} reziproke Ohm bei 15° . Wurde das zu den Verss. benutzte Metallgefäß isoliert u. dem Aceton eine Ladung von 5000 Volt erteilt, so floß die Ladung bei Erdung schon mit der Hand sofort zur Erde ab, im Gegensatz zu einem Bzn., welches eine Leitfähigkeit gleich 2×10^{-12} bei 15° besaß. Die Leitfähigkeit der Handelsware war infolge von Verunreinigungen eine größere als die des chemisch reinen Acetons. Auch Verss., durch Bewegungen von Wolle in Aceton Reibungselektrizität zu erzeugen, fielen durchweg negativ aus. Das Aceton ist demnach zu den nicht elektrisch erregbaren Fl. zu rechnen. (Chem.-Ztg. 35. 1375. Karlsruhe.)

BUSCH.

Emil Fischer, Julius Holzappel und Hans v. Gwinner, Über optisch-aktive Dialkyllessigsäuren. Nach Unterss. an der optisch-aktiven Propylisopropylcyanessigsäure genügt der Unterschied von Propyl und Isopropyl, um eine ziemlich starke optische Asymmetrie des Moleküls hervorzubringen (vergl. E. FISCHER, FLATAU, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1909. 876; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2981; C. 1909. II. 687. 1214). Die neuen Verss. an der Butylisobutyllessigsäure ergeben, daß auch der Strukturunterschied zwischen Butyl und Isobutyl eine erhebliche *optische Asymmetrie* hervorruft. Auch durch die optische Spaltung der racemischen Propylisobutyllessigsäure ließ sich eine rechtsdrehende Säure von $[\alpha]_D^{22} = +9,8^{\circ}$ gewinnen. Dagegen führte die Spaltung bei Propylisopropyllessigsäure (über das Chinidinsalz) nur einige Male zu einer schwach drehenden S.

Isobutylmalonester. $C_{11}H_{20}O_4$; Kp.₁₀ 111—113° (korr.); gibt mit Na, A. und Isobutylbromid auf dem Wasserbad *Butylisobutylmalonsäurediäthylester*, $C_{18}H_{32}O_4$; Öl; Kp.₁₀ 137—140°; gibt mit wss.-alkoh. NaOH *Butylisobutylmalonsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$; farblos, krystallinisch; schm. nicht ganz konstant unter beginnender Gasentw. bei 136—138°; merklich l. in h. W., sl. in Alkalien und wss. NH_3 . — Na-Salz; Krystalle. — Ag-Salz; farblos, nicht deutlich krystallinisch. — Ca- und Ba-Salz; krystallinische Ndd. — Die S. wird bei 160° (unter CO_2 -Verlust) in *Butylisobutyllessigsäure*, $C_{10}H_{20}O_2$, übergeführt; schwach riechendes Öl; Kp.₁₀ 145—145,5° (korr.); wl. in W.; ll. in Alkalien und NH_3 . — NH_4 -Salz; zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. in die freie S. — Ca-Salz, swl. in W. — Ag-Salz; mkr. Nadeln (aus NH_3). — Mit Brucin scheidet sich zuerst das Brucinsalz (mkr. Prismen; ll. in A., wl. in W.) der *d-Butylisobutyllessigsäure* aus; letztere bildet ein Öl vom Kp.₁ nahe 100°; D.^{21,5} 0,8927; $[\alpha]_D^{21,5} = +5,73^{\circ}$; $[\alpha]_D$ in Xylol (0,02355 g gel. zu 0,16615 g) = $+0,45^{\circ}$; $[\alpha]_D$ in A. (0,02240 g gel. zu 0,1641 g) = $+0,41^{\circ}$; $[\alpha]_D$ in $\frac{1}{4}$ -n. NaOH (0,02190 g gel. zu 0,21578 g) = $+0,36^{\circ}$. — *Propylisobutylmalonsäurediäthylester*, $C_{14}H_{26}O_4$; aus Isobutylmalonester, Na, A. und n-Propyljodid auf dem Wasserbad; Öl; Kp.₁₀ 126° (korr.); gibt mit wss.-alkoh. NaOH *Propylisobutylmalonsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$; derbe Prismen oder Platten (aus h. W.); sintert von 135° an; schm. gegen 147—149° (korr.); ll. in A. und Ä., wl. in Bzl.; gibt mit $AgNO_3$ einen undeutlich krystallinischen, farblosen Nd., geht, auf 160° erhitzt, in *Propylisobutyllessigsäure*, $C_9H_{16}O_2$, über; Öl; Kp.₁₂ 125—127°; ll. in A. und Ä., swl. in W.; ll. in NH_3 ; D.²⁰ 0,8928. — Ag-Salz; weißer, lockerer Nd. von mkr. Nadelchen. — Ca-Salz; mkr. Nadeln. Mit

Brucin scheidet sich das Brucinsalz der d-S. aus (mkr. Prismen; ll. in A., wl. in W.). Die freie *d*-Propylisobutylelessigsäure bildet ein Öl vom Kp._{0,5} ungefähr 100° und D.²⁰ 0,8876; $[\alpha]_D^{22} = +9,8^\circ$. — Propylisopropylelessigsäure; die Darst. nach der Malonestermethode durch Einführung von Propyljodid in Isopropylmalonester mit Na-Äthylat ist nicht gelungen und bestätigt die Angaben von E. FISCHER und DILTHEY (LIEBIGS Ann. 335. 337; C. 1904. II. 1380) über die Schwierigkeit der Bereitung von Diisopropylmalonester. Die Vf. gingen daher aus von der Propylisopropylecyanessigsäure, führten diese durch 18-stünd. Erhitzen mit starker H₂SO₄ in das Monamid der Propylisopropylmalonsäure, C₉H₁₇O₃N (Formel nebenstehend),



über (farblose, büschelförmig verwachsene Prismen aus h. W.; schm. gegen 137° korr. unter Gasentw.; ll. in A. und Aceton; wl. in h. Lg. u. Bzl.), erhitzten dieses über freier Flamme, wobei gegen 250° das Propylisopropylelessigsäureamid, C₈H₁₇ON, überdestillierte (Nadeln oder Spieße aus 25 Tln. h. W.; riecht besonders in h. wss. Lsg. mentholähnlich; F. 131—133° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, Essigester, swl. in PAe.); diese wurde mit 70%ig. H₂SO₄ und NaNO₂ bei 80° in Propylisopropylelessigsäure, C₈H₁₆O₂, umgewandelt; Öl; Kp.₉ 112—113°; D.¹⁷ 0,9076. — Chinidinsalz; büschelförmig angeordnete Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 247—57. 10/2. [17/1.])

BLOCH.

Edward Percy Frankland und Henry Edgar Smith, *Die Einwirkung aliphatischer Amine auf symm. Dibrombernsteinsäure*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1775; C. 1911. II. 1918.) Dibrombernsteinsaures Propylamin, C₁₀H₂₀O₄N₂Br₂, hexagonale Tafeln aus A., F. 139°, zers. sich bei 165°, liefert beim Eindampfen seiner Lsg. in A. und wenig W. ein Gemisch von Propylaminhydrobromid und saurem monobrommaleinsaurem Propylamin, C₇H₁₂O₄NBr, Nadeln aus A., F. 93°. — Dipropylaminobernsteinsäure, C₁₀H₂₀O₄N₂, aus 10 g Dibrombernsteinsäure in 100 ccm A. bei ca. $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 8,55 g Propylamin, Krystalle aus wss. NH₃, zers. sich bei 278°, unl. in A., Ä., wl. in h. W., ll. in konz. SS., NH₃. C₁₀H₂₀O₄N₂·HCl, Nadeln aus alkoh. HCl, F. 187° (Zers.), ll. in W., unl. in A., Ä. C₁₀H₂₀O₄N₂·2HCl, wenig beständig. Cu·C₁₀H₁₈O₄N₂, hellblaues Pulver, unl. in W., wird bei ca. 230° rot u. zers. sich bei 262—263°. — Dinitrosodipropylaminobernsteinsäure, C₁₀H₁₈O₆N₄, aus Dipropylaminobernsteinsäure, in konz. HCl gel., und 2 Mol. NaNO₂ in W., Nadeln, F. 157° (Zers.), unl. in k. W., sl. in A., Ä.

Dibutylaminobernsteinsäure, C₁₂H₂₄O₄N₂, aus 5 g Dibrombernsteinsäure in 70 ccm A. u. 5,4 g n-Butylamin beim Erhitzen auf dem Wasserbade, Krystalle aus konz. HCl durch W. gefällt, zers. sich bei 289—290°, wl. in h. W., unl. in A., Ä., ll. in konz. SS. und wss. NH₃. C₁₂H₂₄O₄N₂·HCl, Tafeln aus alkoh. HCl, zers. sich bei 195—196°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Cu·C₁₂H₂₂O₄N₂, hellblaues Pulver, unl. in W., wird bei 230—235° rot, zers. sich bei 265—267°. — Dinitrosodibutylaminobernsteinsäure, C₁₂H₂₂O₆N₄, aus Dibutylaminobernsteinsäure in wenig konz. HCl u. 2 Mol. NaNO₂, Nadeln, F. 147° (Zers.), unl. in k. W., sl. in A., Ä. (Journ. Chem. Soc. London 101. 57—61. Januar. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

H. Ley und H. Winkler, *Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen*. (Stereoisomere Kobaltisalze der α -Aminosäuren.) Dieselbe Isomerie wie bei den Kobaltisalzsalzen des Glycins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3894; C. 1909. II. 1735) zeigt sich auch bei den Verbb. der α -Aminopropionsäure, die dem Glycin im chemischen wie elektrochemischen Charakter durchaus ähnlich ist. Die stereoisomeren Kobaltisalze dieser S. zeigen mit denen des Glycins die größte Ähnlichkeit, auch in der Bildungsweise. Als typische innere Komplexsalze sind die Salze äußerst wenig

dissoziiert; die sehr geringe, jedoch noch meßbare elektrische Leitfähigkeit deutet auf minimale Dissoziation im Sinne der Gleichung:

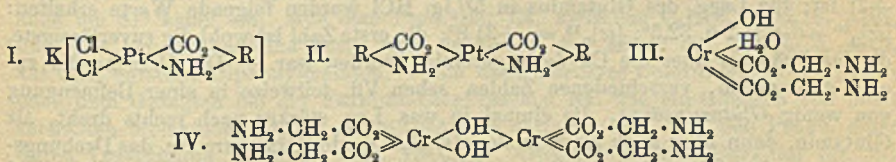


oder auf einen stufenweisen Dissoziationsvorgang. Auch die Leitfähigkeit der roten Form des Kobaltglycins ist sehr gering. — Verss., die beiden Formen des α -Alaninkobalts ineinander umzuwandeln, führten zu keinem positiven Ergebnis. Die Absorptionskurven der beiden Formen des Kobalti- α -alanins sind mit denjenigen der Kobaltglycine so gut wie identisch. Zum Vergleich wurden die beiden *Dinitrotetramminkobaltisalze*, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}(\text{NO}_3)$, auf ihre Lichtabsorption untersucht. (Kurve im Original.) Chloride und Nitrate geben gleiche Kurven. Die Schwingungskurven der Croceo- und Flaveosalze zeigen große Ähnlichkeit; nur im äußersten Ultraviolett findet sich bei den ersteren ein drittes Band, während letztere in dieser Spektralregion kontinuierliche Absorption besitzen.

Bezüglich der Darst. des α - und β -Glycinkobalts ist zu erwähnen, daß bei der Trennung des roten Salzes von dem nicht in Rk. getretenen Kobaltihydroxyd das Gemisch zweckmäßig bei nur wenig erhöhter Temp. mit SO_2 behandelt wird. Bisweilen bildet sich bei der Darst. eine kleiner krystallinische, heller, violette Form, die völlig identisch mit dem violetten Dihydrat, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist. Die rote Form löst man zur Reinigung aus w., ca. 50%ig. H_2SO_4 um; feine, seidenglänzende, lange Nadelchen. Das Krystallwasser der beiden Salze ist verschieden fest gebunden. Während im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd von der roten Form in 5 Stdn. weniger als der zehnte Teil des W. abgegeben wird, verliert das Isomere in der gleichen Zeit mehr als $\frac{2}{3}$ des gesamten Krystallwassers; die letzten Anteile entweichen übrigens auch bei der violetten Form nicht bei gewöhnlicher Temp. (wie l. c. angegeben), sondern erst bei ca. 140° . Zwischen 120 und 140° verlor die violette Form noch 1%; der Verlust der roten Form bei 140° betrug 5,81%. — Die Darst. der beiden Formen des *Kobalti- α -alanins* ist derjenigen der entsprechenden Glycinverb. analog; Ausgangsmaterial: α -Alanin und nickelfreies Kobaltsulfat. — Violettes Salz, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_3$. Violette Prismen von höchstens 5 mm Länge; die Lösung in Wasser ist sehr wenig dissoziiert. — Rotes Salz. Mkr. kleine Nadeln; etwas heller als die Glycinverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 372—77. 24/2. 1912. [30/12. 1911.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

H. Ley und K. Ficken, *Über innere Komplexsalze des Platins und Chroms*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Vff. beschreiben einige stereoisomere Platin- u. Chromsalze der α -Aminosäuren, die äußerst typische Vertreter der inneren Komplexsalze darstellen; die Darst. Isomerer ist noch nicht mit Sicherheit gelungen. Bei der Einw. von α -Aminosäuren auf Kaliumplatochlorid entsteht intermediär ein gelbes Salz (I.); bei Überschuß der Aminosäure bildet sich das n. weiße (II.). — Chromi-



salze der α -Aminosäuren, $\text{Cr}(\text{CO}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2)_3$, wurden auf verschiedenen Wegen erhalten, aus den beiden isomeren Chromchloridhexahydraten, ferner aus Chloropentamminchromchlorid; auch aus Chromalaun sind die Salze unter bestimmten Bedingungen erhältlich; sie sind von leuchtend roter Farbe. — Im Gegensatz zu den Kobaltisalzen sind die Chromisalze weniger beständig. Chromiglycin wird

durch konz. H_2SO_4 in Chromisulfat und Glycin gespalten. — Das feste Chromhexamminchlorid zeigt (im Gegensatz zum Kobalthexamminchlorid) einen merklichen NH_3 -Partialdruck; hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß Hexamminchromchlorid beim Liegen über konz. H_2SO_4 allmählich in Chloropentamminsalz übergeht. Auch durch W. wird das Chromglycin bei länger dauernder Einw. verändert. Dieser Tendenz zur Hydrolyse verdankt jedenfalls bei der Rk. zwischen Chromisalz und Glycin noch ein zweites violettes Salz seine Entstehung, das als (III.) oder (IV.) aufgefaßt werden muß.

Platinglycin, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$, durch Kochen von Kaliumplatinchlorür mit Glykokoll; farblose Krystalle; beim Einengen der Mutterlauge erhält man wenig gelbes Salz. Bei Anwendung eines Überschusses Glykokoll entsteht fast quantitativ weißes Salz. Krystallblättchen; wl. selbst in h. W., ebenso in den gebräuchlichen organischen Mitteln. In konz. H_2SO_4 löst sich das Salz schwach gelblich; nach einigem Stehen krystallisiert wieder ein Pt-haltiges Salz aus. — *Platin- α -alanin*, $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$, aus K-Pt-Chlorür u. überschüssigem Alanin; stark glänzende, weiße Blättchen, die der Glycinverb. gleichen. — *Kaliumplatinchloroalanin*, $\text{K}(\text{PtC}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N})\text{Cl}_2$, durch Kochen von K-Pt-Chlorür in konz. wss. Lsg. u. α -Alanin; gelbe Nadeln durch A.; zll. in W., unl. in A. Liefert durch doppelte Umsetzung andere Salze. Auch eine analoge Glycinverb. ist erhältlich. — *Chromiglycin*, durch Kochen von Chromchlorid mit Glycin in W. unter allmählichem Zusatz von NaOH; das rote u. das violette Salz entstehen gleichzeitig und sind durch Krystallisation, bezw. durch Schlämmen mit A. zu trennen. Rotes Salz, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Violettes Salz, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{OH}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Beide Salze sind wl. in W. und den gebräuchlichen organischen Mitteln. Beim Kochen geht das rote Salz anscheinend in das violette über. Konz. H_2SO_4 liefert rote Lsgg., die schließlich unter B. von Chromisulfat grün werden. — *Chromi- α -alanin*, aus Chromichlorid, Alanin und NaOH in konz. Lsg.; zuerst scheidet sich das rote Salz ab, beim Eindampfen das violette. Rotes Salz, $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$; violettes Salz, $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$; Eigenschaften der Salze wie bei den Glycinsalzen. — Ähnliche Salze wurden auch mit Piperidoessigsäure, β -Aminopropionsäure, Asparagin- und Picolinsäure erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 377–82. 24/2. 1912. [30/12. 1911.] Leipzig u. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

E. Schulze und G. Trier, *Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutaminsaures Ammonium*. Bei der Best. des spezifischen Drehungsvermögens des Glutamins in 4%ig. wss. Lsg. erhielten Vff. ebenso wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2933; C. 1906. II. 1311) zwischen +5,4 bis 8,9° schwankende Resultate; nach Reinigung dieser Präparate jedoch über die swl. Kupferverb. wurden gut übereinstimmende Werte gefunden, aus denen für sehr wahrscheinlich geschlossen werden kann, daß für reines Glutamin $[\alpha]_D = +6$ bis $+7^\circ$ ist; für Lsgg. des Glutamins in 5%ig. HCl wurden folgende Werte erhalten: $[\alpha]_D^{20} = +31,2$ u. $32,5^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +31,8^\circ$; die erste Zahl ist wohl die zuverlässigste, da das Präparat über die Cu-Verb. gereinigt worden war. — Die Ursache der zuerst gefundenen, verschiedenen Zahlen sehen Vff. teilweise in einer Beimengung von wenig *Glutaminsäure*, die einmal in wss. Lsg. stärker nach rechts dreht, als Glutamin, dann aber auch als S. analog der H_2SO_4 oder Oxalsäure etc. das Drehungsvermögen des Glutamins erhöht. — Glutamin ist sehr leicht hydrolysierbar und zers. sich schon beim Kochen seiner wss. Lsg. langsam unter B. von glutaminsaurem Ammonium; dieses verliert beim Eindunsten seiner wss. Lsg. rasch NH_3 und geht in Glutaminsäure über. — Ein zu niedriges Drehungsvermögen eines Glutaminpräparates könnte auf einen Gehalt an linksdrehendem oder rac. Glutamin zurückgeführt werden. — Bei weiteren Verss. mit glutaminsaurem Ammonium fanden

Vf., daß die Glutaminsäure entgegen den in der Literatur sich findenden Angaben schon durch ein Mol. NH_3 neutralisiert wird. Die aus Glutaminsäurelsg. u. Ammoniak im Vakuum über H_2SO_4 entstandenen Krystalle (vgl. HABERMANN, LIEBIGS Ann. 179. 250) entsprechen dem einbasischen Ammoniumsalz, das über H_2SO_4 langsam NH_3 verliert unter Annahme saurer Rk. u. bei wiederholtem Eindunsten seiner Lsg. das NH_3 vollständig verliert; das einbasische Ammoniumsalz zeigt in ca. 5%ig. was. Lsg. im Mittel für $[\alpha]_D = -3,6^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 257—62. 10/2. [19/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud, *Betrachtungen über die Einwirkung von Säuren auf Stärke und Dextrin*. Aus den hierüber angestellten Verss. (C. 1910. II. 728. 1459; 1911. I. 807. 1816; II. 272. 855) ist berechnet worden, wieviel Dextrose durch 1-g.-Mol. Säure aus Stärke und Dextrin unter gleichen Versuchsbedingungen gebildet wird. Die Berechnung ergibt bei Verwendung von Mineralsäuren Zahlen von 15—18 für Stärke, von 20—23 für Dextrin; bei Verwendung von organischen SS. ergeben sich für Stärke und Dextrin nahezu gleiche Zahlen (3—7). (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 839—41. 15/2. 1912. [2/12.* 1911.] Montpellier.) HENLE.

P. Woringer, *Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus*. Vf. fand, daß bei der Fällung von Ferrisalz mit einem Überschuß von Ferrocyanalium je nach der Temp. erhebliche Mengen Ferricyanalkium im Filtrat auftreten. Es muß also das Ferricyanid durch das Ferrisalz oxydiert worden sein. — Die Anwesenheit eines Ferricyanokomplexes im Berlinerblau konnte Vf. dadurch wahrscheinlich machen, daß, wenn man in die sd. Suspension von Berlinerblau allmählich Ammoniumcarbonatlsg. einfließen läßt, so daß die Fl. stets im Sieden bleibt, im Filtrat neben $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ in großen Mengen auch $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ auftritt; das Eisen auf dem Filter ist als Fe_2O_3 vorhanden. Da unter den Versuchsbedingungen Ferricyanid wohl nicht entstehen kann, nimmt Vf. an, daß dieses als solches im Berlinerblau vorkommt. (Chem.-Ztg. 36. 78. 20/1.) BUSCH.

J. Böeseken, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion*. XII. Mitteilung. (Forts. von Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 116; C. 1911. II. 17.) Es wurde die Einw. von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , auf Benzol, Toluol und Anisol und von Tetrachloräthylen, Pentachloräthan und Chloral auf Bzl. untersucht. — Als Prodd. der Einw. von SO_2Cl_2 auf Benzol in Ggw. von AlCl_3 resultierten Phenylsulfinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{H}$, Chlorbenzol u. Benzolsulfosäurechlorid. Die Rk. zwischen SO_2Cl_2 , Toluol und AlCl_3 ergab p-Tolylsulfinsäure, o-Tolylsulfinsäure (?), Chlortoluole, p-Tolylsulfosäurechlorid. Anisol lieferte bei Behandlung mit SO_2Cl_2 und AlCl_3 lediglich Chloranisole und Dianisylsulfoxid. — Tetrachloräthylen und AlCl_3 wirken auf Bzl. auch bei 81° kaum ein. Aus dem Prod. der Rk. zwischen C_2HCl_3 , C_6H_6 u. AlCl_3 ließ sich eine einheitliche Verb. nicht isolieren. Bei Einw. von Chloral u. AlCl_3 auf C_6H_6 entstand Diphenylmethan. — Ein dissoziierbares Chlorid wie SO_2Cl_2 wirkt nach dem Gesagten bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. wie ein Gemisch von nicht zersetzten Molekülen (SO_2Cl_2), deren Cl-Atome aktiviert sind, und den Prodd. einer durch Dissoziation bedingten Zers. (SO_2 , Cl). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 381 bis 391. 31/12. 1911. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HENLE.

W. Borsche und A. Fiedler, *Über 3,5-Dinitro-2-chlortoluol*. Bei einer Nachprüfung der Angaben von NIETZKI u. REHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3005; C. 92. II. 971) sind Vf. zu demselben Ergebnis gekommen wie ULLMANN u. SANÉ (S. 229); sie fanden, daß beim Nitrieren von o-Chlortoluol nur wenig 3,5-Dinitro-2-chlortoluol

entsteht. — Viel glatter als aus o-Chlortoluol gewinnt man 2-Chlor-3,5-dinitrotoluol, $C_7H_5O_2N_2Cl$, aus 3-Nitro-2-chlortoluol oder aus 5-Nitro-2-chlortoluol vom F. 44° durch nochmaliges Nitrieren mit HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4 bei Wasserbadtemp.; es bildet gelbliche Rhomben, aus A., F. 63–64°. — Reines 3,5-Dinitro-4-chlortoluol schm. bei 116–117°, nicht bei 48°, wie KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2490) angibt. — 3-Nitro-2-chlortoluol und 5-Nitro-2-chlortoluol erhält man aus Acetotoluolid, eisgekühlter HNO_3 (D. 1,52) und Eg., Verseifen durch Kochen mit HCl, Zerlegung des Gemisches von 3- u. 5-Nitro-o-toluidin durch Dest. mit Wasserdampf und Umwandlung in die zugehörigen Nitro-o-chlortoluole nach der Vorschrift, die ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1878; C. 96. II. 538) für die Darst. von o-Chlornitrobenzol aus o-Nitroanilin gibt. — Zur Darst. größerer Mengen von 3,5-Dinitro-2-chlortoluol ist es nicht nötig, die beiden Nitro-o-chlortoluole, bzw. Nitro-o-toluidine zu trennen; rohes Acetylnitro-o-toluidin wurde mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. konz. S. + 3 Vol. W.) gekocht, wobei bisweilen ein unl. Rückstand von 2-Amino-3,5-dinitrotoluol blieb, filtriert, das Gemisch der beiden Nitro-o-toluidine durch NH_3 ausgefällt und direkt auf Nitro-o-chlortoluol u. weiter auf das Dinitroprodukt verarbeitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 270–73. 10/2. [15/1.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Bruno Emmert, *Über die Elektrolyse von Dialkylöxyäthylphenylammoniumjodiden und über einige Homologe des Cholins*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1507. 1997; C. 1909. I. 1927. 1909. II. 222) gezeigt hat, entstehen bei der Elektrolyse der wss. Lsg. von quaternären Aniliniumsalzen an Bleikathoden tertiäre aliphatische Amine. In analoger Weise werden aus dem Dimethylöxyäthylphenylammoniumjodid der Dimethylaminoäthylalkohol u. aus dem Methyläthylöxyäthylphenylammoniumjodid der Methyläthylaminoäthylalkohol erhalten, während das Dimethyläthylphenylammoniumjodid bei der Elektrolyse in sehr guter Ausbeute Propylen u. Dimethylanilin gibt. — Das Dimethylöxyäthylphenylammoniumjodid wird aus äquivalenten Mengen CH_3J und Methylphenylalkin bei Zimmertemp. in quantitativer Ausbeute krystallinisch erhalten. — Der Dimethylaminoäthylalkohol, $(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, entsteht neben Dialkylanilin, wenn man 40 g des Jodids, in W. zu 200 ccm gel., an Bleikathoden mit 30 Amp. bei 19–26° unter Benutzung von Sodalsg. als Anodenfl. elektrolysiert. Kp. 129–133°. — $C_6H_5ONCl_4Au$. Prismen. — Methyläthylöxyäthylphenylammoniumjodid. Bei 20-tägigen Stehen eines Gemisches äquivalenter Mengen C_2H_5J und Methylphenyläthylalkin bei Zimmertemp. — Methyläthylaminoäthylalkohol, $C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Bei der Elektrolyse des Jodids in wss. Lsg. Kp. 149–150°. — $C_6H_5ONCl_4Au$. Prismen, ll. in h. W. — Dimethyläthylöxyäthylammoniumhydroxyd. Das Jodid, C_6H_5ONJ , entsteht aus dem eben beschriebenen Aminoalkohol u. CH_3J in Ä.; weiße Krystalle. Die aus dem Jodid mittels Ag_2O gewonnene freie Base ist ein farbloser Sirup, der sich an der Luft braun färbt. — $AuCl_3$ -Salz, $C_6H_5ONCl_4Au$. Prismen, F. 276–277° (Zers.), ll. in h. W. — Methyläthylöxyäthylammoniumhydroxyd. Das Jodid entsteht aus Methyläthylaminoäthylalkohol und C_2H_5J . — $AuCl_3$ -Salz, $C_7H_8ONCl_4Au$. F. 246–247° (Zers.). — Methyläthylpropylöxyäthylammoniumhydroxyd. Analog den vorhergehenden Verb. gewonnen. — $PtCl_4$ -Salz, $C_6H_5O_2N_2Cl_6Pt$. Oktaedrische Krystalle, ll. in h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 430–33. 24/2. [8/2.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Oliver C. M. Davis, *Sterischer Einfluß, statisch und dynamisch*. Teil I.: Gleichgewichte bei der Bildung von Aniliden. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1397; C. 1909. II. 1220.) Um die chemische Affinität studieren und diese mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, untersuchte Vf.

zunächst die *Hydrolyse von Formanilid, Form-o-toluid, Form-o-chloranilid, Form-p-chloranilid* mit einem großen Überschuß an W. (1670 Mol. auf 1 Mol. Anilid) bei 100°, die *Bildungsgeschwindigkeit von Anilid aus Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin, p-Toluidin und wasserfreier Essigsäure* (1 Mol. auf 1,2 Mol. Amin), oder *Ameisensäure* (1 Mol. auf 2 Mol.). Die quantitative Unters. wurde, um stets homogene Lsgg. zu haben, in einem aus 2 Vol. Pyridin und 1 Vol. W. bestehenden Lösungsmittel ausgeführt. Bei den Acetylderivaten war die Best. des Gleichgewichtes praktisch nicht ausführbar, da die Rk. in der Nähe des Gleichgewichtes zu langsam verläuft. Dagegen wurde das Gleichgewicht bei den Formylderivaten in 2—4 Tagen völlig erreicht.

Bildung und Zersetzung der Anilide der Ameisensäure in wässerigem Pyridin bei 100°: Formanilid K (im Mittel) 4,1; *Form-o-toluidid* 1,7; *Form-m-toluidid* 4,6; *Form-p-toluidid* 6,4; *Form-o-anisidid* 1,6; *Form-p-anisidid* 12,0; *Form-o-chloranilid* 0,14; *Form-m-chloranilid* 1,1; *Form-p-chloranilid* 2,2; *Form-o-bromanilid* 0,17; *Form-m-bromanilid* (F. 62—63°) 1,2; *Form-p-bromanilid* 2,0; *Form-o-nitroanilid* 0,003; *Form-m-nitroanilid* 0,48; *Form-p-nitroanilid* 0,06; *Form- α -naphthylamidid* 0,94; *β -Naphthylamidid* 2,8.

Der relative Effekt der o-, m- und p-Stellung hängt von der Natur der Substituenten ab; doch ist stets die Affinität für die o-Stellung am geringsten. Durch CH₃ und OCH₃ wird die Affinität in o-Stellung erniedrigt, in m- und p-Stellung erhöht. Cl und Br erniedrigen sie in o-Stellung stark, in m-Stellung ganz merklich, in p-Stellung schwach. Die NO₂ gibt in o-Stellung eine ganz enorme, in m-Stellung eine große, in p-Stellung eine dazwischen liegende Erniedrigung. Im Vergleich zu Anilin zeigen die beiden Naphthylamine eine geringere, u. zwar das α -Isomere eine beträchtlich geringere Affinität. Zwischen der Stabilität der Anilide und der Geschwindigkeit ihrer Zers. durch Alkali (vgl. DAVIS, l. c.) besteht kein unmittelbarer Zusammenhang. Die Temp. hat nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Gleichgewichte (bei höherer Temp. wird weniger Anilid gebildet). (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 353—68. 5/12. [23/7.] 1911. Bristol. Chem. Lab. Univ.)

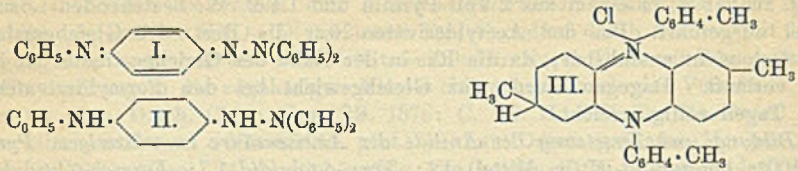
GROSCHUFF.

James W. Mc Bain und Oliver C. M. Davis, *Eine mögliche allgemeine Beziehung zwischen der Struktur organischer Verbindungen und deren Gleichgewichten.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Ein Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Formanilidbildung mit den Dissoziationskonstanten der entsprechenden substituierten Amine u. den reziproken Dissoziationskonstanten der substituierten Benzoesäuren und Phenole zeigte, daß der Grad der Formanilidbildung und die Zunahme der Basizität der Amine und die Verminderung der Acidität der betreffenden SS. nahezu gleich beeinflusst werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 369—73. 5/12. [23/7.] 1911. Bristol. Chem. Lab. Univ.)

GROSCHUFF.

Heinrich Wieland und Alexander Roseeu, *Zur Kenntnis des Diphenylhydroxylamins.* Den Vf. ist es nach zahlreichen vergeblichen Verss. gelungen, das β,β -Diphenylhydroxylamin, (C₆H₅)₂N·OH, durch Umsetzung von Nitrosobenzol mit Phenylmagnesiumbromid darzustellen. Es kondensiert sich mit salzsaurem Diphenylhydrazin zu dem Chlorhydrat des Chinonanilidiphenylhydrazons (I). An sich könnte bei dieser Rk. nur die Leukoverb. (II.) auftreten; die Oxydation zum Farbstoff erfolgt durch überschüssiges Diphenylhydroxylamin, das hierbei in Diphenylamin übergeht. Mit dieser Kondensation wird die Erklärung bestätigt, die WIELAND und WECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3260; C. 1911. I. 19) für die B. dieses violetten Farbstoffes bei der Oxydation von Diphenylhydrazin gegeben haben. Beim Aufbewahren zerfällt das Diphenylhydroxylamin unter B. von viel Diphenylamin und eines noch nicht näher untersuchten roten Körpers. — Die Vf. haben

ferner das *Di-p-tolylhydrazin* dargestellt. Diese Verb. gibt in Ä. mit äth. HCl das olivgrüne Salz des *Ditolylidihydrotolazins* von der Formel III., das mit der von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3483; C. 1908. II. 1819) bei der Spaltung des Tetratolylhydrazins erhaltenen Verbindung identisch ist, so daß jetzt die Interpretation jenes Spaltungsvorganges einwandfrei bewiesen ist.



Diphenylhydroxylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot OH$. Beim Eintragen einer äth. Lsg. von absol. trockenem Nitrosobenzol in eine auf -15° abgekühlte, äth. Phenylmagnesiumbromidlösung ($2\frac{1}{2}$ Mol.) und bei nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. mit Eis. (Bezüglich der genauen Darstellungsvorschrift muß auf das Original verwiesen werden.) Fast farblose Nadeln aus Gasolin oder aus sehr wenig Bzl. + Gasolin; schm. bei 60° zu einer roten Fl., in der die Substanz schon völlig verändert ist; sl. außer in Gasolin; swl. in W., unl. in wss. NaOH und verd. SS. Läßt sich nur wenige Tage unverändert aufbewahren. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe (vgl. dazu LIEBIGS Ann. 381. 210; C. 1911. II. 275). Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Wird aus der mit NaOH versetzten alkoh. Lsg. durch W. — zum Teil zersetzt — gefällt. $SnCl_2 + HCl$ reduzieren zu Diphenylamin. — *Chinonanildiphenylhydrazon*. Man trägt ein Gemisch von Diphenylhydroxylamin und salzsaurem Diphenylhydrazin in A. unter Zugabe von etwas verd. HCl ein, erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade, wobei die rote Farbe der Lsg. in Violett umschlägt, und gießt nach dem Erkalten auf Eis, das mit etwas NH_3 versetzt ist. Neben dem Farbstoff werden beträchtliche Mengen Diphenylamin erhalten. — Bei der Darst. des Diphenylhydroxylamins entstehen außer diesem ziemlich viel Diphenylamin u. bedeutende Mengen Azobenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 494—99. 24/2. [10/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

SCHMIDT.

R. Stollé, *Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacylverbindungen*. Nach Verss. von J. Mampel, J. Holzapfel und K. C. Leverkus. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 263; C. 1904. II. 1543). *Dibenzhydrazidquecksilber* (I.), aus Dibenzhydrazid und Na-Äthylat in w. A. durch $HgCl_2$ in A.; weißer, schwerer Nd. Liefert mit Brom in äth. Lsg. *Azodibenzoyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$; Ausbeute etwa 90% (auf Brom berechnet). Trägt man Azodibenzoyl in kleinen Mengen unter Durchleiten von CO_2 in einen auf 270° erhitzten Kolben ein, so erfolgt leichte Verpuffung, und es bildet sich unter Stickstoffentw. *Tribenzoylhydrazin*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ u. *Diphenylfurodiazol*. — *Di-p-chlorbenzoylhydrazinnatrium*, $ClC_6H_4 \cdot C(O\text{Na}) : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$, aus der h., alkoh. Lsg. von *Di-p-chlorbenzoylhydrazin*, (Nädelchen aus h. A.; F. 289°) durch NaOH; matt glänzende, schwach gelbe Blättchen. — Ag-Verb., $Ag \cdot C_{14}H_9O_2N_2Cl_2$, aus dem Na-Salz durch $AgNO_3$; gelblichweißes Pulver; wird nach längerer Zeit schwach grau. Liefert mit Jod in äth. Lsg. *Azodi-p-chlorbenzoyl*, $ClC_6H_4 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$; gelbe Nadeln; schm. bei 147° unter Dunkelrotfärbung und starker Gasentw.; ll. in A., Ä. und besonders in Bzl.; unl. in W. Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium entfärben die gelbrote, äth. Lsg. sofort unter Abscheidung von Di-p-chlorbenzoylhydrazin (F. 289°).

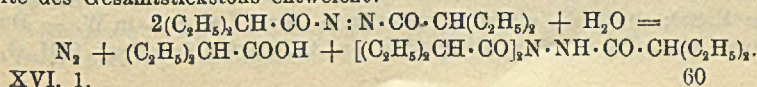
Di- α -naphthoylhydrazin, liefert durch Einw. von Natronlauge in verd. A. und $AgNO_3$ die Ag-Verb., $C_{10}H_7 \cdot C(OAg) : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$; schwach gelbes Pulver.

Behandelt man diese Ag-Verb. mit äth. Jodlsg., so wird *Azodinaphthoyl*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, gebildet; orangefarbene Nadeln; F. 148°; sl. in Bzl., zll. in k. A., wl. in k. Ä. (leichter in h. Ä.), unl. in W. Reduktionsmittel führen in Dinaphthoylhydrazin vom F. 260° über. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 140–150° spaltet das Azodinaphthoyl N ab und liefert, wenn auch in schlechter Ausbeute, einen gelben, in Ä. und A. wl., in Bzl. ll. Körper vom F. 187°, der wohl *Dinaphthoyl*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, ist. Durch Einw. von W. bildet sich aus Azodinaphthoyl, besonders bei schwachem Erwärmen, *Trinaphthoylhydrazin*, Naphthoesäure und etwas Dinaphthoylhydrazin, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht. Trinaphthoylhydrazin wurde andererseits durch Einw. von Naphthoylchlorid auf Dinaphthoylhydrazinsilber erhalten; weiße Krystalle; F. 188°; ll. in h. A., kaum l. in Ä., unl. in W. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien leicht einen Naphthoylrest ab unter B. von Dinaphthoylhydrazin.

Acetylbenzoylhydrazin liefert mit Na-Äthylat in A. die Na-Verb. $Na \cdot C_6H_5O_2N_2$; weißer Nd.; l. in W. und h. verd. A. — $Hg \cdot C_6H_5O_2N_2$, aus der Na-Verb., Na-Äthylat und $HgCl_2$ in A.; weißer Nd. — Gibt mit äth. Jodlsg. *Acetylazobenzoyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$, rotes Öl (enthält 80% Azoverb.). W. wirkt unter N-Entw. ein; aus dem Rk.-Prod. konnte neben Dibenzhydrazid und Benzoesäure *Acetyldibenzoylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CO(CH_3 \cdot CO)N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, isoliert werden. — *Methylphenylfurodiazol* (II), man erwärmt Acetylbenzoylhydrazin mit Phosphoroxchlorid und zers. nach Zusatz von Ä. mit Eis; glänzende Tafeln aus verd. Methylalkohol; F. 67°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in W. $AgNO_3$ liefert in A. eine Doppelverb. vom F. 185°; glänzende Nadeln aus h. A. $HgCl_2$ in Ä. gibt eine weiße, in viel Ä. l. Doppelverb. — *Diacetyldibenzoylhydrazin* (III), sowohl durch Einw. von Acetylchlorid auf Dibenzhydrazidquecksilber, wie von Benzoylchlorid auf Diacetylhydrazidquecksilber; Blättchen aus Ä.; F. 109°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. Löst sich, fein verteilt, in NaOH, was die leichte Abspaltbarkeit mindestens einer Acetylgruppe beweist.

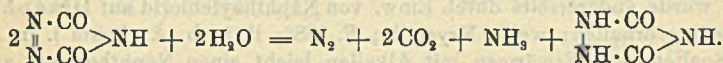
Diformhydrazid gibt mit NH_3 und $AgNO_3$ in k., wss. Lsg. die Ag-Verb. $HC(OAg) : N : N : CH(OAg)$; gelblichweißer, käsiger, bald krystallinisch und fast rein weiß werdender Nd., der sich allmählich zers.; explodiert, rasch erhitzt, lebhaft unter Abscheidung von Ag. — Mit Na-Äthylat und $HgCl_2$ in verd. A. bildet Diformhydrazid die Hg-Verb. (IV), als feinen, weißen Nd. — *Azodiformyl*, $HCO \cdot N : N \cdot CHO$, konnte nur in äth. Lsg. durch Einw. von Jod auf Diformylhydrazinsilber gewonnen werden. Die himbeerrote, äth. Lsg. wird durch W. (Gasentw.) fast augenblicklich entfärbt. Phenylhydrazin reduziert zu Diformhydrazid. — *Diacetylhydrazid*. Die Hg-Verb. (V) (aus dem Hydrazid, Na-Äthylat und $HgCl_2$ in W.) gibt mit Jod in Ä. in Ggw. von etwas Magnesia oder Bariumoxyd *Azodiacetyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot CH_3$; dunkelrotes Öl. Wird durch W. erst zum geringen Teil gelbrot gelöst, dann fast unmittelbar unter N-Entw. zers. HJ und (langsamer) H_2S reduzieren zu Diacetylhydrazid.

Sek. Diäthylelessigsäurehydrazid, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$, aus Diäthylacetylchlorid (durch Einw. von Thionylechlorid auf die S.) und Hydrazinhydrat in Ggw. von Soda; weiße Nadeln aus A.; F. 230°; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. Liefert mit Na-Äthylat und $HgCl_2$ in A. Bis-Diäthylacetylhydrazidquecksilber, $Hg \cdot C_{12}H_{22}O_2N_2$; weißer Nd. — Mit äth. Bromlsg. in Ggw. von MgO behandelt, gibt das Hg-Salz *Azo-bis-diäthylacetyl*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$; das isolierte rote Öl besteht zu 90% aus reiner Azoverb.; verpufft beim Erhitzen schwach. Wird durch Schwefelammonium in Ä. zu sek. Diäthylelessigsäurehydrazid reduziert; W. zers. allmählich unter B. von Tridiäthylacetylhydrazin, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht:

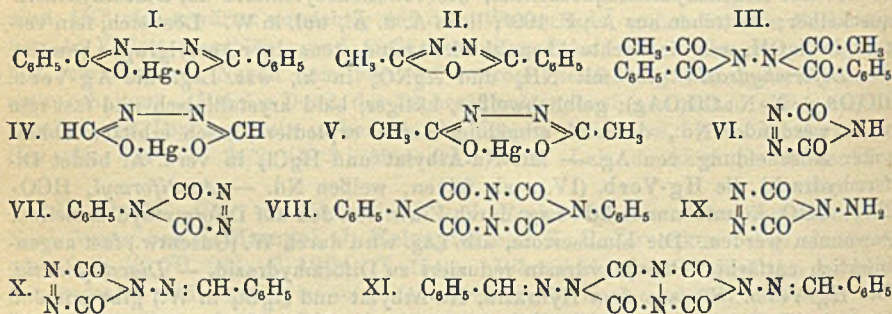


Zur Darst. des *Triäthylacetylhydrazins* erhitzt man sek. Diäthyllessigsäurehydr-
azid und Diäthyllessigsäurechlorid in Pyridin auf 100°; farblose Prismen; F. 95°;
ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Benzoyl-bis-diäthylacetylhydrazin*, (C₂H₅)₂CH·CO
(C₆H₅·CO)N·NH·CO·CH(C₂H₅)₂, aus sek. Diäthyllessigsäurehydr-azid und Benzoyl-
chlorid in Pyridin; kleine Prismen; F. 123°; ll. in Bzl., A. und Ä.; wl. in PAe.;
unl. in W. Löst sich, aus A. durch W. gefällt, auf Zusatz eines Tropfens NaOH.

Azodicarbonimid (VI.), aus Hydrazidcarbonimidsilber u. äth. Jodlsg. + etwas
BaO oder MgO; violettes Öl, das durch W. sofort unter lebhafter Gasentw. und
deutlicher Erwärmung zers. wird:



Die äth. Lsg. macht aus saurer KJ-Lsg. J frei u. gibt mit alkoh. AgNO₃-Lsg.
einen blauvioletten Nd. Ausbeute gering. — *Hydrazidcarbonanil* gibt mit NH₃ u.
AgNO₃ in verd. A. das Monosilbersalz, Ag·C₆H₅O₂N₃, weißer, in NH₃ u. HNO₃
l. Nd., bezw. das Disilbersalz, Ag₂·C₆H₅O₂N₃; gelber, käsiger Nd.; ll. in NH₃ u.
verd. HNO₃. Aus letzterem erhält man beim Behandeln mit äth. Jodlsg. *Azo-*
dicarbonanil (VII.); schlecht ausgebildete, körnige, carminrote Krystalle; ll. in Ä.
(violett), Bzl., Lg. Zers. sich mit A. und Alkalien fast augenblicklich unter Gas-
entw., mit W. und verd. SS. noch nach einiger Zeit. Beim Erhitzen zerfällt Azo-
dicarbonanil unter Gasentw.; hierbei entsteht *Phenylisocyanat* und ein aus viel h.
Eg. in weißen Blättchen krystallisierender Körper, der bei starkem Erhitzen, ohne
zu schm., in glänzenden Nadelchen sublimiert. Die Analyse gab auf Formel VIII.
stimmende Werte (*Bisphenylimid der Hydrazintetracarbonsäure*).



Das Disilbersalz des *Amidourazols* gibt mit Jod in Ä. in Ggw. von BaO oder
MgO *Azodicarbon-[amidoimid]*; violettes Pulver; verpufft bei 72°; sehr unbeständig.
Die äth. Lsg. macht aus angesäuerter KJ-Lsg. sofort Jod frei und wird beim
Schütteln mit W. entfärbt, wobei Amidourazol entsteht. — Disilbersalz des
[*Benzalamido*]-urazols, Ag₂·C₆H₅O₂N₄, gelber, bald grau werdender Nd.; verpufft beim
Erhitzen, — *Benzalverb. des Azodicarbon-[amidoimids]* (X.), aus dem Disilbersalz der
Hydrazoverb. durch äth. Jodlsg.; carminrote Kryställchen; geht bei 135–138° in
einen weißen, bei ca. 260° schm. Körper über. W. zers. unter B. der Hydrazoverb.,
wobei sich ungefähr 1/4 des Gesamtstickstoffs entwickelt. Gleichfalls unter Verlust
von 1/4 des N liefert die Azoverb. beim Erhitzen die Verb. C₁₂H₁₂O₄N₆ (XI.); Schüpp-
chen aus Eg.; F. 285°. — Hg-Salz des *Hydrazidcarbonensäureesters*, Hg·C₆H₁₀O₄N₂,
weißer Nd.; verpufft schwach beim Erhitzen; unl. in W. und A. Liefert mit
Benzoylchlorid in CCl₄ bei 100° *Dibenzoylhydrazidcarbonensäureester*, C₃₀H₂₀O₆N₂;
Krystalle; F. 83°; sll. in Ä., etwas schwerer in A., Bzl., Lg.; unl. in W. — Durch
äth. Jodlsg. wird das Hg-Salz übergeführt in *Azodicarbonensäureester*, C₆H₁₀O₄N₂;

dunkelgelbes Öl. — Bei 15-stdg. Erhitzen auf ca. 110° von Azobenzol u. Benzaldehyd entsteht etwas *Benzoylhydrazobenzol*; Krystalle aus A.; F. 138°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 273—89. 10/2. [11/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Aminoderivate von Arylsulfoaniliden und Arylsulfo-β-naphthaliden. Toluol-p-sulfomethyl-m-nitroanilin*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 22 g Toluol-p-sulfo-m-nitroanilin, 7 g NaOH und ca. 20 g CH_3J bei 13-stdg. Erhitzen in 100 ccm A., bräunliche Prismen aus A., F. 114°. — *Toluol-p-sulfomethyl-p-nitroanilin*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, entsteht analog, aber langsamer, aus Toluol-p-sulfo-p-nitroanilin, farblose Prismen aus A., F. 182°. — *Asymm. Toluol-p-sulfomethyl-m-phenylendiamin*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 12 g Toluol-p-sulfomethyl-m-nitroanilin bei 2—3-stdg. Kochen mit 9 g Eisenfeile, 450 ccm W. und 6 ccm konz. HCl, gelbe Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 115—116°, wird an der Luft dunkel. $C_{14}H_{16}O_3N_2S \cdot HCl$, farblose Krystalle, gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit alkal. β-Naphthol die *Azoverb.* $C_{24}H_{21}O_3N_3S = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, orange Nadeln aus Bzl., F. 185°. — *Asymm. Toluol-p-sulfomethyl-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 12 g Toluol-p-sulfomethyl-p-nitroanilin bei 5-stdg. Kochen mit 400 ccm W., 10 ccm Eg. und 20 g Fe, farblose Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 142°, die entsprechende Diazoverb. gibt mit alkal. β-Naphthol die *Azoverb.* $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, rote Nadeln aus Bzl., F. 206°. — *Toluol-p-sulfomethylamino-p-benzol-2-azo-7-amino-α-naphthol-3-sulfosaures Natrium*, $Na \cdot C_9H_4O_6N_4S_2 = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_4(OH)(NH_2) \cdot SO_3Na$, aus diazotiertem asymm. Toluol-p-sulfomethyl-p-phenylendiamin und 7-Amino-α-naphthol-3-sulfosäure in wss. Na_2CO_3 , fast schwarze Krystalle aus W., färbt Wolle und Seide bräunlich-scharlach. — *d-Campher-β-sulfomethyl-p-nitroanilin*, $C_{17}H_{22}O_5N_2S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus d-Campher-β-sulfo-p-nitroanilin bei 10-stdg. Kochen mit CH_3J und KOH in A., farblose Nadeln aus A., F. 177°, gibt beim Kochen mit Eisenfeile und sehr verd. Essigsäure d-Campher-β-sulfomethyl-p-phenylendiamin, $C_{17}H_{24}O_5N_2S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, farblose Prismen aus Bzl., F. 109—111°; die entsprechende Azo-β-naphtholverb. bildet Krystalle aus A., F. 170°.

Toluol-p-sulfo-β-naphthylamin, aus β-Naphthylamin in Pyridin bei 1-stdg. Kochen mit p-Toluolsulfochlorid oder beim Erhitzen des mit Toluol angefeuchteten Gemisches dieser beiden Stoffe mit geschmolzenem Natriumacetat, F. 133°. — *Toluol-p-sulfo-1-nitro-β-naphthylamin*, aus 20 g Toluol-p-sulfo-β-naphthylamin, in 100 ccm Eg. suspendiert, bei 1-stdg. Schütteln mit 7 ccm HNO_3 (D. 1,42), orangefarbene Prismen aus A., F. 160—161°. — *Toluol-p-sulfo-1,6-dinitro-β-naphthylamin*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NO_2)_2$, aus 20 g Toluol-p-sulfo-β-naphthylamin bei 2-stdg. Schütteln mit 100 ccm Eg. und 14 ccm HNO_3 (D. 1,42), farblose Nadeln aus A., F. 194°, stark sauer, wird leicht zum *1,6-Dinitro-β-naphthylamin*, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot NH_2$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 241°, die beim Erhitzen mit H_2SO_4 in eine rote Substanz, rote Nadeln aus Eg., F. 241°, übergehen. — *2-Toluol-p-sulfo-1,2-naphthylendiamin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2S$, aus 20 g Toluol-p-sulfo-1-nitro-β-naphthylamin bei 3-stdg. Kochen mit 600 ccm W., 20 ccm konz. HCl und 25 g Fe, weiße Nadeln aus Bzl., F. 187—189°; gibt mit HNO_3 ein o-Diazoimid; beim Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht *4-Benzolazo-2-benzolsulfo-1,2-naphthylendiamin*, $C_{22}H_{18}O_2N_4S$, orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 209—210°. — *2-Toluol-p-sulfo-1,2,6-triaminonaphthalin*, $C_{17}H_{17}O_2N_3S$, aus 4 g Toluol-p-sulfo-1,6-dinitro-β-naphthylamin in 200 ccm A. und 30 ccm W. beim Reduzieren mit 16 g Zn-Staub und 1,5 g NH_4Cl , farblose Nadeln aus Toluol, F. 190°.

Toluol-p-sulfomethyl-β-naphthylamin, $C_{18}H_{17}O_2NS = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_{10}H_7$, aus Toluol-p-sulfo-β-naphthylamin bei 8-stdg. Kochen mit KOH und CH_3J in A.,

farblose Nadeln aus A., F. 77—78°; gibt beim Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,4) in Eg. *Toluol-p-sulfomethyl-1-nitro- β -naphthylamin*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{NO}_2$, das auch aus Toluol-p-sulfo-1-nitro- β -naphthylamin bei 6—8-stdg. Kochen mit CH_3J u. KOH in A. entsteht, farblose Nadeln aus A., F. 152—153°. — *2-Toluol-p-sulfo-2-methyl-1,2-naphthylendiamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, aus 20 g Toluol-p-sulfomethyl-1-nitro- β -naphthylamin in 200 cem A. und 20 cem W. bei 1—2-stdg. Kochen mit 27 g Zn-Staub und 4 g NH_4Cl , Prismen aus A., F. 140—141°. — *Benzolsulfomethyl-1-nitro- β -naphthylamin*, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{NO}_2$, aus Benzolsulfo-1-nitro- β -naphthylamin beim Kochen mit KOH u. CH_3J in A., farblose Nadeln aus A., F. 158—159°; gibt beim Reduzieren mit Zn-Staub und NH_4Cl *2-Benzolsulfo-2-methyl-1,2-naphthylendiamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, farblose Tafeln aus verd. A., F. 141—142°. — *Toluol-p-sulfomethyl-1,6-dinitro- β -naphthylamin*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$, aus dem Ag-Salz des Toluol-p-sulfo-1,6-dinitro- β -naphthylamins, in A. suspendiert, beim Kochen mit CH_3J , gelbe Prismen aus A., F. 180—181°; wird beim Kochen mit Zn-Staub und NH_4Cl in 60°/ig. Alkohol zu *2-Toluol-p-sulfo-2-methyl-1,2,6-triaminonaphthalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$, farblose Prismen aus Bzl. + PAe., zers. sich bei 185°, reduziert. — *2-Toluol-p-sulfo-1,2-naphthylendiamin-6-sulfosäure* erhält man, wenn man das Prod. der Einw. von Toluol-p-sulfochlorid auf β -Naphthylamin-6-sulfosäure in Ggw. von Pyridin mit HNO_3 in Eg. nitriert und darauf mit Fe u. sehr verd. HCl reduziert; $\text{Na} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$, graue Prismen aus W. Eine isomere *2-Toluol-p-sulfo-1,2-naphthylendiaminsulfosäure* erhält man bei Zusatz von 2-Toluol-p-sulfo-1,2-naphthylendiaminhydrochlorid in Eg. zu k., rauchender H_2SO_4 mit 25% SO_3 , die die Sulfo-Gruppe in 4 zu haben scheint, da sie mit Diazoniumsalzen nicht kuppelt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 143—53. Januar. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

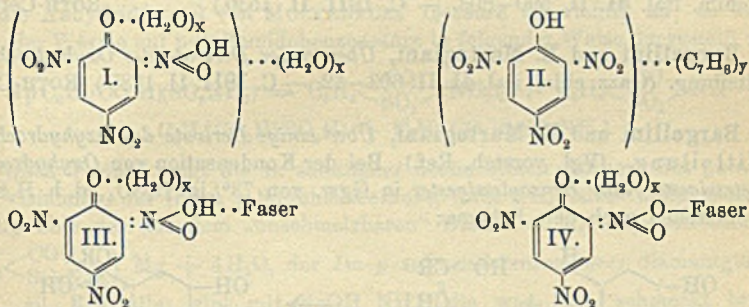
William Porter Dreaper, *Theorie des Färbens; die Farbe und der molekulare Zustand der Pikrinsäure*. Im völlig wasserfreien Zustand ist *Pikrinsäure* wahrscheinlich farblos; nahezu farblos wird sie bei längerem Verweilen im Vakuum bei Ggw. von Entwässerungsmitteln. Dieser Übergang der gefärbten in die farblose Form erfolgt leicht bei Pikrinsäurefärbungen auf der pflanzlichen Faser, während er bei Färbungen auf tierischer Faser nicht stattfindet (DREAPER, STOKES, Journ. Dyers 25. 10). Vf. untersucht die Einw. von Wasser und Toluol, das freie Pikrinsäure ohne Färbung aufnimmt, auf Pikrinsäurefärbungen auf pflanzlichen und tierischen Fasern. — In üblicher Weise mit einer 3%ig. Pikrinsäurelsg. bei 95° gefärbte Seide verändert ihre Farbe bei der Behandlung mit Toluol nicht u. gibt keinen Farbstoff an das Lösungsmittel ab; während also die gelbe Varietät der freien Pikrinsäure bei der Auflösung in Toluol sofort in den farblosen Zustand übergeht, wird dies durch die Bindung des Farbstoffs an die Fibroinsubstanz völlig verhindert.

In gesättigter wss. Pikrinsäurelsg. gefärbte Baumwolle gibt den Farbstoff beim Schütteln mit der 100-fachen Menge W. innerhalb 20 Sek. ab, während sie durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Extraktion mit Toluol bei 17° keinen Farbstoff abgibt und keine Schwächung der Farbtiefe erleidet; die gelbe Form ist also unter diesen Bedingungen beständig u. unl. in Toluol. Andererseits fixiert die Baumwollfaser unter gewissen Umständen, anscheinend bei Ggw. von Oxycellulose, Pikrinsäure aus der farblosen Toluollsg. mit intensiv gelber Farbe, während Seide unter diesen Bedingungen farblos bleibt, so daß sich die Färbewrkg. von Pikrinsäure auf Baumwolle u. Seide bei Anwendung von Toluol statt W. umkehrt. Bei Verdampfung des Toluols bleibt die Seide farblos, die Baumwolle intensiv gelb; behandelt man die Fasern jetzt mit Wasserdampf, so wird die Seide gelb, die Baumwolle tiefer gelb; beim Ein-

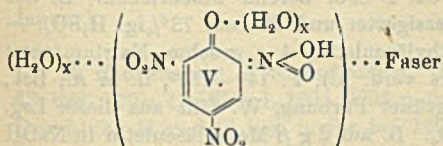
tauchen in W. verliert die Baumwolle dann den gesamten Farbstoff, die Seide ca. 60%.

Bei 110° getrocknete Baumwolle färbt sich in Pikrinsäuretoluollsg. wesentlich schwächer an als mit Dampf behandelte; nach 48-stdg. Verweilen der Proben in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre bei 15° war indes die Nuance dieser Proben gleich, so daß also die von der Faser angenommene Farbtiefe kein Maß für die aufgenommene Menge Pikrinsäure, sondern nur für die in der Faser vorhandene Feuchtigkeit ist. 6—8% natürliche Feuchtigkeit enthaltende Baumwolle wird unter diesen Bedingungen gelb, während Seide mit 10—12% natürlicher Feuchtigkeit farblos bleibt; taucht man aber Seide in W. u. preßt die überschüssige Feuchtigkeit sorgfältig ab, so färbt sie sich in Pikrinsäuretoluollsg. ziemlich intensiv gelb, so daß also die gelbe Varietät unter diesen Bedingungen in der Seidenfaser existenzfähig ist. Die Rk. ist nicht umkehrbar, denn die gefärbte Faser behält auch nach völligem Trocknen ihre Farbtiefe bei der Einw. von Toluol bei.

Die Resultate der Verss. führen den Vf. zu folgenden theoretischen Schlüssen: Die Anziehung zwischen Molekül u. Molekül ist ihrem Wesen nach identisch mit der Bindung zwischen Atom und Atom in einem und demselben Molekül, und die Summe der primären Anziehung (zwischen Atom und Atom im selben Molekül) u. der sekundären (zwischen 2 Atomen in verschiedenen Molekülen) ist konstant, so



daß die sekundäre Anziehung wächst, wenn die primäre abnimmt. Ferner wird angenommen, daß assoziierte Moleküle an bestimmten Atomen oder Atomgruppen des assoziierenden Moleküls lokalisiert sein können, z. B. H₂O-Moleküle am chinoiden O der gefärbten Pikrinsäurevarietät. Gewöhnliche Bindung zwischen Atom und Atom wird durch — oder · ausgedrückt, lokalisierte im obigen Sinn durch ··,



allgemeine, zwischen Molekül und Molekül wirkende Attraktion durch ···. — Die sekundäre Anziehung zwischen (H₂O)_x-Molekülen u. dem O-Atom der Pikrinsäure ist groß genug, um das zwischen der gefärbten und farblosen Form der

Pikrinsäure bestehende Gleichgewicht zu ungunsten der letzteren zu verschieben. Die Lsgg. von Pikrinsäure in W. und Toluol entsprechen den Typen I. und II. Die Salze der Pikrinsäure sind wegen ihrer Färbung wahrscheinlich chinoid konstituiert. Die Bindung der Pikrinsäure an die tierische Faser entspricht der Formel III. oder sogar IV., die an die pflanzliche Faser der Formel V. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2094—2101. November 1911.)

HÖHN.

A. Mailhe und M. Murat, Spaltung der gemischten Phenoläther in Gegenwart von Nickel und Wasserstoff. Wird Phenoläther, C₆H₅-O-C₆H₅, zusammen mit viel

H bei 250° über fein verteiltes Ni geleitet, so entsteht kein Cyclohexoxyd, sondern es tritt zu einem geringen Teil Spaltung in Bzl. und Phenol ein. Beide Prodd. werden bei der Reaktionstemp. weiter zu Cyclohexan und Cyclohexanol hydriert, welch letzteres sofort wieder W. verliert und in Cyclohexen übergeht. Letzteres wird teilweise hydriert. Bei 350–380° erleidet Phenoläther allein durch das Ni keine Veränderung, in Ggw. von H bildet es nur 5–6% Phenol. — Die gemischten Phenoläther werden bei 350–380° in Ggw. von Ni u. H nicht hydriert, sondern in Phenol u. Methan-KW-stoff oder in Bzl. u. den entsprechenden aliphatischen Alkohol gespalten. In beiden Fällen werden der Alkohol u. der KW-stoff durch das Ni weiter zers. Es entstehen bei dieser Rk. an Phenol, bezw. Homologen aus 1 Mol. *Anisol* 52 Tle., aus 1 Mol. *o-Kresolmethyläther* 32 Tle., aus 1 Mol. *m-Kresolmethyläther* 37 Tle., aus 1 Mol. *p-Kresolmethyläther* 20 Tle., aus 1 Mol. *p-Kresoläthyläther*, *m-Kresolpropyläther*, *Phenolisooamyläther* je 22 Tle., aus 1 Mol. *Naphtholmethyläther* 10 Tle., aus 1 Mol. Phenyläther 6 Tle. — *Veratrol* liefert unter den gleichen Bedingungen 12% *Guajacol*, während letzteres sich in ein Gemisch von Phenol u. Brenzcatechin spaltet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 122–23. 5/2.)

DÜSTERBEHN.

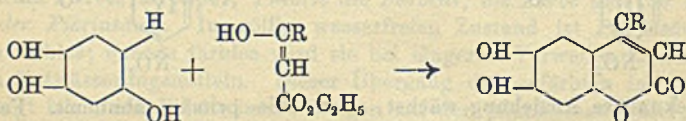
G. Bargellini und S. Aureli, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 590–603. — C. 1911. II. 1530.)

ROTH-Cöthen.

G. Bargellini und E. Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. VI. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. II. 603–12. — C. 1911. II. 1788.)

ROTH-Cöthen.

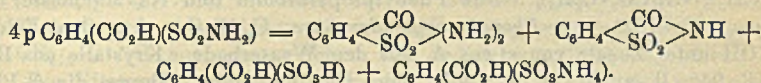
G. Bargellini und E. Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. VII. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Bei der Kondensation von *Oxyhydrochinon* mit *Acetessigester* und *Benzoylessigester* in Ggw. von 73%ig. H_2SO_4 , d. h. $H_2SO_4 + 2H_2O$, entstehen nach dem Schema:



Äsculetinderivate. Statt des so leicht veränderlichen Oxyhydrochinons benutzen Vf. das nach THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1247; C. 98. II. 31) dargestellte Triacetylprod. — β -Methyläsculetin, $C_{10}H_8O_4$, von v. PECHMANN u. KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 423; C. 1901. I. 696) bereits beschrieben. B. aus 5 g Oxyhydrochinontriacetat, 2,6 g Acetessigester und 20 ccm 73%ig. H_2SO_4 . — *Acetylprod.*, $C_{14}H_{12}O_6$. B. aus 2 g β -Methyläsculetin, 4 g geschm. Natriumacetat und 20 ccm Acetanhydrid. Krystalle (aus verd. A.), F. 149–151°, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Färbung, W. fällt aus dieser Lsg. β -Methyläsculetin. *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{16}O_6$. B. aus 2 g β -Methyläsculetin in NaOH durch überschüssige C_6H_5COCl . Weiße Nadelchen (aus sd. A.), F. 152°, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton. — *Methyläther des β -Methyläsculetins*. Beim 2–3-stünd. Erhitzen von 6,6 g β -Methyläsculetin in 70 ccm 4,5 g KOH enthaltendem Methylalkohol mit 20 g CH_3J auf dem Wasserbade entsteht neben einer Verb., wohl dem *Dimethyläther* des β -Methyläsculetins, F. 130–134°, der *Monomethyläther*, $C_{11}H_{10}O_4$, gelbliche Nadelchen (aus sd. W.), F. 173–175°, l. in A. und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf. — β -Phenyläsculetin, $C_{15}H_{10}O_4$, B. aus 5 g Oxyhydrochinontriacetat und 4 g Benzoylessigester durch 20 ccm 73%ig. H_2SO_4 . Gelbes Krystallpulver, gegen 200° sich bräunend und sich zers., ohne F., l. in sd. A., wl. in Bzl., Chlf., unl. in W.; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung. — *Acetylprod.*, $C_{19}H_{14}O_6$, B.

aus 1 Tl. β -Phenyläsculetin, 2 Tln. geschm. Natriumacetat u. 10 Tln. Acetanhydrid. Weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 156°, unl. auch in PAe., ll. in Bzl., Chlf., A., fast unl. in W. Benzoylprod., weiße Nadelchen (aus sd. A.), F. 162—164°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton. Beim Erhitzen von 3,8 g β -Phenyläsculetin in einer Lsg. von 1,7 g KOH in 35 cem Methylalkohol mit 5—6 g CH₃OH wurde neben Dimethyläther (?) der *Monomethyläther* des β -Phenyläsculetins(?), Nadelchen, F. 122—124°, erhalten. (Gazz. chim. ital. 41. II. 612—18. 25/1. [6/7.] Rom. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

W. B. Stoddart, *Eine weitere Untersuchung der durch Einwirkung von Wärme auf p-Sulfamidobenzoesäure entstehenden Produkte.* (Vgl. REMSEN, MUCKENFUSZ, Amer. Chem. Journ. 18. 349; C. 96. II. 33.) Aus den Analysen des Na- und Ba-Salzes der Isosäure scheint es, daß die S. nicht isomer ist mit p-Sulfamidobenzoesäure, aber einer Verb. entspricht, die 1 Mol. H₂O weniger enthält. — Die Zus. u. Eigenschaften des Mg- u. K-Salzes der S., die aus dem „*unsmelzbaren*“ Diamid der p-Sulfobenzoesäure entsteht, zeigen, daß beide die Salze einer mit p-Sulfamidobenzoesäure isomeren S. oder einer *Iso-p-sulfamidobenzoesäure*, aber nicht der früher beschriebenen, sind. Anscheinend stehen nach dem Verhalten dieser Salze beide N-Atome im „*unsmelzbaren*“ Diamid in Verb. mit C, und die mit p-Sulfamidobenzoesäure isomere Verb. ist wahrscheinlich *p-Carbamidobenzolsulfosäure*. Nimmt man die Anhydridformel von MUCKENFUSZ' Isosäure als richtig an, so kann die Wrkg. der Wärme auf p-Sulfamidobenzoesäure in folgender Weise dargestellt werden:



Diesen Verlauf zeigt die B. sämtlicher beobachteten Körper, des „*unsmelzbaren*“ Diamids, der freien p-Sulfobenzoesäure, ihres NH₄-Salzes u. der Isosäure an.

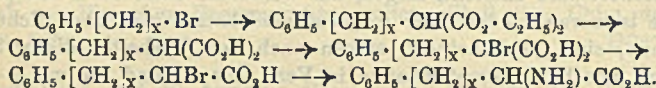
Mg-Salz der aus dem „*unsmelzbaren*“ Diamid u. Mg(OH)₂ entstehenden S., (C₆H₄⟨^{COO}/_{SO₂NH₂}⟩)₂ Mg + 4H₂O, der *Iso-p-sulfamidobenzoesäure*; diamantglänzende, in W. sl. Krystalle; gibt mit NaOH NH₃; die wss. Lsg. schmeckt bitter. — K-Salz, C₆H₄(CONH₂)(SO₃K); weniger ll. Krystalle als die Mg-Verb. — Mit PCl₅ und NH₃ entsteht nicht das Ausgangsdiamid zurück. — Die „*Isosäure*“ (*Iso-p-sulfamidobenzoesäure*), kleine, flockige Kryställchen (aus W. + A.), ist trocken citronengelb, geht mit W. leicht in Lsg., wobei die gelbe Farbe verschwindet. — Es wurden das Ba- u. Na-Salz hergestellt u. die Leitfähigkeitswerte von normaler und Isosäure und deren Na-Salzen bestimmt. (Amer. Chem. Journ. 47. 1—20. Januar.)
BLOCH.

M. Nierenstein, *Über Luteosäure.* (Berichtigung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628. 1270; C. 1910. I. 1604. 2094 u. früher.) Vf. hat früher Luteosäure, C₁₄H₈O₉, C = 51,20, H = 2,42 ber. u. für bei 160° getrocknete Präparate darauf stimmende Werte erhalten. Die S. verlangt aber C = 52,50, H = 2,50. Die Analyse von früher analysierten Präparaten ergab nach dem Trocknen bei 240° auf C₁₄H₈O₉ stimmende Werte. Während also die früher gefundenen Analysenzahlen darauf schließen lassen, daß Luteosäure nicht mit *Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäure* identisch ist, ist es andererseits auch möglich, daß das anomale Verhalten auf zurückgehaltenem Lösungsmittel beruht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 365. 10/2. [23/1.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.)
BUSCH.

J. v. Braun und O. Krüger, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. III.* (Aminosäuren, Nitroverbindungen, Aldehyde.) (2. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges.

44. 2868; C. 1911. II. 1684.) Die meisten für die Aldehydgewinnung ausgearbeiteten Methoden sind für die Darst. von Aldehyden der fettaromatischen Reihe unbrauchbar. Ein zweckmäßiges Verf. läßt sich auf die Beobachtung KONOWALOWS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 960; 31. 54; C. 99. I. 597. 1074) über die B. von Aldoximen aus primären Nitroverbb. gründen. Wie die Dinitroverb. der Fettreihe (v. BRAUN, SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2526; C. 1911. II. 1117), lassen sich auch Nitroverbb. von der Formel $C_6H_5 \cdot [CH_2]_x \cdot NO_2$ über die Oxime $C_6H_5 \cdot [CH_2]_{x-1} \cdot CH : NOH$ in die Aldehyde $C_6H_5 \cdot [CH_2]_{x-1} \cdot CHO$ überführen. Es lassen sich so die sämtlichen Glieder dieser Reihe von Hydrozimmtaldehyd bis zum Phenylönanthol darstellen.

I. Die zwei höheren Homologen der γ -Phenyl- α -aminobuttersäure. Die δ -Phenyl- α -aminovaleriansäure u. die ε -Phenyl- α -aminocaprinsäure werden nach dem von E. FISCHER u. SCHMITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2208; C. 1906. II. 679) für die Darst. der γ -Phenyl- α -aminobuttersäure ausgearbeiteten Verf. gewonnen. Für die Synthese ergibt sich folgendes Schema:



Die Vff. haben ohne besonderen Erfolg versucht, die SS. in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde überzuführen. — γ -Phenylpropylmalonsäurediäthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Aus Phenylpropylbromid und Na-Malonester in A. Öl; Kp.₁₃ 189—194°. — γ -Phenylpropylmalonsäure, $C_{12}H_{14}O_4$. Aus dem Ester mit wss. KOH unter Zusatz von etwas A. auf dem Wasserbade. Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 94°, ll. außer in Lg.; gibt beim Destillieren im Vakuum die δ -Phenylvaleriansäure. — γ -Phenylpropyl- α -brommalonsäure, $C_{12}H_{18}O_4Br$. Aus der S. in Ä. mittels Br im Sonnenlicht. Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 135—136°. — δ -Phenyl- α -bromvaleriansäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Bei vorsichtigem Erhitzen der gebromten Malonsäure über ihrem F. bis zur Beendigung der CO_2 -Entw. F. 85°. — δ -Phenyl- α -aminovaleriansäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Aus der gebromten Phenylvaleriansäure mittels konz. wss. NH_3 im Rohr bei 100°. Blättchen aus W., F. 203—206°; swl. in k. W., zl. in A.; besitzt einen faden, nur ganz wenig süßen Geschmack. — $Cu(C_{11}H_{14}O_4N_2)$. Hellblau, fast unl. in W. — β -Naphthalinsulfoderivat, $C_{21}H_{22}O_4NS$. Krystalle aus verd. A., F. 83°. — δ -Phenylbutylmalonsäurediäthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Aus Phenylbutylbromid u. Na-Malonester in A. Öl; Kp.₁₁ 215—218°. — δ -Phenylbutylmalonsäure, $C_{13}H_{16}O_4$. Nadeln aus W. oder aus Bzl.-Lg., F. 111°; ll. in Ä. u. A.; wl. in k. W. u. Lg. — δ -Phenylbutyl- α -brommalonsäure, $C_{13}H_{18}O_4Br$. Blättchen aus W., F. 123—124° unter Gasentw. — ε -Phenyl- α -bromcaprinsäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Beim Erhitzen der gebromten Malonsäure auf ca. 125° unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum. Gelbes Öl, Kp.₁₃ 210—230°. — ε -Phenyl- α -aminocaprinsäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Aus der Phenylbromcaprinsäure mittels konz. NH_3 bei 100°. Blättchen aus W., schm. zwischen 237° und 242° unter Braunfärbung; 1 g löst sich in 7 l k. u. in 600 ccm sd. W.; ll. in A.; besitzt einen faden Geschmack; — $Cu(C_{12}H_{16}O_4N_2)$. Hellblau; kaum l. in W. — β -Naphthalinsulfoderivat, $C_{22}H_{24}O_4NS$. Blättchen aus A., F. 112—113°.

II. Verss. zur Darst. fettaromatischer Aldehyde nach bereits bekannten Methoden. Die Vff. haben versucht, unter Benutzung bereits bekannter Verff., nämlich der Reduktionsmethode von MERLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2064; C. 1908. II. 321), der Aufbaumethoden von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 186; C. 1904. I. 637), von BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 700; C. 1904. I. 1077) und von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 457;

C. 1908. I. 133), sowie der Abbaumethode von LANGHELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2360; C. 1909. II. 345), den Phenylbutyraldehyd und den Phenylvaleraldehyd darzustellen. — Phenylbuttersäurenitril gibt in absol. alkoh: Lsg. mit HCl den salzsauren Iminoäther $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$, HCl. Dieser geht beim Erwärmen mit Anilin und A. in das Amidin $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ über; Krystalle, F. 81—82°; ll. Bei der Reduktion mit Na + A. liefert das Amidin das Diamin $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ als basisches, dickes Öl, das bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 neben einem als Hauptprod. entstehenden zähen Öl sehr geringe Mengen Phenylbutyraldehyd (s. u.) gibt. — Setzt man nach TSCHITSCHIBABIN, bezw. BODROUX Phenylpropylmagnesiumbromid mit Orthoameisensäureester um, so erhält man bei geeigneter Aufarbeitung des Reaktionsprod. sehr geringe Mengen Phenylbutyraldehyd. Das gleiche Resultat gibt der Vers. mit Phenylbutylmagnesiumbromid und Orthoameisensäureester. Setzt man nach HOUBEN die Mg-Verb. des Phenylpropylbromids mit Methylformanilid um, so erhält man neben Methylanilin ein einheitlich bei 135—140° sd. Prod., das von dem Phenylbutyraldehyd völlig verschieden ist. — Läßt man nach LANGHELD zu einer sd., wss. Lsg. von δ -Phenyl- α -aminovaleriansäure, bezw. von ϵ -Phenyl- α -aminocapronsäure eine Lsg. von NaOH unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf hinzutropfen, so erhält man zwar Phenylbutyraldehyd, bezw. Phenylvaleraldehyd, die Ausbeuten sind aber wenig befriedigend.

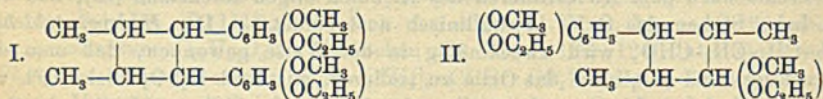
III. Darst. fettaromatischer Aldehyde aus Nitroverb. Primäre Nitroverb., $C_6H_5 \cdot [CH_2]_x \cdot NO_2$, entstehen aus den Jodiden $C_6H_5 \cdot [CH_2]_x \cdot J$ u. $AgNO_2$ in 50—70% Ausbeute. Als Nebenprodd. treten die entsprechenden Salpetrigsäureester $C_6H_5 \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot NO$ auf, aus welchen das Jodid quantitativ regeneriert werden kann. Die Nitroverb. lassen sich mittels $SnCl_2 + HCl$ zu den entsprechenden Oximen reduzieren. Diese isoliert man wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit gar nicht, sondern verseift direkt zu den Aldehyden. — γ -Phenyl- α -nitropropan, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot NO_2$. Neben dem γ -Phenylpropylnitrit aus γ -Jodpropylbenzol in A. mittels $AgNO_2$. Öl, Kp.₁₁ 147—148°. — $Na \cdot C_6H_{10}O_2N$. Gallertiger Nd., ll. in A. — Phenylnitrodibrompropan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot NO_2$. Aus der Nitroverb. in alk. Lsg. mittels Brom. Öl. — Phenylnitropropanazobenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln, F. 133—134°. — Nitrielsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$, F. 75°; ll. in Bzl., Ä., A. — Hydrozimaldoxim, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Man trägt eine wss. Lsg. von Phenylnitropropannatrium in eine Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl allmählich ein, neutralisiert sofort mit Soda, äthert aus und erhält nach dem Abdestillieren des Ä. einen öligen Rückstand (A.), aus dem sich beim Stehen das Oxim krystallinisch ausscheidet. — Der Hydrozimaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, wird zweckmäßig in der Weise gewonnen, daß man den öligen Rückstand (A.), ohne das Oxim zu isolieren, mit verd. H_2SO_4 kocht. Fl. von charakteristischem, blumenartigem Geruch, Kp.₁₆ 110—113°. — Diphenylmethandimethyldihydrazon, $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5]_2$. F. 99—100°; wl. in A. — δ -Phenyl- α -nitrobutan, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NO_2$. Neben Phenylbutylnitrit (Kp.₁₅ 125—130°) aus δ -Phenylbutyljodid und $AgNO_2$. Schwach riechendes Öl, Kp.₁₅ 160—165°. — δ -Phenylbutyraldehyd, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHO$. Aus dem eben beschriebenen Nitrokörper, gelöst in der berechneten Menge NaOH und etwas A., nach dem beim Hydrozimaldehyd angegebenen Verf. Öl, Kp.₁₇ 129—131°; riecht etwas schwächer als der Hydrozimaldehyd. — Semicarbazon, $C_6H_5 \cdot ON_3$. Blättchen aus Holzgeist, F. 104—105°. — Methylacetal, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$, Kp.₉ 121—124°.

ϵ -Phenyl- α -nitropentan, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NO_2$. Neben dem entsprechenden Nitrit (Kp.₁₀ 130—135°) aus ϵ -Phenylamyljodid und $AgNO_2$. Fl., Kp.₉ 161—166°. — Dibromderivat, $C_{11}H_{13}O_3NBr_2$. Gelbes Öl. — δ -Phenyl-*n*-valeraldehyd, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot$

CHO. Bei der Reduktion des Phenylnitropentans u. der nachfolgenden Verseifung des erhaltenen Oxims. Stark nach Citronen riechendes Öl, Kp.₁₀ 129—131°. — *Methylacetal*. Sehr schwach ätherartig riechende Fl., Kp.₁₁ 136—139°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C₁₇H₁₅O₂N₃. Hellgelbes Pulver aus verd. A., F. 82—84°. — *ζ-Phenyl-α-nitrohexan*, C₆H₅·[CH₂]₆·NO₂. Neben dem Phenylhexylnitrit (Kp.₁₁ 143 bis 148°) aus Phenylhexyljodid, Kp.₁₁ 174—178°. — *ε-Phenylcapronaldehyd*, C₆H₅·[CH₂]₅·CHO. Durch Reduktion des Phenylnitrohexans etc. Schwach, nicht unangenehm riechende Fl., Kp.₉ 141—144°; ist sehr schwer verbrennlich und gibt daher keine brauchbaren Analysenzahlen. — *η-Phenyl-α-nitroheptan*, C₆H₅·[CH₂]₇·NO₂. Neben dem Phenylheptylnitrit (Kp.₁₃ 164—166°) aus Phenylheptyljodid, Kp.₁₀ 182—186°. — *ζ-Phenylönanthol*, C₆H₅·[CH₂]₆·CHO. Bei der Reduktion des Phenylnitroheptans etc. Sehr schwach, nicht unangenehm riechende Fl., Kp.₉ 155 bis 159°; ist sehr schwer verbrennlich. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C₁₉H₁₇O₂N₃. Bräunliches Pulver, schm. zwischen 68 und 70°. — Bezüglich der Geruchseigenschaften der fettaromatischen Aldehyde und der der Alkohole läßt sich eine Analogie zwischen den beiden Reihen insofern erkennen, als bei beiden eine Verlängerung der am aromatischen Kern befindlichen aliphatischen Kette ein allmähliches Schwächerwerden des Geruches zur Folge hat. Abweichend von den Alkoholen zeigen die Aldehyde keine Oszillation in der Qualität des Geruches; die ganze Reihe zeichnet sich durch einen gleichmäßigen, leidlich angenehmen, nicht charakteristischen Geruch aus. Nur der *δ-Phenyl-n-valeraldehyd*, der sich in der charakteristischen Nuance seines citralartigen Geruches dem ihm chemisch entsprechenden Phenylamylalkohol an die Seite stellt, tritt aus dieser Reihe heraus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 384—402. 24/2. [30/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Ernesto Puxeddu, Isomerie von Diisoeugenolestern. Diisoeugenol ist ein Polymeres des Isoeugenols, welches seinerseits gewonnen wird durch Erwärmen von Eugenol mit KOH. Die chemischen und physikalischen Verschiedenheiten sind bedingt durch Verschiedenheit der Seitenkette. Verb. mit einem Propenylrest haben keine Neigung zu Polymerisieren, dagegen polymerisiert der Allylrest sehr leicht. Die Beobachtung WASSERMANN'S (LIEBIG'S Ann. 179. 175) über die Polymerisation von Äthyleugenol läßt sich nur so erklären, daß sich erst das Eugenol in Isoeugenol umgelagert hat, welches sich dann polymerisiert. Die Verb. WASSERMANN'S ist verschieden mit dem Diäthylisoeugenol des Vf., so daß Isomerie im Sinne der Formeln I. und II. angenommen werden muß.



Experimenteller Teil. *Äthyleugenol*, C₁₂H₁₆O₂. B. durch Einw. von Äthylsulfat auf Eugenol gelöst in 10%ig. KOH. Farbloses, aromatisch duftendes Öl, Kp. 254—255°, D.⁰ 1,0260, unl. in W., Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und verd. anorganischen SS., ll. in Essigsäure, Ä., A. u. Bzl. Färbt sich am Licht gelb. — *Äthyleugenol nach Wassermann*. B. durch Einw. von Bromäthyl auf eine alkal. Lsg. von Eugenol. — *Polymeres Äthyleugenol*. WASSERMANN erhielt bei der fraktionierten Dest. seines Äthyleugenols ein festes Polymeres in Schuppen vom F. 125°, wl. in Ä. Vf. hat den Vers. mit Äthyleugenol aus Diäthylsulfat u. Eugenol wiederholt. Bei 254° destilliert fast alles Äthyleugenol über. Im Kolben verblieb wenig einer mikrokristallinischen Substanz. Aus A. rhombische Tafeln, F. 140°, unl. in W. und in Alkalien, l. in Chlf. Im Gegensatz zu Diäthylisoeugenol ist die Verb. wl. in Ä., Bzl. u. Essigsäure. Die Analyse ergab die Formel (C₁₂H₁₆O₂)₂.

In besserer Ausbeute (ca. 13%) erhielt Vf. die Verb. durch längeres Erhitzen am Rückfluß auf 270°. — *Einw. von Brom auf das Polymere.* Zu der Lsg. in Chlf. wurden tropfenweise 2 Atome Br gegeben unter Kühlung in einer Kältemischung. Die Lsg. färbt sich gelb. Nach 10 Stdn. abdampfen, es hinterbleibt ein schmieriger, weißgelber Körper, der mit W. gewaschen wird. Er enthält Br, ist l. in Ä., jedoch nicht krystallisierbar. — *Diäthylidiisoeugenol.* B. (vgl. S. 809.) Weiße, prismatische Nadeln, F. 129–130°, ll. in A., Ä., Essigsäure und Bzl. — *Monobromdiäthylidiisoeugenol*, $C_{14}H_{21}O_2Br$. B. durch Einw. von Br auf die Lsg. von Diäthylidiisoeugenol in trockenem Ä. unter Kühlung in Kältemischung. Über Nacht stehen lassen, Lösungsmittel verjagen. Es hinterbleibt eine rote, ölige, mit Krystallen durchsetzte M., die bald erstarrt. Umkrystallisiert aus A. + wenig Ä. Grünelbe Rhomben, F. 118°, unl. in W. und KOH, l. in organischen Lösungsmitteln. — Vf. folgert aus seinen Verss.: Das Polymere aus Äthyleugenol und Diäthylidiisoeugenol sind vollständig verschiedene Körper aus folgenden Gründen: a) Das erste ist swl. in Ä. und Chlf., das zweite ist darin sl. — b) Das erste bildet Rhomben, F. 140°, das zweite prismatische Nadeln, F. 129–130°. — c) Sie liefern ganz verschiedene Monobromderivate. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 124–29. 21/1.)

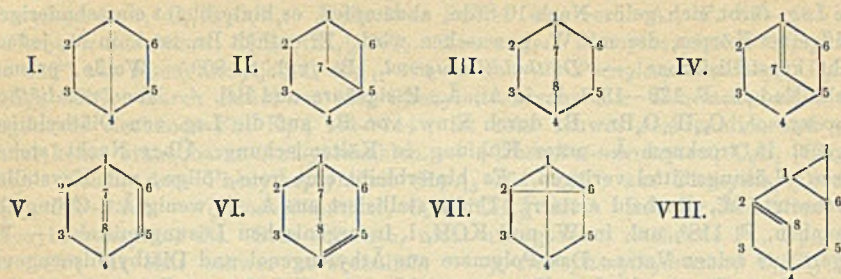
GRIMME.

V. Grignard, *Über die Nomenklatur der polycyclischen Kohlenwasserstoffsysteme.* Vf. schlägt vor, die v. BAEYERSche Nomenklatur durch folgende zu ersetzen. Man geht von einem Grundring aus, der durch eine oder mehrere Brücken durchschnitten wird. Die Kohlenstoffatome der Brücken werden nach denjenigen des Grundringes numeriert. Die Benennung erfolgt in nachstehender Weise: Anstatt das System, welches durch die Gesamtmenge der cyclischen C-Atome gegeben ist, anzugeben, nennt man nur den Grundring, dessen Form sich sofort ergibt. Man betrachtet demnach die Brücken als besondere Substituenten, welche durch ihre beiden Endpunkte an den Grundring verkettet sind und deren Lage und Natur durch die „Kennziffer“ gegeben sind. Die Kennziffer folgt dem Präfix „Dicyclo“ in dem Falle, wo nur eine Brücke vorhanden ist; sie besteht der Reihe nach aus den Ziffern sämtlicher C-Atome, welche die Brücke bilden, einschließlich natürlich deren Haftpunkten. Man erfährt auf diese Weise sofort, von welchem Punkte des Grundringes die Brücke ausgeht, an welchem sie endet und aus welchen C-Atomen sie besteht. Die höchste Ziffer der Kennziffer, sofern letztere aus mehr als 2 Ziffern besteht, die Brücke also auch andere C-Atome als die des Grundringes enthält, gibt zugleich die Gesamtzahl der vorhandenen cyclischen C-Atome an.

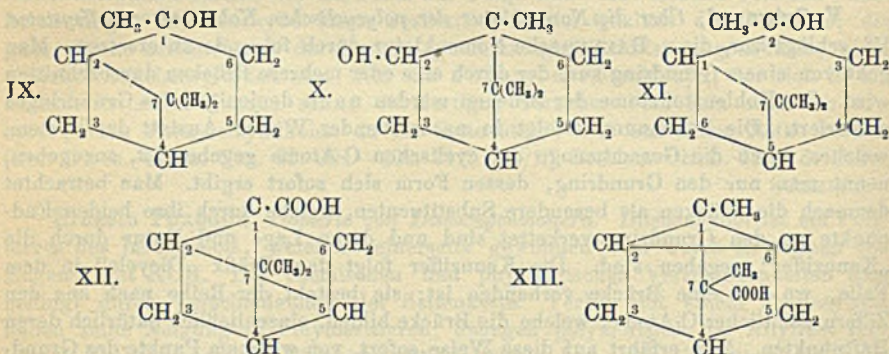
Demnach erhalten die 3 Schemas I., II. und III., welche nach v. BAEYER mit Dicyclo-[0. 2. 2]-hexan (I.), Dicyclo-[1. 1. 3]-heptan (II.) und Dicyclo-[2. 2. 2]-octan (III.) bezeichnet werden müssen, die Ausdrücke Dicyclo-[1. 4]-hexan (I.), Dicyclo-[1. 7. 5]-hexan (II.) und Dicyclo-[1. 7. 8. 4]-hexan (III.). Für die gewöhnlichen Substituenten am Ring oder an der Brücke gibt es keine Schwierigkeit, da alle C-Atome numeriert sind. Enthält die Brücke eine doppelte Bindung, so bezeichnet man sie dadurch, daß man das Präfix Dicyclo durch „Dicycleno“ ersetzt u. in der Kennziffer die Ziffer, an welcher die Doppelbindung beginnt, durch einen Strich ['] kennzeichnet, z. B. Dicycleno-[1'. 7. 5]-hexan (IV.), Dicycleno-[1. 7'. 8. 4]-hexen-5 (V.), Dicycleno-[1'. 7. 8. 4]-hexen-4 (VI.).

Die obigen Grundsätze lassen sich auch leicht in den Fällen anwenden, wo der Grundring mehrere Brücken besitzt, gleichgültig ob dieselben von dem gleichen Punkte ausgehen oder nicht. Hierbei wird der Grundring, wie dies auch oben bei den Dicycloverb. geschehen ist, nicht mitberücksichtigt. Als weitere Regel gilt hier der Satz, daß die Anzahl der Ringe, welche das Präfix angibt, durch Verdoppelung der Zahl der Brücken gegeben ist. Jede Brücke teilt nämlich den Ring, in dem sie sich befindet, in zwei Teile. So wären also die beiden Schemas VII

und VIII durch Tetracyclo-[$\begin{smallmatrix} 1. 7. 4 \\ 2. 6 \end{smallmatrix}$]-hexan, bezw. Tetracyclo-[$\begin{smallmatrix} 1. 7. 6 \\ 2'. 8. 4 \end{smallmatrix}$]-hexan zu bezeichnen.



Wendet man die neue Nomenklatur z. B. auf das *Pinenhydrat* und dessen Isomeres, das *Borneol*, an, so würde ersteres (IX.) die Bezeichnung Trimethyl-1. 7. 7-dicyclo-[2. 7. 4]-hexanol-1, letzteres (X.) die Bezeichnung Trimethyl-1. 7. 7-dicyclo-[1. 7. 4]-hexanol-2 erhalten, während nach v. BAEYER das Pinenhydrat (XI.) Tri-



methyl-2. 7. 7-dicyclo-[1. 1. 3]-heptanol-2 und das *Borneol* (X.) Trimethyl-1. 7. 7-dicyclo-[1. 2. 2]-heptanol-2 genannt wird. Es ist also nach der neuen Nomenklatur unnötig, bei dem Wechsel der Brückenspitze von 2 nach 1 eine neue Numerierung der C-Atome vorzunehmen; die neue Nomenklatur gibt also ohne weiteres Aufschluß über die vor sich gehenden Strukturveränderungen. Für Ringe mit zwei Brücken war bisher eine Nomenklatur nicht vorhanden. Die *Tricyclencarbonsäure* (XII.) von BREDT u. MAY wäre als Dimethyl-7. 7-tetracyclo-[$\begin{smallmatrix} 1. 7. 4 \\ 2. 5 \end{smallmatrix}$]-hexancarbonsäure-1, die *Teresantalsäure* (XIII.) von SEMMLER als Dimethyl-7. 7-tetracyclo-[$\begin{smallmatrix} 1. 7. 4 \\ 2. 6 \end{smallmatrix}$]-hexancarbonsäure-7 zu bezeichnen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 124—29. 5/2. Nancy. Chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler und Felix Risse, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über weitere Derivate des natürlich vorkommenden Cedrens.)* Die Unters. von SEMMLER und HOFFMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3521; C. 1907. II. 1693) über das natürliche Cedren wurden fortgesetzt. Die Resultate werden dahin zusammengefaßt, daß die bei der Oxydation mit KMnO_4 oder Ozon aus natürlichem Cedren gewonnene *Ketosäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$, Kp._{10} 200—220°, eine Methylketosäure ist, die sich mit alkal. Bromlösung oder HNO_3 in eine *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, F. 182,5°,

überführen läßt. Die Überführung in Cedrendicarbonsäure bildet ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Cedrens in einem äth. Öl.

Experimenteller Teil. Bei der Oxydation in Eg.-Lsg. wurden aus dem Cedren durch Zers. der Ozonidlsg. saure und indifferente Prodd. erhalten, die im Vakuum fraktioniert wurden. A. Indifferente Produkte. Die Fraktion, Kp_{13} 120—130°, enthielt ein *Keton*, $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{14}H_{24}O$. *Semicarbazon*, F. 218°, das aus der Ketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$, durch Abspaltung von CO_2 entstanden sein könnte. Die höheren Fraktionen enthielten einen *Ketoaldehyd*, $C_{15}H_{24}O_2$. Ferner wurde ein *Semicarbazon*, $C_{15}H_{27}N_3 \cdot O$, erhalten vom F. 227°. Die wichtigsten Fraktionen zeigten Kp_{13} 120—130°; $D_{20} 0,9494$; $n_D = 1,48917$; $\alpha_D = -29^\circ 36'$; Kp_{13} 150 bis 165°; $D_{20} 1,0185$; $n_D = 1,49964$; $\alpha_D = -24^\circ 36'$; Kp_{13} 170—180°; $D_{20} 1,0386$; $n_D = 1,50433$; $\alpha_D = -26^\circ$. Über die Natur des im Ring ungesättigten Cedrens läßt sich so viel sagen, daß es ein tricyclisches Sesquiterpen ist, in dem Vf. einen bicyclischen Ring annehmen, der seinerseits mit einem zweiten Sechsring verbunden ist.

B. Saure Produkte. Die zähl. Fraktion, Kp_{10} 205—215°, stellt eine *Cedrenketosäure*, $C_{15}H_{24}O_3$, dar. *Methylester*, Kp_{10} 165—170°; $D_{20} 1,0509$; $n_D = 1,4882$; $\alpha_D^{20} = -32^\circ 24'$. Die Ketosäure wurde durch Behandlung mit 27%ig. HNO_3 bei 100° in *Cedrendicarbonsäure*, $C_{15}H_{24}O_3$, übergeführt. Lange, weiße Nadeln aus 7%ig. HNO_3 . F. 182,5°. *Dimethylester*, $C_{18}H_{28}O_4$; Kp_{13} 179—183°; $D_{20} 1,0778$; $n_D = 1,48084$; $\alpha_D = -31^\circ 36'$. Durch alkal. Bromlsg. wurde aus der Ketosäure dieselbe Dicarbonsäure erhalten, deren Dimethylester zeigte: Kp_{13} 179—182,5°; $D_{20} 1,0732$; $n_D = 1,4814$; $\alpha_D = -36^\circ 24'$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 355—60. 12/2. [27/1.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochsch.)

ALEFELD.

Jouinaux, Über eine sogenannte Verbindung von Campher mit Naphthalin. Vf. studierte die Schmelzbarkeit von Campher-Naphthalingemischen aller Verhältnisse und folgerte aus der sich ergebenden Erstarrungskurve, daß die von J. GIRARD beschriebene Verb. von Campher und Naphthalin von der Zus. $(C_{10}H_{16}O)_{10}(C_{10}H_8)_7$ (Journ. Pharm. et Chim. [5] 24. 105; C. 91. II. 671) nicht existiert. — Läßt man ein fl. Gemisch von Campher und Naphthalin, welches mehr als 42% Naphthalin enthält, erkalten, so beobachtet man zuerst die Abscheidung von langen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättchen, die aus Mischkrystallen bestehen. Hierauf erscheinen bei ca. 32,5° kleine, weiße Krystalle eines eutektischen Gemisches. Enthält das obige Gemisch mehr als 58% Campher, so scheidet sich beim Erkalten zunächst Campher als halbdurchsichtige, gallertige M., die, wenn überhaupt, weniger als 3% Naphthalin enthält, ab. Schließlich erfolgt die Krystallisation des bereits erwähnten eutektischen Gemisches. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 129—32. 5/2. Lille. Fak. d. Wiss.)

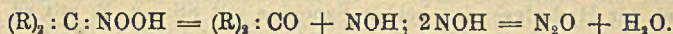
DÜSTERBEEN.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, Das ätherische Öl von *Bupleurum fruticosum* Linn. Einwirkung von Nitrosylchlorid, Nitrosochloride. (Gazz. chim. ital. 41. II. 580—90. — C. 1911. II. 1805.)

ROTH-Cöthen.

T. Tusting Cocking, *Copaivabalsam*. Vf. wendet sich gegen die Auslassungen PARRYs (S. 418) u. erklärt es für durchaus unnötig, das äth. Öl aus dem zu untersuchenden Balsam durch Dest. mit Wasserdampf zu gewinnen; nach ihm erhält man das äth. Öl vielmehr in ziemlich gleicher Ausbeute u. von gleichen optischen Eigenschaften, auch beim Zerlegen in einzelne Fraktionen, wenn man 1. das Öl im Wasserdampfstrom überdestilliert, 2. wenn man es im Vakuum bei etwa 25 mm Druck abdestilliert, und 3. wenn man den Balsam mit wss. Lsg. von K_2CO_3 behandelt, das ungel. gebliebene Öl mit Ä. ausschüttelt, diesen abdunstet und den

Oximumlagerung erklären. — Ebenso erklärt sich die spontane Zersetzung einiger Nitronsäuren nach NEF:



In analoger Weise läßt sich die von CHATAWAY beschriebene Zers. von Phthalylylhydrazid durch Hitze (vgl. S. 333) formulieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 83—84. 21/1.) GRIMME.

Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf, *Notiz über den Äthylester der Naphthalsäure*. ERRERA beschreibt (Gass. chim. ital. 41. I. 190; C. 1911. I. 1633) den Diäthylester als Substanz vom F. 54,5°. Vff. haben früher (PENNDORF, Diss., Tübingen 1906) den gleichen Ester in annähernd quantitativer Ausbeute gewonnen durch mehrtäg. Erhitzen von naphthalsäurem Ag mit Jodäthyl auf 100°; Kp.₁₉ 238 bis 239°; das dickfl. Destillat erstarrt langsam; glänzende Blättchen aus verd. A. (gleich äußerlich dem krystallisierten Naphthalin); F. 59—60°. Charakteristisch ist die blaue Fluorescenz der Lsg. in konz. H₂SO₄. Mit Essigester, Propionsäureester, Acetophenon war der Ester, auch in Ggw. von Kontaktmitteln, nicht in Rk. zu bringen; wahrscheinlich liegt sterische Hinderung vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 410—11. 24/2. [6/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

E. Winterstein und H. Blan, *Beiträge zur Kenntnis der Saponine*. Vff. verwendeten zu ihren Verss. 2 Präparate, das Saponin aus einer Sapindusart (Sapindus Mukorossi Gaertn. var. carinatus oder Sapindus utilis), das andere aus Roßkastanien (Aesculus Hippocastanum), und beschäftigten sich hauptsächlich mit der Unters. der durch Mineralsäuren entstehenden Prodd.: der Zuckerarten und des daneben entstehenden Sapogenins. — Das Saponin aus Seifennüssen bildet ein weißes, amorphes, zum Niesen reizendes Pulver; greift Augen und Atmungsorgane stark an, wirkt aber nicht stärker hämolytisch oder auf Fische giftiger als die Vergleichs-saponine; reduziert Permanganat in der Kälte, absorbiert reichlich Br, bräunt sich bei 100°, quillt bei höherer Temp. auf und zers. sich unter B. brennender Gase u. Auftreten von intensivem Harzgeruche; ist vielleicht ein Gemenge verwandter Körper. — Das Saponin aus dem Samen von Aesculus Hippocastanum bildet ein hellgelbes, amorphes Pulver, zerfließt schon nach wenigen Minuten zu einem hellbraunen Sirup; riecht süßlich widerlich; schmeckt süß, doch tritt bald ein herber, adstringierender Beigeschmack auf; ll. in W., verd. A., Methylalkohol, l. in Eg., wl. in 95%ig. h. A., Bzl., Amylalkohol, fast unl. in Aceton, Chlf., Ä., CS₂, Essigsäuremethylester, unl. in absol. A., PAe.; ll. in Lauge und Ammoniak mit hellgelber Farbe; bei längerem Kochen tritt intensiver Geruch nach sd. Wolle auf; l. in HCl, H₂SO₄, Phosphorsäure, wobei man nach dem Stehenlassen in mäßiger Konzentration eine die FEHLINGSche Lsg. reduzierende Fl. erhält, deren Reduktionsvermögen bei längerem Stehen zunimmt, wobei sich eine anscheinend krystallinische Substanz ausscheidet; er ist l. in konz. HNO₃ mit gelber Farbe, in konz. H₂SO₄ mit rotvioletter Farbe, die bald in eine braune Trübung übergeht. Auffallend ist die leichte Spaltbarkeit im Gegensatz zum Saponin aus Sapindus. Eine wss. Lsg. scheidet mit konz. S. alsbald eine amorphe Substanz aus, wobei eine reduzierende Lsg. entsteht; auch organ. SS., wie Wein-, Citronen-, Essig- und Pikrinsäure bewirken eine Spaltung, längeres Kochen mit verd. Laugen bewirkt keine Spaltung in Zucker und wasserunl. Substanz; es reduziert schwächer als das Saponin aus Sapindus; positiv ist die Berlinerblaureaktion mit Ferricyankalium und FeCl₃ und die Rk. von VAMVAKAS; es kann bei 105° ohne Zers. getrocknet werden; bildet bei höheren Temp. eine pechartige M. und zers. sich zuletzt unter Entw. eines

brennbaren Gases; es kann nicht mit Bestimmtheit als eine einheitliche Substanz angesprochen werden.

Die bei der Hydrolyse der beiden Saponine mit SS., z. B. mit sd. 3–5%ig. H_2SO_4 auftretenden unl. Prodd. können nicht als einheitliche Verbb. angesehen werden; man erhält daraus das Sapogenin erst nach einer Reihe von Prozeduren. — Die Saponine werden durch Essigsäure bei Wasserbadtemp. unter B. von Zucker rasch hydrolysiert, ohne daß zunächst eine Ausscheidung von Sapogenin oder unl. Zwischenprodd. erfolgt. — Beim Acetylieren des Saponins aus Sapindus oder Roßkastanien mit Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemp. wird es in seinem chemischen Bau u. in seiner physiologischen Wrkg. stark verändert. — Von den anorgan. SS. kommen als spaltende Agenzien H_2SO_4 , HCl und Phosphorsäure in Betracht, am energischsten spaltet HCl. — Erhitzt man Roßkastanien- oder Sapindus-Saponin mit ganz verd. H_2SO_4 oder läßt man es längere Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich ein, je nach der Stärke der S. und Versuchsanordnung sich etwas verschieden verhaltendes, pentosehaltiges Zwischenprod. aus, das beim Spalten mit S. in der Hitze ein krystallinisches und ein amorphes Sapogenin neben Pentosen liefert. — Um die *Spaltung der Saponine durch Fermente* zu untersuchen, wurden 1%ig. Saponinlsgg. in sterilisierten App. mit 0,01 g Ferment (Taka Diastase, Diastase oder Invertin) versetzt und bei 38° stehen gelassen; bei beiden Saponinen konnte abgespaltener Zucker und B. eines Zwischenglucosids nachgewiesen werden; es ist möglich, daß durch bakterielle Wrkg. eine B. von SS. hervorgerufen wird, welche ihrerseits eine partielle Spaltung des Saponins bewirken.

Die oben erwähnten pentosehaltigen Zwischenprodd. bilden das Zwischenglied zwischen dem Saponin und dem Sapogenin; sie sind Glucoside, da sie mit verd. SS. hydrolytisch gespalten werden. Je schwächer und kürzer die Dauer der Hydrolyse bei ihrer Darst., um so näher stehen sie dem Saponin. Die aus Sapindus dargestellten Prodd. bilden weiße, amorphe MM., sind geruchlos, schmecken etwas herb, ihr Staub greift die Schleimhäute an, aber schwächer als das Saponin; geben mit konz. H_2SO_4 die ROSSOLLSche Farbenrk., zers. sich zwischen 170–200° und sind optisch-inaktiv; die Löslichkeit ist je nach dem Zuckergehalt verschieden; sie sind ll. in absol. A., Aceton und Essigsäuremethylester, kaum l. in h. W., quellen aber darin stark auf; ll. in verd. Laugen; unl. in Ä., CS_2 , Bzl. und Chlf.; aus A. mit Ä. nicht leicht fällbar. Das aus Sapindus-Saponin erhaltene Zwischenprod. besteht ca. zur Hälfte aus Sapogenin, zur Hälfte aus Pentosen, von denen $\frac{2}{3}$ auf Arabinose, $\frac{1}{3}$ auf Rhamnose entfällt. — Das aus Roßkastaniensaponin bei der Spaltung mit 1%ig. H_2SO_4 erhaltene Zwischenprod. ist ein hellbraunes, nicht hygroskopisches Pulver; ll. in A., Aceton; die alkoh. Lsg. ist leicht fällbar durch Ä.; es gibt bei längerem Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 eine körnige Substanz (Äsculin-säure), d-Glucose und Arabinose.

Sapogenin aus Sapindus-Saponin, $C_{18}H_{28}O_8$, B. aus dem Zwischenprod. (s. o.), bei denen Darst. durch geeignete Bedingungen (vgl. Original) Harzbildung möglichst vermieden wird, durch Kochen mit 6%ig. H_2SO_4 ; schneeweiße Krystalle, aus 95%ig. A., F. 319–320°; swl., am ehesten in absol. A. (1:143), Eg. und geschm. Phenol; allmählich l. in verd. Alkalien, aus denen es SS. wieder ausscheiden; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, beim Erwärmen violettrot, in konz. HNO_3 mit rotbrauner Farbe; gibt keine MILLONsche Rk., reduziert Permanganat nicht, entfärbt nicht Bromwasser. Ist gegen alle bekannten Indicatoren neutral, gibt aber eine Pb- und eine K-Verb. — *Monomethylderivat*, $C_{19}H_{30}O_8$, B. in Methylalkohol mit methylalkoh. NaOH u. Dimethylsulfat bei Siedetemp.; weiße Nadeln, aus Methylalkohol, F. 204–205°; ll. in Äthyl- u. Methylalkohol, Ä., Chlf., zll. in Bzl., Aceton, unl. in PAe., W. — *Acetylsapogenin*, B. aus Sapogenin mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 bei 134°; Nadeln, u. Mk., aus Methylalkohol, F. 155°; ll. in A., Ä.,

Chlf., Bzl.; wird durch $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bei Siedetemp. gespalten. — Das Sapogenin gibt bei der Dest. über Zn-Staub hochmolekulare KW-stoffe, daneben ein Gas, das wahrscheinlich z. T. aus *Butylen* besteht. — Das *Sapogenin des Roßkastanien-saponins* wurde durch Kochen des pentosehaltigen Zwischenprod. mit 6%ig. H_2SO_4 gewonnen und bildete ein hellbraunes, amorphes Pulver, ll. in k., 95%ig. A., l. in w., verd. A., fast unl. in Aceton und Ä.

Die Reindarst. der Glucosen aus den Saponinen bereitete viele Schwierigkeiten. Die Beschreibung ihres Nachweises, bezw. ihrer Isolierung ist aus der ausführlichen Beschreibung des Originals zu ersehen. Das aus *Sapindus* darstellbare Saponin liefert bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 *d-Fructose*, *Arabinose* und *Rhamnose*; die *d-Fructose* wird schon durch ganz verd. Mineralsäuren in der Kälte abgespalten, wobei nur eine geringe Menge eines unl. Zwischenprod. gebildet wird. — Das *Roßkastanien-saponin* liefert neben dem Sapogenin *Arabinose*, *d-Glucose* und *d-Fructose*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 410—42. [5/10. 1911.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.) BUSCH.

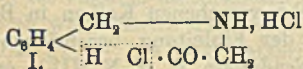
E. Letsche, *Beiträge zur Kenntnis des Blutfarbstoffs*. Bei seinen früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 177; C. 1910. II. 818) beschriebenen Verss. hatte Vf. die Konzentrationen der angewandten Hämoglobinlsgg. mit Hilfe des HÜFNERschen Spektralphotometers unter Zugrundelegung eines von BUTTERFIELD (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 177; C. 1909. II. 1671) angegebenen Werten für das *Absorptionsverhältnis* $A = c/\epsilon$ für *Oxyhämoglobin* bestimmt. Neue Verss. des Vfs. ergaben nun einen anderen Wert, nämlich A_0 (556,1—564,6 $\mu\mu$) = $2,081 \times 10^{-3}$. — Eine Best. des Fe-Gehaltes von Pferdehämoglobin ergab den Wert 0,364%, woraus sich das Mol.-Gew. des Pferdehämoglobins zu ca. 15400 berechnen würde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 243—57. 18/1. 1912. [24/11. 1911.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) KEMPE.

Otto Hübner, *Alkaloidchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 1369—70. 12/12. 1395—97. 16/12. 1911.) BUSCH.

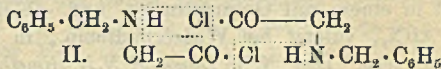
R. Ciusa und G. Scagliarini, *Untersuchungen über das Strychnin und Brucin*. III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. II. 747—53. — C. 1911. II. 1815.) ROTH-Cöthen.

Giuseppe Siboni, *Ferrosalze und ihre Verbindungen mit Arsen und Strychnin*. Vf. bespricht die medizinisch gebrauchten Ferroverb., vor allem das *Ferroammonium-citrat Siboni* (vgl. Boll. Chim. Farm. 49. 844; C. 1911. I. 383) u. das daraus hergestellte neutrale Ferrocitrat. Ersteres verbindet sich leicht mit As_2O_3 oder As_2O_5 zu wohl charakterisierten Verb., dem *Ferrocitroarsenit* und *Ferrocitroarsenat*, welche leicht in W. l. sind. Das neutrale Ferrocitrat verbindet sich mit Strychnin zu nebenstehender Verb.; l. in W. mit rein grüner Farbe. Die Lösung färbt sich an der Luft nicht rot. (Boll. Chim. Farm. 50. 943—48. Dezember 1911.) GRIMME.

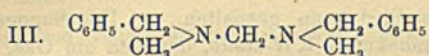
C. Mannich und B. Kuphal, *Zur Kenntnis der Chloride von Aminosäuren*. In vorliegender Arbeit sollte der Vers. gemacht werden, die salzsauren Salze der Chloride des Benzylglycins u. ähnlicher Aminosäuren für eine Isochinolinsynthese entsprechend dem Schema I. zu verwenden. Der Reaktionsverlauf war aber ein



XVI. 1.

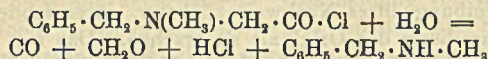


61



anderer. Beim Benzylglycylchlorid u. 3,4-Methylenedioxybenzylglycylchlorid verlief die Abspaltung von

HCl nach dem Schema II. unter B. der entsprechenden Diketopiperazine. Das Benzylmethylglycylchlorid, bei dem als Aminosäurechlorid mit tertiär gebundenem N Diketopiperazinbildung nicht möglich war, wird unter dem Einfluß von AlCl_3 entsprechend der Gleichung:



unter B. von Kohlenoxyd, Formaldehyd und Benzylmethylamin abgebaut, wobei in sekundärer Rk., durch Wiedervereinigung der Spaltstücke Benzylmethylamin und Formaldehyd, eine Base der Konstitution III. entsteht.

Experimenteller Teil. *Benzylglycinester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, B. aus 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. Chloressigester unter starker Kühlung; Kp_{18} 153—154°; riecht aromatisch. Als Nebenprod. entsteht eine *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, *HCl*, anscheinend das salzsaure Salz der Base $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; weiße Blättchen, aus verd. A., F. 238—239°. — Durch Abdampfen des Esters mit 38%ig. HCl entsteht leicht Benzylglycin. — Salzsaures *Benzylglycylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ONCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, HCl, entsteht aus trockenem Benzylglycin mit Acetylchlorid und PCl_5 ; weiße Nadeln. Bildet mit W. salzsaures Benzylglycin zurück. — *Dibenzyl- α,γ -diketopiperazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.), B. aus salzsaurem Benzylglycylchlorid in Nitrobenzol bei Siedetemp.; weiße Nadeln, aus A., F. 172—173°; l. in konz. HCl, fällt beim Verdünnen mit W. wieder aus; setzt seiner hydrolytischen Spaltung zur Aminosäure großen Widerstand entgegen; wird weder durch sd. konz. HCl, noch mit alkoh. KOH bei 120° gespalten.

3,4-Methylenedioxybenzylamin, $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, B. aus Piperonaloxim in A. mit 5%ig. Natriumamalgam u. 50%ig. Essigsäure bei 50—70°; Kp_{18} 138—139°; bildet an der Luft ein festes Carbonat. Das salzsaure Salz $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, HCl bildet weiße Blättchen, aus verd. A., F. 227° (unscharf), die *Benzolverb.* Nadeln vom F. 117 bis 118°, das *Chloracetylderivat* Nadeln vom F. 107—108°. — *3,4-Methylenedioxybenzylglycinester*, $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, B. aus 2 Mol. Methylenedioxybenzylamin mit 1 Mol. Chloressigester unter starker Kühlung; $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$, HCl; weiße Nadeln, aus Essigester, F. 157—158°; ll. in A., Aceton, Chlf. — *3,4-Methylenedioxybenzylglycin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, B. aus dem salzsauren Salz vorstehenden Esters mit KOH bei Siedetemp.; Krystalle, aus W., F. 206—207° unter Aufschäumen. Gibt mit Acetylchlorid und PCl_5 salzsaures *3,4-Methylenedioxybenzylglycylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}_2$. Dieses gibt beim Kochen mit Nitrobenzol *Di-[3,4-methylenedioxybenzyl]- α,γ -diketopiperazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ (entsprechend II.); weiße Nadeln, aus Nitrobenzol, F. 234—235°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Benzylmethylglycinester, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, B. analog dem Benzylglycinester; Kp_{18} 138°; riecht aromatisch. Pt-Salz: orangefarbene Krystalle, F. 148—149°; Pikrat: gelbe Nadeln, F. 122—123°. — *Benzylmethylglycin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, B. durch Eindampfen des Esters mit viel konz. HCl und Neutralisieren mit h. alkoh. KOH; harte Krystalle, aus verd. A., F. 189—190°; ll. in W., wl. in A. Das salzsaure Salz, aus A., sintert bei 174° und schm. bei 180—181°. — Es gibt mit Acetylchlorid u. PCl_5 salzsaures *Benzylmethylglycylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, HCl. Dieses wird in einem mit Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Kolben in Bzl. mit AlCl_3 , zuletzt bei Wasserbadtemp., in der in der Einleitung beschriebenen Weise zers. Das *N,N'-Dibenzyl-N,N'-dimethylmethylen-diamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (III.), ent-

steht auch aus Formaldehyd u. einer wss. Lsg. von salzsaurem Benzylamin; Kp_s 172 bis 175°; nur allmählich l. in verd. HCl; zerfällt beim Erwärmen in salzsaure Lsg. in seine Komponenten, Formaldehyd u. Benzylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 314—22. 1C/2. [24/1.] Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Adolf Oswald, Gewinnung von 3,5-Dijodtyrosin aus Jodeiweiß. IV. Mitteilung. Die Verhältnisse beim Gorgonin und Spongin. (III.: Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 290; C. 1911. II. 1697.) Vf. hat in vorliegender Arbeit zwei natürlich vorkommende Jodeiweißkörper auf das Verhalten der Jodabspaltung bei tiefer Zerlegung, sowie auch auf die Größe der Ausbeute an Dijodtyrosin geprüft, das Gorgonin und das Spongin. — Nach einstündigem Sieden der Achsenkelette der Koralle *Gorgonia Cavolini* mit Barytlg. wurden ca. 18% des vorhandenen J als HJ abgespalten, während 82% in fester Bindung blieben; weiteres Sieden änderte nicht dieses Verhältnis; das dunkelbraune Filtrat gab keine Biuretreaktion mehr, wohl aber die Rk. von MILLON. Aus dem negativen Ausfall der Biuretreaktion ergibt sich das allgemein interessante Resultat, daß durch einstündiges Sieden das Proteidmolekül in seine tiefen Abbauprodukte zerlegt wird; eigentliche Proteinkörper sind viel widerstandsfähiger. Bei der Verarbeitung des Hydrolysats auf Dijodtyrosin wurden 0,9% des angewandten Gorgonins als Dijodtyrosin erhalten. Ein Vergleich der Ausbeute an Dijodtyrosin mit dem Jodgehalt des *Gorgonins*, der ca. 7% beträgt, zeigt, daß 7,4% des J in Form von Dijodtyrosin gefunden wurden, welche Zahl aber nur als eine Minimalzahl zu betrachten ist. Die Mutterlauge des Dijodtyrosins enthielt noch eine namhafte Menge organisch gebundenen Jods; wahrscheinlich handelt es sich um eine noch komplexe, polypeptidartige Verb.

Beim *Spongin* wird nach einstündigem Sieden mit Barytwasser 26,93% des vorhandenen J als HJ abgespalten, nach weiteren zwei Stunden 33,09%, nach noch weiteren fünf Stunden 36,05%. Nach einstündigem Sieden fiel die Biuretreaktion noch schwach positiv aus, war aber nach weiteren zwei Stunden verschwunden. Da aber aus dem Hydrolysats, das nach 3-stdg. Kochen erhalten wurde, kein Dijodtyrosin gewonnen werden konnte, wurde der Spaltungsvers. entsprechend den Angaben von WHEELER, MENDEL (Journ. of Biol. Chem. 7. 1; C. 1910. I. 841) auf 40 Stdn. ausgedehnt; jetzt betrug das Verhältnis des in fester Bindung bleibenden Jods zu dem abspaltbaren 45,67 : 54,33 und die Menge des Dijodtyrosins, das jetzt leicht isoliert werden konnte, 0,38% der Ausgangssubstanz; da die Schwammsubstanz 0,89% J enthalten hatte, waren somit 15,7% des J in Form von Dijodtyrosin gefunden worden. Auf Grund der leichten Abspaltbarkeit eines Teiles seines J nimmt Vf. auch im *Spongin* mindestens zwei Bindungsorte des J an. — Anhangsweise berichtet Vf. über Verss. über die *Bindungsverhältnisse des J im Seetang*. Nach 11-stdg. Sieden desselben mit Barytlg. erwies sich das in Lsg. gegangene J vollständig als ionisiert; über eine etwa vorhandene organische Jodverb. konnte auch auf andere Weise noch kein Urteil gebildet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 353—62. [24/9. 1911.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Y. Kotake und F. Knoop, Über einen kristallisierten Eiweißkörper aus dem Milchsaft der *Antiaris toxicaria*. Als Ausgangsmaterial benutzten Vff. die nach der Vorschrift von KILIANI (Arch. der Pharm. 234. 438; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3576; C. 96. II. 591; 1911. I. 321) mit 85%ig. A. erschöpften, an der Luft und im Vakuum getrockneten Rückstände des Saftes und gewannen daraus (450 g) durch wiederholtes Auskochen mit 0,8%ig. Essigsäure eine kristallisierte Substanz (20,45 g). — Die Zus. entspricht einer Verb. $(C_{38}H_{50}N_{10}S_3O_{13})_n$; Nadeln, aus W., bei schneller, Prismen bei langsamer Auskristallisation; wl. in k. W. (bei 13°

0,58%), besser in h. W., wl. in verd. A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer; ll. in k. Eg., sl. in h. Eg., zll. in verd. Essigsäure, aus der sie ohne Veränderung auskristallisiert; die konz. wss. Lsg. beginnt sich bei 30%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat zu trüben, die Fällung ist bei 50%ig. Sättigung beendet; l. in verd. HCl, verd. H₂SO₄, ll. in NaOH und NH₃; scheidet sich aus w. 1/1-n. HCl in veränderter, einheitlich polyedrischer Krystallform frei von HCl ab, geht aber durch Auflösen in essigsäurehaltigem, h. W. in die ursprüngliche Krystallform wieder über; wird aus wss. Lsg. nicht durch Pikrinsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure oder HNO₃ gefällt; wohl aber durch Phosphorwolframsäure; gibt alle Farbenrk. der Eiweißstoffe mit Ausnahme der Rk. von MOLISCH; die aus W. kristallisierte Substanz enthält 9 H₂O; $[\alpha]_D^{20} = -19,25^{\circ}$ (0,3272 g in 17 ccm 20%ig. HCl). — Um über die Kompliziertheit des Moleküls Auskunft zu erhalten, haben Vf., obwohl sie nur wenig Material zur Verfügung hatten und bei ungünstigen Bedingungen bezüglich der Esterdest., da zur Erzeugung eines hohen Vakuums eine Ölpumpe etc. fehlte, arbeiten mußten, eine Hydrolyse ausgeführt. Bei der Hydrolyse von 16 g durch 16-stdg. Kochen mit 150 ccm 25%ig. H₂SO₄ ließen sich 1,69 g Cystin, 0,43 g Tyrosin, 0,22 g Lysin, 0,05 g Glykokoll, 1,44 g Alanin, 0,73 g Prolin und 0,39 g Valin mit Sicherheit als Spaltungsprod. feststellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 488–98. [12/10. 1911.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Chem. Lab.)
BUSCH.

Physiologische Chemie.

Emil Abderhalden, *Neuere Anschauungen über den Bau und den Stoffwechsel der Zelle*. Zusammenfassender Vortrag über das im Titel genannte Gebiet. (Verhandlungen der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft. 94. Jahresversammlung. Solothurn 1911. Bd. I. 24 SS. Sep. v. Vf.)
KEMPE.

H. Thoms, *Probleme der Phytochemie*. Zusammenfassender Vortrag im Verein der Apotheker Berlins. (Apoth.-Ztg. 26. 1043–46. [28/11.* 1911].)
BUSCH.

Vladimir Njegovan, *Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide*. Aus dem Samen von *Lupinus albus* L. wurden nach dem Verf. von SCHULZE (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 338; C. 1908. I. 1984) die Phosphatide dargestellt. Der dabei resultierende alkoh. Extrakt bestand aus einer in A. unl. salbenartigen M.: „alkoholschwerlösliches Phosphatid“ u. einer dunklen, alkoh. Fl.: „alkoholleichtlösliches Phosphatid“. Während das erstere schon früher von WINTERSTEIN, STEGMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 500; C. 1909. I. 1020) untersucht worden ist, hat Vf. in vorliegender Arbeit das alkoholleichtlösliche Phosphatid einer näheren Unters. unterworfen. Bei der Unters. wurde tunlichst jede höhere Temp. und die Einw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit vermieden. — Das „alkoholleichtlösliche Rohphosphatid“ wurde nach folgendem Schema verarbeitet: Beim Behandeln mit A. bei 40–50° resultierte Nd. 1 und Lsg. 2; 2 gab nach 8-tägigem Stehen in konz. Lsg. Nd. 3 und Lsg. 4; 4 gab beim Einengen und Versetzen mit absol. Ä. im Überschuß Nd. 5 und Lsg. 6; 6 gab beim Einengen und Versetzen mit Aceton im Überschuß Nd. 7 und Lsg. 8; aus 7 resultierte beim Lösen in wenig Ä. und Behandeln mit A. Nd. 9 und Lsg. 10, die beim starken Einengen und Versetzen mit Aceton im Überschuß den Nd. 11 und die Lsg. 12 lieferte; das Präparat 9 ist nach längerem Stehen im evakuierten Exsiccator in Ä nicht mehr ganz löslich, es scheidet sich ein weißer Nd. 9a aus; aus der Lsg. 10 scheidet sich beim Einengen unter vermindertem Druck ein weißer Nd. 10a aus.

Die Präparate 3, 9, 11 können als Phosphatide betrachtet werden, andere sind

entweder mehr oder weniger reine, aber nicht genau definierte Kohlenhydrate (9a, 10a), oder sie enthalten neben Kohlenhydraten auch stickstoffhaltige Substanzen (1,5); die Fraktionen 8,12 enthalten acetonlösliche Phosphatide, Riechstoffe, Lipochrome und vermutlich auch Sterine, Fette u. dgl. — Die Ergebnisse der Unters. der Phosphatidpräparate sind in nachstehender Tabelle dargestellt:

	Präparat 3	Präparat 9	Präparat 11
Phosphor	3,46%	4,31%	3,30%
Stickstoff	1,38%	1,56%	1,46%
P : N	1 : 0,89	1,242 : 1	1 : 0,98
Basenstickstoff	0,57%	0,50%	0,81%
Reststickstoff	0,72%	1,14%	0,73%
Kohlenhydrate (als Glucose)	3,32%	1,11%	5,8 (2,96%)
Jodzahl	66,58	64,34	54,91
Fettsäuren	51,98%	43,62%	73,48%
Jodzahl der Fettsäuren	27,92	57,05	87,28
Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren	40,03	50,68	43,05

Aus den Präparaten 3 und 11 wurde die *Glycerinphosphorsäure* in Form ihrer Ba-Salze isoliert; das aus 3 durch Barythydrolyse erhaltene glycerinphosphorsaure Ba enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das von der HCl-Hydrolyse des Präparates 11 stammende Salz dagegen nur $\frac{1}{2}$ Mol.; beide sind zwl. in W. — Was die basischen stickstoffhaltigen Spaltungsprodd. betrifft, so konnte Vf. beim Präparat 11 nachweisen, daß kein Cholin vorkommt, sondern eine andere Base, die er *Vidin* nennt (Eigenschaften s. u.), außerdem noch eine kleine Menge einer anderen Base, die vielleicht ein Zersetzungsprod. des Vidins darstellt; in dem Präparat 9 konnte *Cholin* und eine Base unbekannter Zus. in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden; die Base aus 3 wurde nicht näher untersucht. — Die nichtbasischen stickstoffhaltigen Spaltungsprodd. der Phosphatide wurden nicht weiter untersucht. Nach Ansicht des Vfs. sind die Kohlenhydrate nichtmolekulare Bestandteile dieser Phosphatidpräparate; das Präparat 11 wurde beim Stehen in absol. Ä. teilweise in Ä. unl.; der unl. Nd. bestand hauptsächlich aus Kohlenhydraten, und das in Ä. l. Prod. enthielt nur noch 2,9% Kohlenhydrate. Alle isolierten, kohlenhydrathaltigen Präparate zeigen Resorcinkr.; das reinste Präparat (9a + 10a) scheint ein Di- oder Polysaccharid zu sein, dessen eine Komponente Fructose oder eine andere Ketose ist; es zeigte $[\alpha]_D = +34,5^\circ$. — Was die Fettsäuren betrifft, so ist in allen drei Präparaten neben Palmitin- u. Stearinsäure noch eine (oder mehrere?) ungesättigte Fettsäure vorhanden, welche mit Öl-, Linol- oder Linolensäure nicht identisch ist. Vielleicht liegen hier irgendwelche Oxydationsprodd. der ungesättigten Fettsäuren vor. Die Tatsache der niedrigen Jodzahl der Fettsäuren, bezw. der ungesättigten SS. und der Jodzahl des ganzen Phosphatidpräparates (vgl. Tabelle) wird dadurch erklärlich, daß das saure Hydrolysat nach Entfernung der Fettsäuren noch ungesättigte Verb. (Kohlenhydrate) enthielt, die auch die Jodlg. entfärben.

Vidin, $C_9H_{26}O_2N_2$, B. aus dem Phosphatid 11 durch Spaltung mit 80%ig. A., der 5% HCl enthielt, bei Siedetemp., neben Fettsäuren etc. (s. o.) u. freier Phosphorsäure; weiße Nadeln, sehr hygroskopisch; $C_9H_{24}N_2PtCl_6 \cdot H_2O$: orangefarbene Nadeln, F. 235—241° und Prismen, aus sehr verd. alkoh. HCl, F. 250—252°; beide Modifikationen gehen (wie beim Goldsalz) beim Umkrystallisieren ineinander über; die Modifikationen mit höherem F. scheinen stabiler zu sein; das Pt-Salz vom F. 250 bis 252° bildet nach F. TUČAN tafelig ausgebildete Krystalle, die dem triklinen System angehören. Das Goldsalz, $C_9H_{26}N_2O_2(AuCl_4HCl)_3$, bildet gelbe Nadeln, F. 252 bis 258° und 270—273° (Zers.). — Die neben Vidin aus Präparat 11 isolierte Base s. o.) bildete ein in k. W. wl. Pt-Salz, gelbe Oktaeder, beginnt sich bei 250° zu

zersetzen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 1—26. [13/8. 1911.] Križevci, Kroatien. Kgl. kroat. slav. Landes-Agrikult.-chem. Inst.)
BUSCH.

George M. Beringer, *Eine Notiz über Kardamomen und Kardamomenöl*. Vf. teilt die Auskünfte verschiedener von ihm über den Gegenstand befragter Gewährsmänner mit und zieht daraus, sowie aus dem Ergebnis von ihm selbst vorgenommener Unterss. folgende Schlüsse: Das im Handel vorkommende *Kardamomenöl* wird hauptsächlich sowohl aus kultivierten Ceylon-, als auch aus Malabarkardamomen gewonnen (den Samen von *Elettaria Cardamomum* White et Maton); die D. des Öles schwankt von 0,929 bis 0,947; das Öl ist rechtsdrehend, und zwar innerhalb der Grenzen $+22,2^\circ$ u. $+40^\circ$ (bei 25°). Öle von geringerer D. u. niedrigerem Drehungsvermögen stammen von wilden oder anderen Kardamomen u. sind daher zu verwerfen. Das reine Kardamomenöl, das sich übrigens gleich den meisten äth. Ölen ganz gut hält, löst sich, wenn frisch, in 3 Vol. 70%ig. A., in etwas älterem Zustande noch in 4 Vol. des gleichen Lösungsmittels. (Midl. Drug. and Pharm. Rev. 46. 6—10. Januar.)
HELLE.

H. Colin und A. Sénéchal, *Ist das Eisen der Katalysator bei der Oxydation der Phenole durch die Peroxydiastase des Rettigs?* Vf. erörtern diese Frage und kommen dabei zu dem Schluß, daß das aktive Prinzip der Peroxydiastase vielleicht eine komplexe Verb. nach Art des Hämoglobins sein könne, welche sehr geringe Mengen von Fe im Verhältnis zum Mol.-Gew. enthalte. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht kann vorläufig nicht erbracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 236—37. [22/1.*])
DÜSTERBEHN.

A. Leulier, *Notiz über den Oleanderbaum. Untersuchung der Rinde, des Saftes und der Samen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 157; C. 1911. II. 1154.) Mit Ausnahme des Saftes enthalten alle bisher untersuchten Teile des Oleanderbaumes das sehr giftige *l-Strophanthin*. Das von SCHMIEDEBERG u. LUKOMSKI beschriebene *Oleandrin* dürfte seiner Darstellungsweise nach das krystallinische Spaltungsprod. des *l-Strophanthins* gewesen sein. Der aus den jungen Trieben austretende Saft enthält ein anderes, wenig giftiges Glucosid vom F. 179—180°, welches durch 1%ige sd. H_2SO_4 unter B. einer in W. unl., krystallinischen Verb. vom F. 230° und eines reduzierenden Zuckers hydrolysiert wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 103—16. 1/2.)
DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power und Harold Rogerson, *Chemische Untersuchung der Wurzel von Ipomoea orizabensis. Jalapin*, der harzige Anteil des alkoh. Extraktes der Wurzel von *Ipomoea orizabensis* (KROMER, Arch. d. Pharm. 239. 388; C. 1901. II. 426), ist ebenso wie das Convolvulin (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 80; C. 1910. I. 1025) kein einheitlicher Stoff, so daß es keinen Sinn hat, Formeln dafür aufzustellen. — Der alkoh. Extrakt der Wurzel enthält etwas *Rohrzucker*, Prismen aus 90%ig. A., F. 184—185° (schnell erhitzt). Bei der Behandlung des Extraktes mit Wasserdampf destilliert eine sehr kleine Menge eines nach Furfurol riechenden äth. Öles über, während im Destilliergefäß eine dunkle, wss. Lsg. und ein Harz zurückbleiben. Der konz. wss. Lsg. entzieht Chlf. *Scopoletin*, gelbliche Nadeln aus A., F. 203—204°; der hierauf gewonnene amyalkoh. Extrakt liefert nach dem Kochen mit 10%ig. KOH *3,4-Dioxyzimtsäure*, gelbliche Nadeln aus W., F. 223—225° (Gasentw.). — *3,4-Dioxyzimtsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_4$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 158—160°. — Das braune Harz zeigt nach dem Entfärben mit Tierkohle F. 125—130°, $[\alpha]_D = -23,05^\circ$ (0,2386 g in 5 cem der alkoh. Lsg.). Nach 4-stdg. Kochen des PAe.-Extraktes des Harzes mit alkoh. KOH lassen sich

als neutrale Stoffe *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, F. 66—68°, ein *Phyosterin*, $C_{27}H_{46}O$, Blättchen mit $1H_2O$ aus Essigester + verd. A., F. 135—136°, $[\alpha]_D = -33,6^\circ$ (0,1934 g der wasserfreien Substanz in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), das vielleicht Verosterin ist, und *Cetylalkohol*, farblose Blättchen aus Essigester, F. 50—51°, isolieren, während als Fettsäuren Linol-, etwas Öl-, Palmitin- und Stearinsäure gefunden wurden.

Bei der Hydrolyse des Ä.-Extraktes des Harzes mit $Ba(OH)_2$ in verd. A. scheidet sich etwas *Ipuranol*, F. 285—290°, ab; nach dem Verjagen des A. und Entfernen des Ba mittels H_2SO_4 treibt Wasserdampf *d*- α -*Methylbuttersäure* und *Tiglinsäure* über. Die nicht flüchtigen Prodd. der Hydrolyse werden mit Ä., Chlf. und Essigester extrahiert. Der letzte Extrakt liefert beim Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 *Jalapinolsäure*, $C_{15}H_{30}(OH) \cdot CO_2H$ (Oxyhexadecylsäure), Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 67—68°, $[\alpha]_D = +0,79^\circ$ (3,5518 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), die zum Teil als *Methylester*, Blättchen aus Essigester, F. 47—49°, $Kp_{20} 220^\circ$, gefunden wird, *d*-*Glucose* und eine *Methylpentose*, die in Form ihres *Tetraacetylderivats*, $C_{14}H_{20}O_9$, Nadeln aus 70%ig. A., F. 142—143°, $[\alpha]_D = +21,64^\circ$ (0,7238 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), isoliert wird und ein Osazon, F. 180—182°, liefert. Da bei der Oxydation des glucosidischen Stammmaterials mit HNO_3 hauptsächlich *Sebacinsäure* und eine *Hexylsäure* erhalten werden, so dürfte die *Jalapinolsäure* die Formel $C_5H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ haben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1—26. Januar. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Leonid Iwanow, *Über die Wirkung des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung der Erbsensamen*. Obgleich die CO_2 -Ausscheidung des Erbsenmehles durch die alkoh. Gärung bedingt ist (vgl. S. 587), so ist sie doch nicht wie die Hefegärung unabhängig von der Sauerstoffabsorption. Die von Erbsenpulver bei Sauerstoffabschluß (Vakuum) ausgeschiedenen CO_2 -Mengen sind 3—7-mal geringer als die *ceteris paribus* bei Luftzutritt gebildeten. Dieser Unterschied zeigt sich aber nicht, wenn man das Erbsenmehl vorher 1—1½ Tage O hat absorbieren lassen. Es bedarf also die alkoh. Gärung der Erbsensamen im Gegensatz zur Hefegärung einer vorherigen Sauerstoffabsorption. Der Sauerstoff beteiligt sich natürlich nicht am Prozeß der Kohlenhydratspaltung, sondern höchstwahrscheinlich an der B. der Zymase aus dem Zymogen. Dieses Zymogen ist ziemlich beständig und verändert sich auch in Ggw. von W. sehr wenig, wenn für O_2 -Abschluß gesorgt ist. Ähnlich wie das Erbsenmehl verhalten sich auch die lebenden Samen. Die Sauerstoffaufnahme geht hier aber langsamer vor sich und ebenso das Freiwerden der Zymase. Übrigens scheinen die ruhenden Organe nicht immer Zymasezymogen zu enthalten, sondern manchmal nur Zymase, wie z. B. die von Endosperm befreiten Weizenkeime, da hier die Gärung sowohl bei Ggw. von O, als auch im Vakuum lange Zeit vollkommen gleichartig verläuft. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 622—29. 28/12. [19/11.] 1911. St. Petersburg. Botan. Kabinett d. Forstinst.)

KEMPE.

F. Battelli und L. Stern, *Bemerkungen zur Haupt- und akzessorischen Atmung*. Entgegen HARDEN u. MACLEAN (Journ. of Physiol. 43. 34; C. 1911. II. 1700) halten Vf. an allen Schlußfolgerungen fest, zu denen sie bisher gelangt sind, und speziell an denen, die sich auf die akzessorische Atmung, die Hauptatmung und das Pnein beziehen. (Biochem. Ztschr. 38. 163—65. 6/1. 1912. [23/11. 1911.] Genf. Physiol. Inst. der Univ.)

RONA.

K. Puriewitsch, *Untersuchungen über die Eiweißsynthese bei niederen Pflanzen*. Die Verss. zeigen, daß der geringste Energieverbrauch für die Eiweißsynthese dann stattfindet, wenn dem *Aspergillus niger* Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure,

Asparagin, Glutaminsäure, Acetamid und Methylharnstoff, ferner Rhodansalze als N-Quellen dargeboten sind. Die Einführung von Methylgruppe in die organische Verb., die als N-Quelle dient, wird von einer Verminderung der Energiemenge begleitet, die für die Eiweißsynthese verbraucht wird. Dagegen erzeugt die Einführung der Äthylgruppe und besonders der Phenylgruppe eine Vergrößerung des Energieverbrauches. Pepton und Hühnereiweiß weisen einen größeren Energieverbrauch auf, als für viele andere N-Verbb. — In Übereinstimmung mit CZAPEK meint Vf., daß *Aminosäuren* als die besten N-Quellen bei der Eiweißsynthese dienen. (Biochem. Ztschr. 38. 1—13. 6/1. 1912. [8/11. 1911.] Kiew. Botan. Inst. der Univ.)
RONA.

Hans Fischer und P. Meyer, *Isolierung von Choleinsäure, Stearinsäure und Cholesterin aus Rindergallensteinen*. Die Ausbeute an allen drei isolierten Körpern war sehr gering; es wurden ca. 0,1% Cholesterin, 1% Stearinsäure u. 0,5% Choleinsäure erhalten. Auffallend ist, daß alle drei Körper in freiem Zustande vorkommen; dies spricht für die Ansicht, daß bei der Cholelithiasis der Rinder Fäulnisprozesse eine hervorragende Rolle spielen; bei der menschlichen Cholelithiasis scheinen andere Prozesse die Ursache zu sein. — Während nach HAMMARSTEN (ABDERHALDEN, Biochem. Arbeitsmethoden, S. 661) alle drei spezifischen Gallensäuren intensiv bitter schmecken, schmeckt nach den Unterss. der Vf. *Cholalsäure* intensiv, *Desoxycholsäure* (aus Stuhl) ganz schwach bitter, während *Choleinsäure* u. *Lithocholsäure* absolut geschmacklos sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 95—98. [26/10. 1911.] München. II. Med. Klinik.)
BUSCH.

K. A. Hasselbalch und Chr. Lundsgaard, *Elektrometrische Reaktionsbestimmung des Blutes bei Körpertemperatur*. Die H-Ionenkonzentration des defibrinierten Ochsenblutes wird bei 38,5° und 40 mm CO₂-Spannung im Durchschnitt gleich $10^{-7,36} = 0,44 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Der Einfluß der respiratorischen Schwankungen der CO₂-Spannungen auf die H-Ionenkonzentration des Blutes ist von meßbarer Größe. Die H-Ionenkonzentration des Gesamtblutes ist bei gleicher CO₂-Spannung größer als die des Serums und kleiner als die der Blutkörperchen. Vf. illustrieren durch Unterss. an einer Neutralsalzlsg. und zwei Phosphatmischungen die Bedeutung der Ggw. von „Puffern“ im Blute für die Erhaltung einer annähernd konstanten H-Ionenkonzentration und erläutern die Bedeutung der leicht alkal. Rk. des Blutes für die Größe der respiratorischen Schwankungen der H-Ionenkonzentration durch einen Vers. mit angesäuertem Blute. Vf. schlagen vor, die H-Ionenkonzentration des Blutes verschiedener Individuen und Tiergattungen bei der mittleren CO₂-Spannung der Lungenluft zu bestimmen; so werden die gefundenen Größen unter sich vergleichbar. (Biochem. Ztschr. 38. 77—91. 6/1. 1912. [17/11. 1911.] Kopenhagen. Lab. des Finsen Inst.)
RONA.

Ludwig Dienes, *Zur Frage der individuellen Verschiedenheit der Blutkörperchen*. Entgegen RUSZNYAK (Biochem. Ztschr. 36. 394; C. 1911. II. 1869) betont Vf., daß von einer gleichmäßigen Hämoglobinabgabe von Seiten der Blutkörperchen nicht die Rede sein kann. (Biochem. Ztschr. 38. 159—60. 6/1. 1912. [17/11. 1911.] Budapest. Hygien. Inst. der Univ.)
RONA.

Ivar Bang, *Über die Verteilung der reduzierenden Stoffe im Blute. Erwiderung an L. Michaelis und P. Rona*. (Vgl. S. 359.) Polemik. (Biochem. Ztschr. 38. 166—67. 6/1. 1912. [6/12. 1911.]
RONA.

N. N. Sirensky, *Zur Frage über die Gerinnbarkeit des Blutes bei experimenteller Anaphylaxie*. Der Ca- und Mg-Salzgehalt des Blutes bleibt bei experimenteller

Anaphylaxie unverändert, wogegen der Gehalt an Fibrinenzym nach der Reinjektion sich wesentlich verringert. Besonders deutlich ist die Verringerung des Gehaltes an Fibrinenzym im Stadium der schweren klinischen Symptome und im Postmortalblut. Auch der Fibrinogengehalt des Blutes scheint bei experimenteller Anaphylaxie sich zu verringern. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 12. 328—32. 31/1. 1912. [27/10. 1911.] Petersburg. Inst. f. experim. Medizin.) PROSK.

E. Friedberger und Tetsuta Ito, Über Anaphylaxie. Die Jodüberempfindlichkeit des Meerschweinchens. Durch Vorbehandlung mit Jodeiweiß (hergestellt durch Jodieren von Meerschweinchenserum) werden Meerschweinchen überempfindlich gegenüber demselben Eiweiß. Bei der Reinjektion derart behandelter Tiere mit Jodeiweiß, welches durch Jodieren mit artfremdem Serum hergestellt ist, läßt sich keine deutliche Überempfindlichkeit nachweisen. Auch bei Verwendung von NaJ zur Reinjektion tritt Überempfindlichkeit ein; das Gleiche ist der Fall bei der Reinjektion LUGOLScher Lsg. und Jodoform. Bei der Präparierung der Meerschweinchen mit LUGOLScher Lsg. anstatt Jodeiweiß läßt sich eine Überempfindlichkeit gegenüber Jodeiweiß (s. o.), nicht aber gegenüber NaJ u. LUGOLScher Lsg. nachweisen. Mit Jodeiweiß (von Meerschweinchen) vorbehandelte u. mit homologem Jodeiweiß reinfizierte Tiere sind gegenüber einer 3. Injektion von Jodeiweiß anti-anaphylaktisch. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 12. 241—68. 31/1. 1912. [7/10. 1911.] Berlin. Pharmakol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

M. Gramenitzki, Über die Regeneration des Komplements (nach Erwärmung). Es wird angenommen, daß die Rk. der Komplementzerstörung durch Wärme nur nach einer Richtung gehe und irreversibel sei. Die hier angeführten Verss. sprechen jedoch gegen letztere Annahme und beweisen, daß das Komplement, das bei Erhitzung auf 56—57° seine komplettierende Eigenschaft verloren oder teilweise eingebüßt hat, sie nach dem Erkalten nach Ablauf eines gewissen Zeitraumes wiedererlangt, d. h. sich in dem einen oder anderen Grade spontan regeneriert. Auf diese Regeneration ist die Temp. von Einfluß; bei höherer Temp. ist ihr Verlauf rascher, dafür aber tritt auch die sekundäre Abschwächung der komplettierenden Eigenschaften früher, als bei niedriger Temp. ein, bei welcher der Regenerationsprozeß langsamer verläuft. Unter den hier eingehaltenen Bedingungen verhält sich also erwärmtes Komplement eine gewisse Zeit lang gerade entgegengesetzt, wie gewöhnliches Komplement, das langsam, aber stetig inaktiviert wird. Ferner geht aus den Verss. hervor, daß konz. resp. verd. Komplement gegen Temperatureinflüsse empfindlicher ist und sich nur in geringerem Grade regeneriert. Der eigentümliche Prozeß der Regeneration des Komplements findet eine Analogie in der Regeneration von Enzymen nach Erwärmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. Heft 3 u. 4; C. 1911. I. 237.) Vf. sucht die beschriebenen Erscheinungen zu erklären; die als weitere Stütze für die Enzymtheorie des Komplementes dienen können. (Biochem. Ztschr. 38. 501—15. 10/2. 1912. [28/12. 1911.] St. Petersburg. Bakter. Abtlg. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) PROSKAUER.

D. Rywosch, Vergleichende Wärmehämolyse. In einer früheren Arbeit (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 116) war bei der vergleichenden Unters. der Resistenz verschiedener Erythrocyten ein reziprokes Verhalten gegenüber W. und gegenüber Saponin festgestellt worden. Aus der vorliegenden Unters. ergab sich ein Parallelismus zwischen Wärmehämolyse u. Saponinhämolyse der Blutkörperchen verschiedener Tierarten. Die Reihenfolge ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Die Schmelzpunkte der Fette von Hammel, Rind u. Schwein zeigten dieselbe Reihenfolge wie die Wärmehämolyse, der „Schmelzpunkt“ der Blutkörperchen.

	Hypotonie	Saponin	Wärmehämolysen („Schmelzpunkt“)
Hammel	0,51 % NaCl	1 : 14 000	68°
Rind	0,48 „ „	1 : 18 000	66,5—67°
Schwein	0,43 „ „	1 : 35 000	65,5—66°
Kaninchen	0,40 „ „	1 : 80 000	64—64,5°
Meerschweinchen	0,34 „ „	1 : 110 000	62,5—63°
Taube	0,33 „ „	1 : 25 000	65°
Huhn	0,27 „ „	1 : 60 000	63°

Zur Best. der Wärmehämolysen wurden je 5 ccm einer 5%ig. Blutkörperchenemulsion in Reagensgläsern erwärmt, abgekühlt und zentrifugiert und durch Temperatursteigerungen von 0,5° der Punkt völliger Hämolysen festgestellt. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 848—51. 9/12. [16/11.] 1911. Warschau.) GUGGENHEIM.

Leon Asher und Antonius Garmus, *Die Permeabilität und das Scheidevermögen der Drüsenzellen für Farbstoffe und eine neue Methode vitaler Beobachtung vitaler Färbung*. Die Nickhaut des Frosches zeigte sich als günstiges Objekt zur Beobachtung vitaler Färbungen. Injiziert man verschiedene Farbstoffe, — Methylenblau, Neutralrot, Rhodanin, Bismarckbraun, Thionin u. Toluidinblau — so färben sich die Nickhautdrüsen in ausgesprochener Weise. Die Färbung betrifft einzelne distrikte Partikelchen u. differiert bei den verschiedenen Farbstoffen. Eine große Reihe von Farbstoffen ergab negative Resultate. Der positive u. negative Verlauf der Färbung steht nicht in Beziehung zur Lipoidlöslichkeit der Farbstoffe. Vielmehr scheint eine bestimmte Basizität der Farbstoffe für die Färbung notwendig zu sein. Eine Anzahl von sauren Farbstoffen erwies sich als vitales Färbungsmittel für eine andere Gattung von Zellen als die basischen Farbstoffe; sie wirkten am Nickhautepithel eine diffuse Färbung des Protoplasmas.

Es besteht ein bestimmter Zusammenhang zwischen den Aktivitätszuständen der Zelle und ihrer vitalen Färbbarkeit. Die — durch Pilocarpin — zu starker Sekretion angeregte Drüse färbte sich stärker als eine nicht künstlich gereizte u. diese wiederum stärker als eine, in ihrem Sekretionsvermögen, durch Atropin gehemmte Drüsenzelle. Ein großer Teil der sich färbenden Bestandteile der Drüse ist nicht lebendige Substanz, sondern ein Sekretprodukt derselben, nicht Protoplasma, sondern ein Paraplasma. — Saponinvergiftung hatte auf die vitale Färbbarkeit der Drüsenzelle keinen Einfluß, ein weiteres Argument gegen die ausschließliche Beziehung zwischen *Vitalfärbung und Lipoidlöslichkeit*. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 844—48. 15/11. [9/12.] 1911. Bern. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Albert Frouin und Arthur Compton, *Inaktivierung von Trypsin durch Dialyse in destilliertem Wasser, Reaktivierung des Fermentes durch Zufügung von Salzen*. Der durch Darmsaft ($\frac{1}{4}$ des Volumens) aktivierte zentrifugierte u. durch BERKFELDSche Kerze filtrierte Pankreassaft war nach 66—72-stündiger Dialyse bei Laboratoriumstemperatur völlig inaktiv. Die Inaktivierung beruht auf einer Verarmung an Salzen. Gibt man nachträglich die Salze von Ca, Mg, K, Na in einer Konzentration von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{30}$ Grammolekül per l zu, so erfolgt Reaktivierung des Fermentes. In gleicher Weise vollzieht sich diese durch Zusatz von $\frac{1}{100}$ Grammolekül NaOH oder $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{300}$ Mol. Ba(OH)₂. Bei Konzentration von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ Grammolekülen beobachtet man keine Reaktivierung, ebenso nicht bei Zusatz von S. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1032—34. 20/11.*) 1911.) GUGGENHEIM.

Osw. Polimanti, *Untersuchungen über die Topographie der Enzyme im Magen-Darmrohr der Fische*. Bezüglich der Einzelheiten dieser Mitteilung sei auf das

Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. 38. 113—28. 6/1. 1912. [24/11. 1911.] Neapel. Physiol. Abt. der Zoolog. Stat.)
 ROMA.

Eugen Petry, *Zur Chemie der Zellgranula. Die Zusammensetzung der eosinophilen Granula des Pferdeknochenmarks.* Wie die Unterss. zeigen, liegt in der Granulamasse des Knochenmarks ein Eiweißkörper vor und zwar eine anscheinend bisher an anderen Geweben noch nicht angetroffene eigenartige, phosphorfreie Proteinsubstanz, die durch ihre Schwerlöslichkeit u. die Resistenz gegen Fermente in chemischer Hinsicht, tinktoriell hingegen durch ihre Beziehung zu sauren Farbstoffen gekennzeichnet ist. Am ehesten läßt sich die Substanz dem Elastin oder den Hornsubstanzen anreihen. Es läßt sich in der von Resten des Blutfarbstoffes vollkommen befreiten Substanz der eosinophilen Granula Eisen in analytisch meßbaren Mengen nachweisen; das Eisen ist in einer nicht durch Hämatin vermittelten festen Bindung enthalten, die aber eine gewisse Labilität besitzt, so daß ein Teil des Eisens durch längere Einw. von Eisenreagenzien, durch Trypsin, aber auch durch im Organismus selbst wirksame Einflüsse abgespalten werden kann. (Biochem. Ztschr. 38. 92—112. 6/1. 1912. [19/11. 1911.] Graz. Med. Klinik.)
 ROMA.

Arthur Scheunert und Walther Grimmer, *Über eigenartige Konkreme aus einer Milchdrüsenzyste eines Pferdes.* Die von den Vf. untersuchten Konkreme unterschieden sich wesentlich von den bisher beschriebenen Milchdrüsenkonkretionen. Charakteristisch für die Konkreme war das Fehlen von Casein (der Extraktionsrückstand enthielt keinen P), der sehr geringe Aschengehalt, der sehr reichliche Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen (Cholesterin) und die Ggw. eines Fettes, das weder mit dem Pferd milchfett, noch mit dem Körperfett des Pferdes identisch war, sondern, nach seinem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren zu urteilen, etwa dem Kolostralfett des Pferdes entsprechend zwischen beiden stand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 322—29. 18/1. 1912. [5/12. 1911.] Dresden. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)
 KEMPE.

Otto Cohnheim, *Zur Frage der Eiweißresorption.* III. Mitteilung. Vf. hat die in der II. Mitteilung (COHNHEIM, MAKITA, Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 189; C. 1909. II. 1265) beschriebenen Verss. unter Verwendung verschiedener Eiweißspaltungsprodd. (Tyrosin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure) fortgesetzt. Auch nach diesen neuen Versuchsergebnissen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Resorption von natürlicher Nahrung und von Aminosäuren im Darm eine teilweise Abspaltung von NH_3 eintritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 293—97. 18/1. 1912. [29/11. 1911.] Neapel. Physiol.-chem. Lab. der zoologischen Station.)
 KEMPE.

Otto Cohnheim, *Über den Gaswechsel von Tieren mit glatter und quergestreifter Muskulatur.* (Vgl. COHNHEIM, PLETNEW, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 102; C. 1910. II. 1830.) Vf. führte Verss. über den Gaswechsel bei einer Reihe von Wirbellosen aus. Es kamen zur Unterss.: 2 Krebsarten *Palaemon serratus* und *Carcinus maenas*, 1 Cephalopodenart *Eledone moschata*, 2 Schneckenarten *Aplysia limacina* u. *punctata* u. 5 Würmerarten *Glycera siphonophora* u. *convoluta*, *Nephtys hombergi* und *Sipunculus nudus* u. *tesselatus*. Alle diese Tiere zeigten einen nicht unbeträchtlichen Verbrauch von O. Der Gasumsatz war absolut gering, immerhin aber nicht sehr viel niedriger, als der der glatten Muskulatur von Warmblüterorganen. Die Vermutung, von der Vf. ausgegangen war, daß zwischen Tieren mit quergestreiften und Tieren mit glatten Muskeln ein durchgreifender Unterschied in bezug auf ihren Gaswechsel bestände, konnte nicht bestätigt werden. — Verss. mit *Sipunculus* über den Gaswechsel bei der

Dauerkontraktion von glatten Muskeln, die durch Strophantin hervorgerufen war, ergaben, daß die Muskeln von Sipunculus im Gegensatz zu Muschelmuskeln einen vermehrten Gaswechsel bei Dauerkontraktion u. vermehrter Spannung zeigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 298—313. 18/1. 1912. [20/11. 1911.] Heidelberg. Physiol. Inst. Neapel. Physiol.-chem. Lab. der zoologischen Station.) KEMPE.

Otto Cohnheim und J. von Uexküll, *Die Dauerkontraktion der glatten Muskeln*. Daß die Dauerkontraktion der glatten Muskeln Energie erfordert (vgl. vorst. Referat), konnten Vff. in Respirationsversuchen ohne alle Giftwirkung an Blutegelein zeigen. Der Energieumsatz wächst mit der Spannung der Muskeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 314—21. 18/1. 1912. [29/11. 1911.] Heidelberg. Physiol. Inst.) KEMPE.

A. Pugliese, *Die Milz als Organ des Eisenstoffwechsels*. Die Funktion der Milz als Sammel- und Verarbeitungsorgan von stark Fe-haltigen Stoffen, die von ASHER und GROSSENBACHER (Biochem. Ztschr. 17. 78; C. 1909. I. 1898) festgestellt wurde, war vom Vf. schon früher (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1899. 60; C. 99. I. 753) in seinen Unterss. über die Zus. der Galle bei milzlosen Tieren, von PANDOLFINI (Journ. de Physiol. et Pathol. générale 1901. 911) und von PANÀ (Boll. delle Scienze Mediche di Bologna, S^{ie} VIII. [1901] 149) hinsichtlich des im Blut enthaltenen Fe betont worden. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 1011—15. 20/1. 1912. [27/12. 1911.] Mailand. Inst. f. exper. Physiol. d. K. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Torsten Thunberg, *Zur Kenntnis des Kreatins*. Mikrorespirometrische Messungen stellten fest, daß *Kreatin* imstande ist, den Gasausaustausch des überlebenden Froschmuskels zu steigern. Die Steigerung wird größer, wenn der Kreatinzusatz von 10 auf 100 Millimol pro Liter W. steigt. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 915—16. 23/12. [5/12.] 1911. Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Kenji Kojo, *Über den Einfluß des Schwefels und Schwefelharnstoffs auf die Ausscheidung des Phenols*. (Vgl. MASUDA, Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 28; C. 1910. II. 873.) Es wurden die Verss. von KONSCHEGG (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 502; C. 1910. II. 676) am Hund wiederholt und zwar mit Thioharnstoff, der in das Futter gemischt oder als wss. Lsg. subkutan injiziert wurde, sowie mit in das Futter gemischtem feinverteilten Schwefel (Sulfidal). Neben der Phenolausscheidung wurde gleichzeitig die Ätherschwefelsäure bestimmt, im Verss. mit Sulfidal auch die Sulfatschwefelsäure und der Neutralschwefel. Die Unterss. ergaben, daß der zugeführte Schwefel die Phenolausscheidung im Harn vermehrt, aber die Vermehrung war nicht so stark wie sie KONSCHEGG gefunden hat. Die Differenz erklärt sich vielleicht dadurch, daß KONSCHEGG zwar auch nach der Methode von KOSSLER und PENNY (Ztschr. f. physiol. Ch. 17. 117), aber ohne die Abänderung von NEUBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 27. 123; C. 99. I. 1002) gearbeitet hat, d. h. die aus den Kohlenhydraten des Harns beim Destillieren mit Säuren entstehende jodbindende Substanz nicht entfernt hat. Außerdem hat KONSCHEGG die jodbindende Substanz nicht als Phenol, sondern als Kresol berechnet. — Für die Steigerung der Phenolausscheidung durch Schwefelzufuhr kommt vielleicht folgende Erklärung in Betracht: Im Organismus bildet sich eine gewisse Menge Phenol, abhängig von Fäulnisvorgängen im Darmkanal; dieses wird z. T. oxydiert, z. T. durch Bindung an Schwefelsäure, resp. Glucuronsäure vor der Oxydation geschützt, oder es wird wenigstens die Oxydation dadurch erschwert. Vermehrt man die Quantität der entstehenden Schwefelsäure durch schwefelhaltige Sub-

stanzen, so entgeht ein größerer Teil als gewöhnlich der Oxydation. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 159—69. 10/1. 1912. [1/11. 1911.] Chem. Abt. Pathol. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Paul Hári (mit Ludwig Lévi), *Über den Einfluß des Adrenalins auf den Gaswechsel.* Adrenalin erzeugt bei Hunden in Dosen von 0,0005—0,001 g pro kg Körpergewicht intraperitoneal, u. 0,0001—0,0002 g pro kg Körpergewicht intravenös beigebracht, nachweisbare Veränderungen im respiratorischen Gaswechsel. Die Veränderungen bestehen bei curarisierten Tieren in einer stärkeren Abnahme des O₂-Verbrauches, einer geringeren Abnahme der CO₂-Produktion und einer entsprechenden Vergrößerung des respiratorischen Quotienten. Adrenalin führt demnach zu einer erhöhten Kohlenhydratverbrennung. Die blutdrucksteigernde u. die zuckermobilisierende Wrkg. des Adrenalins setzen wahrscheinlich zur selben Zeit ein. (Biochem. Ztschr. 38. 23—45. Budapest. Physiologisch-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Ralph S. Lillie, *Antagonismus zwischen Salzen und Anaesthetics. I. Über die Bedingungen der lähmenden Wirkung von Anaesthetics mit Beobachtungen über ihre schützende oder antitoxische Wirkung.* Wurden Arenicolalarven in Ggw. von Ä., Chloroform, A. oder Chloreton (Trichlorbutylalkohol, (CH₃)₂C(OH)·CCl₃) in Konzentrationen, wie sie zur Erzeugung typischer Anästhesie dienen, der Einw. reiner, isotonischer NaCl-Lsgg. unterworfen, so traten die charakteristischen, von Pigmentverlust begleiteten Muskelkontraktionen, welche sonst unter dem Einfluß von NaCl-Lsgg. erfolgen, nicht ein. Das Anaestheticum verhindert also gleichzeitig mit der Erregung auch eine rasche Zunahme der Permeabilität. Die Ggw. von Anaesthetics hemmt auch merklich die schädigende Wrkg. reiner NaCl-Lsgg. auf die Muskeln und Zilien der genannten Organismen. Die Anaesthetica zeigen also in Konzentrationen, welche Anästhesie erzeugen, eine ausgeprägte schützende oder antitoxische Wrkg. ähnlich der des CaCl₂ u. MgCl₂. Andere Anaesthetica, nämlich Chloralhydrat, Urethan, Bzl., Xylol, Toluol, üben eine schwächere Wrkg. aus; sie zeigen einen mehr oder weniger deutlichen schützenden oder antitoxischen Einfluß, hindern aber nicht die unmittelbare erregende und permeabilitätsteigernde Wrkg. isotonischer NaCl-Lsgg. Isotonische MgCl₂-Lsgg. andererseits anästhesieren die Larven rasch und verhindern eine Erregung und Permeabilitätsteigerung bei nachfolgendem Einbringen in 0,55 molare NaCl-Lsg. vollständig; auch die schützende oder antitoxische Wrkg. ist sehr ausgesprochen. — Die anästhetische Wrkg. dürfte im wesentlichen bestehen in einer Änderung des Oberflächenhäutchens oder der Plasmamembran des reizbaren Elementes in der Weise, daß eine rasche u. reversible Steigerung der Permeabilität gegenüber Ionen, welche Steigerung die primäre oder kritische Änderung bei der Erregung darstellt, schwer oder unmöglich gemacht wird. Dabei wird die Zelle gleichzeitig widerstandsfähiger gemacht gegenüber den Formen von toxischer Wrkg., welche in einer abnormen Steigerung der Oberflächenpermeabilität bestehen. (Amer. Journ. Physiol. 29. 372—97. 1/2. Philadelphia. University of Pennsylvania.)

HENLE.

Jakob Parnas, *Über das Schicksal der stereoisomeren Milchsäuren im Organismus des normalen Kaninchens.* Die optisch-aktiven Milchsäuren verhalten sich im Organismus des Kaninchens verschieden. Rechtsmilchsäure ist unschädlich und wird fast vollständig verbrannt. Linksmilchsäure ist in großen Dosen toxisch; sie wird nicht verbrannt, dagegen in zehnfach größerem Maße ausgeschieden als die Rechtsmilchsäure. Racemische Milchsäure wird z. T. asymmetrisch angegriffen, indem ein Überschuß an l-Milchsäure ausgeschieden wird. Es wird aber viel mehr von der linksdrehenden Komponente als Anteil der racemischen Milchsäure ver-

brannt, als wenn Linksmilchsäure in gleicher Menge für sich gegeben wird. (Biochem. Ztschr. 38. 53—64. 6/1. 1912. [11/11. 1911.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

G. Giemsa, *Bemerkungen zu der Arbeit von Julius Katz: Über die Ausscheidung des Chinins beim Hunde und über eine neue Methode der quantitativen Chininbestimmung* (vgl. Biochem. Ztschr. 36. 144; C. 1911. II. 1833). Vf. weist auf seine mit SCHAUMANN veröffentlichte Mitteilung über „Pharmakologische und chemisch-physikalische Studien über Chinin“ hin (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. 1907, Beiheft 3), deren Ergebnisse, vor allem die Ammoniumsulfatmethode KATZ entgangen ist. (Biochem. Ztschr. 38. 161—62. 6/1. 1912. [18/11. 1911.]) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Lindner und Stefan Cziser, *Der Alkohol, ein mehr oder weniger ausgezeichnete Nährstoff für verschiedene Pilze*. Die Verss. der Vff. zeigten, daß eine große Anzahl von Hefen (besonders Kahlhefen) u. Schimmelpilzen in einer Nährlösung, die als einzigen organischen Nährstoff A. (2—4%) enthielt, ein kräftiges Wachstum zeigten. Ein Teil des A. wird zur Neubildung von Körpersubstanz verbraucht. Das Wachstum vieler Pilze war in alkoh. Lsg. kräftiger als in Ammonsulfat-Dextrose-Lsg. Die Hefen der Brauereien, Brennereien u. Preßhefenfabriken assimilieren nur wenig A. Die Assimilierbarkeit des A. wird künftig bei Best. des Vergärungsgrades zu berücksichtigen sein. (Wechschr. f. Brauerei 29. 1—6. 6/1.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 73—75. 15/2. Berlin. Biol. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

W. Lubimenko und A. Frolow-Bagrejew, *Einfluß des Lichtes auf die Gärung des Traubensaftes*. Die mit der Heferasse „STEINBERG 1892“ angestellten Verss. haben folgendes ergeben. Die Energie der Gärung war bei den belichteten Kulturen während der ganzen Dauer des Vers. geringer, als bei den nicht belichteten. Außerdem war die Menge an gebildetem A. und an entwickeltem CO₂ im Verhältnis zur Menge an vergorenem Zucker im Licht etwas kleiner als in der Dunkelheit. In den erhaltenen Weinen war die Säuremenge und vor allem diejenige an flüchtigen SS. größer, wenn die betreffenden Kulturen belichtet worden waren. Dagegen erzeugten die belichteten Kulturen weniger Glycerin, als die nicht belichteten. Endlich waren die Estermenge und das Trockengewicht an Hefe im Wein am Ende der Verss. in beiden Fällen nahezu die gleichen. — Alle diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß das Licht eine komplizierte Rolle bei der alkoh. Gärung des Mostes spielt. Starke Belichtung verzögert das Wachstum der Hefe; nach Ablauf einer mehr oder weniger langen Zeit liefern indessen die Zellen, welche das Licht ertragen konnten, eine Reihe von Generationen, welche vermutlich eine besondere physiologische Rasse bilden, die sich daran gewöhnt hat, bei starker Belichtung zu leben und zuckerhaltige Fll. in Gärung zu versetzen. Trotz dieser Gewöhnung bleibt die Gärungsenergie bei den belichteten Hefen eine schwächere, als bei den ohne Licht gezüchteten; dieser Unterschied ist um so größer, je höher die Temp. ist. Die quantitativen Schwankungen der verschiedenen Produkte der im Licht und im Dunkeln erfolgten Gärung dürften auch von der Stärke des Lichtes beeinflußt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 226—29. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

Henri van Laer, *Über eine besondere Wirkung der Temperatur auf die verzuckernde Diastase im Malz*. (Vgl. S. 483.) Wenn man Diastaseslsg., z. B. Malz-

auszüge, genügend erhitzt, so tritt eine Veränderung der Wrkg. der Diastase ein, die sich in der Verzuckerungsgeschwindigkeit zu erkennen gibt. Läßt man eine frische Diastaselsg. auf eine Stärkelslg. einwirken, so liefert die Auswertung der monomolekularen Geschwindigkeitsgleichung für diesen Vorgang entweder konstante oder zunehmende Geschwindigkeitskoeffizienten. Im Gegensatz dazu liefern die erhitzten und dadurch geschwächten Diastaselsgg. Geschwindigkeitskoeffizienten, welche mit der Zeit kleiner werden. Diese Erscheinung ist davon unabhängig, daß die Diastase in An- oder in Abwesenheit von Maltose erhitzt worden ist. Immerhin scheint dieser Zucker das Enzym gegen die destruktive Wrkg. der Wärme etwas zu schützen. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{K_{35^{\circ}}}{K_{25^{\circ}}}$ ist ungefähr 2, wird aber bei höheren Temp. etwas kleiner. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 18—28. Januar.) MEYER.

H. Reichenbach, *Die Absterbeordnung der Bakterien und ihre Bedeutung für Theorie und Praxis der Desinfektion*. Das Absterben einer Bakterienmenge unter dem Einflusse irgendeiner Schädlichkeit geht meistens, aber nicht immer, nach einem Exponentialgesetz vor sich. Diese Absterbeordnung ist nicht die nach der Wahrscheinlichkeit zu erwartende, sondern bedarf besonderer Erklärungen, von denen diejenigen, welche die Absterbeordnung auf rein physikal.-chem. Gesetze zurückzuführen versuchen, nicht voll befriedigen können. Es ist wahrscheinlicher, daß die ungleiche Lebensdauer der verschiedenen Individuen auf ihrer ungleichen Resistenz beruht. Daß die einzelnen Resistenzstufen gerade in solcher Anzahl vorhanden sind, daß das Absterben nach einem Exponentialgesetz erfolgt, läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß die Resistenz der einzelnen Individuen von ihrem Alter abhängig ist. Wenigstens läßt sich zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen für die Entstehung einer Bakterienkultur die verschiedenen Altersstufen eine geometrische Reihe bilden können. Für die Theorie und die Praxis der Desinfektion ergeben sich aus dieser Absterbeordnung wichtige Konsequenzen verschiedener Art, je nachdem man die Absterbeordnung als einen rein physikalisch.-chem. Vorgang oder eine durch die verschiedene Resistenz der Individuen bedingte Erscheinung auffaßt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 171—222. 3/8. 1911. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Edwin Broun Fred, *Eine physiologische Studie über die nitratreduzierenden Bakterien*. Vf. untersucht in vorliegender Arbeit den zeitlichen Verlauf der Nitrat- u. Farbstoffreduktion einerseits, das Verhältnis beider zueinander andererseits und die Abhängigkeit dieser Reduktionsvorgänge von verschiedenen Einflüssen wie Rk., Energiequellen, Ggw. von Nitrit usw. Als denitrifizierende Bakterien dienen der *Bac. fluorescens liq.*, *B. pyocyaneus*, *B. Hartlebi* (H. JENSEN), der vom Vf. aus Pferdemit isolierte *B. denitrificans* und als Nährslg. eine abgeänderte Form der bekannten GILTAYschen Lsg. Es wurde unters. das Verhalten der nitratreduzierenden Bakterienarten bei Ggw. von Na_2CO_3 u. freier Citronensäure, die B. von CO_2 , der Einfluß von P_2O_5 u. N_2O_5 auf die denitrifizierenden Bakterien. Der zeitliche Verlauf der Nitratreduktion geht so vor sich, daß $-\text{NO}_2$ -Bildung bald nach der 1. Periode, die für die Vermehrung der Bakterien nötig ist, stattfindet; nach 20 bis 30 Stdn. ist das Maximum der $-\text{NO}_2$ -Bildung erreicht. Von jetzt bis zur völligen Zerstörung des Nitrats ist keine große Menge HNO_2 vorhanden. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß $-\text{NO}_2$ nur eines der vielen Zwischenprodd. der $-\text{NO}_3$ -Reduktion durch Bakterien ist, u. daß HNO_2 bald in freien N umgewandelt wird. Das Verhalten von NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und NH_4NO_3 bei der Denitrifikation ist fast

das gleiche; die an das Anion $-\text{NO}_3$ gebundene Base übt also auf den Verlauf der N_2O_5 -Umsetzung keinen Einfluß aus.

Das Verhalten der denitrifizierenden Bakterien gegen verschiedene Farbstoffe wurde durch Verss. mit Phenolphthalein ermittelt. Die Entfärbung dieses Indicators bei Ggw. einer rapiden N_2O_5 zersetzenden Gärung ist z. T. auf das Freiwerden von H_2 , z. T. auf Säurebildung zurückzuführen. Die Farblosigkeit der mit Paraffin verschlossenen Kulturen ist durch das Zurückhalten von CO_2 u. den Luftabschluß bedingt. Rosolsäure wird durch Bakterien ähnlich wie Phenolphthalein beeinflusst, dsgl. Neutralrot u. Lackmus. Kongorot verzögert das Wachstum u. scheidet sich aus; in Methylorange fand kein Wachstum statt. Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure) wird von den denitrifizierenden Bakterien völlig zerstört und erlangt seine gewöhnliche Farbe durch Schütteln mit Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln nicht wieder. Vf. schildert weiter das Verhalten von Methylenblau u. geht dann zur quant. Best. der Reduktionskraft der denitrifizierenden Bakterien über. Hierfür hat WICHERN (Arch. f. Hyg. 72. 1; C. 1910. I. 1627) ein Verf. angegeben, das auf der Anwendung von Titantrichlorid und Methylenblau beruht. Nach Vf. gelingt es, mit diesem Verf. die Menge des reduzierten Farbstoffes rasch u. genau zu messen.

Die Citronensäure als Energiequelle ist viel geeigneter, die Farbstoffreduktion bei Methylenblau herbeizuführen, als Glycerin; die Reduktion geht in H_2 - oder O_2 -freier Luft nicht so schnell vor sich wie in Luft, weil etwas O_2 zur Vermehrung der denitrifizierenden Bakterien nötig ist. Vf. beschreibt den Verlauf der Titration des Methylenblaus in Nitrat enthaltender Lsg. Unter Berücksichtigung der Wrkg. des Nitrits auf TiCl_3 ergibt sich aus diesen Verss., daß in Luft die B. von N_2O_5 und die Reduktion von Methylenblau schneller vor sich geht, wie in H_2 . Zuerst wird die Vermehrung der Bakterien durch Ggw. von O_2 begünstigt.

Das Verhältnis zwischen der vorhandenen N_2O_5 und der Menge von TiCl_3 , die nötig ist, um Nitrit zu zerstören, ist ein ziemlich konstantes; 0,01 mg $-\text{NO}_2$ werden von 0,207 mg TiCl_3 zerstört. Dies bietet ein Verf. zur oberflächlichen N_2O_5 -Best. in Lsgg. oder zur Messung des durch die reduzierenden Organismen in den denitrifizierenden Kulturen aus dem $-\text{NO}_3$ gebildeten $-\text{NO}_2$. Es wird Methylenblau als Indicator, dessen Stärke für die Analyse bekannt sein muß, benutzt. — Im Gegensatz zu den Nitriten beeinflussen Nitrate die Reduktion von Methylenblau durch TiCl_3 nicht; durch letzteres wird bei Ggw. von Luft $-\text{NO}_3$ gänzlich zers. u. freier N gebildet. Daraus folgt, daß zur Analyse von Nitraten nach Schlösing statt FeCl_2 auch Titanchlorid benutzt werden kann. Bei Best. der Nitratreduktion durch TiCl_3 unter Anwendung von Diphenylamin als Indicator fand man ca. 0,01 mg $\text{NO}_3 = 0,18$ mg TiCl_3 . (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 421—49. 27/1. Göttingen. Landw.-bakter. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Otto Rahn, Die Stundengärleistung der Einzelzelle von *Bacterium lactis acidii*. Es ist möglich, die von einer Zelle in einer Stunde gebildete Säuremenge so genau zu berechnen, daß größere Veränderungen dieser „Stundengärleistung“ erkannt werden können. Zur Berechnung sind erforderlich die Bakterienzahl zu Beginn und am Schluß des Verss., die Versuchsdauer und die gebildete Säuremenge. Alle diese Daten können durch die gewöhnlichen Laboratoriumsverff. bestimmt werden. Die von der Einzelzelle von *Bact. lactis acidii* (durch Plattenmethode bestimmt) in jungen Kulturen in 1 Std. gebildete Säuremenge betrug durchschnittlich bei 57 Einzelbest. an 8 verschiedenen Stämmen, 0,000000018 mg oder 18×10^{-10} mg. Dies ist annähernd das Gewicht einer Einzelzelle. Man hat keinen Beweis dafür, daß im ersten Entwicklungsstadium einer Kultur Wachstum ohne Gärung stattfindet. Sobald ein Nachweis der Gärungsprodd. analytisch möglich ist, zeigt es

sich, daß die jüngsten Kulturen die größte Stundengärleistung haben. Die Stundenleistung der einzelnen Stämme ist recht verschieden; der schwächste Stamm produziert $7,4 \times 10^{-10}$, der kräftigste $32,5 \times 10^{-10}$ mg S. per Zelle und Stunde. Die Stundenleistung nimmt mit dem Alter der Kultur ab, und wenn auch die S. neutralisiert wird, ist doch die Stundenleistung kleiner. Alte Kulturen säuern auch nach Übertragung in ein frisches Medium nur langsam, da sowohl die Stundenleistung wie die Vermehrungsgeschwindigkeit gelitten haben. Alte Kulturen halten sich in zuckerfreien Lsgg. erheblich besser.

Pepton beschleunigt die B. von S. einiger Stämme, indem es eine schnellere Vermehrung der Bakterien verursacht, ohne jedoch die Stundenleistung zu ändern. Andere Stämme reagieren nicht auf Peptonzugabe. — In zuckerfreien Lsgg. wachsen die Bakterien nur sehr langsam, zeigen jedoch nach dem Übertragen in Milch oder nach dem Hinzufügen von Milchzucker eine fast n. Wachstums- und Gärtätigkeit. Die Stundenleistung ist von der Temp. abhängig.

In einem Nachtrag wird noch der Arbeiten von BURCHARD (Arch. f. Hyg. 36. 283; C. 1900. I. 561) u. von HAAKE (Arch. f. Hyg. 42. 46) gedacht, die ebenfalls die Gärleistung bestimmen. Beide kommen aber zu unrichtigen Resultaten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 375—406. 27/1. Landw. Vers.-Stat. East Lansing. Michigan.)

PROSKAUER.

Vogel, *Untersuchungen über das Kalibedürfnis von Azotobakter*. Die Verss. bestätigen die früheren Resultate des Vf., denen zufolge eine Entw. von Azotobakter und die Betätigung der N-Sammlung durch diesen Organismus auch bei völligem Fehlen von Kaliumverb. möglich ist und durch ihre Ggw. die Intensität des Wachstums und der N-Assimilation erheblich gesteigert wird. Auch H. KRZEMIENIEWSKA (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 445; 1910. 376; C. 1910. II. 1551) ist es nicht gelungen, Nährlsgg. herzustellen, in denen überhaupt kein Wachstum des Azotobakters eintrat. Wenn man diesen Ergebnissen gegenüber berücksichtigt, wie leicht es möglich ist, Kalk- u. Phosphorsäure freie Nährlsgg. zu bereiten, in denen keine Azotobakterentw. erzielt werden kann, so ist doch der Schluß berechtigt, daß nicht etwa die trotz allergrößter Sorgfalt in den Nährlsgg. noch vorhandenen Spuren von Kaliumverb. das Wachstum des Azotobakters ermöglichen, sondern daß er eben auf Kalisalze nicht angewiesen ist und sich bei deren Fehlen entwickeln kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 411—21. 27/1. Bromberg. Abtlg. f. Agrikulturchem., Bakter. u. Saatzucht d. Kais. Wilhelm-Inst. f. Landw.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Edelstein und **F. v. Csonka**, *Über den Eisengehalt der Kuhmilch*. Direkt ins Glas gemolkene Kuhmilch enthält 0,4—0,7 mg Fe im Liter. Der Fe-Gehalt der Kuhmilch ist $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mal geringer als der der Frauenmilch. Der jeweilige Fe-Gehalt der Kuhmilch hängt von der Behandlung der Milch (im Molkereibetrieb usw.) u. der Art der Entnahme ab. Nur so lassen sich die großen Differenzen in der Literatur erklären. (Biochem. Ztschr. 38. 14—22. 6/1. 1912. [6/11. 1911.] Berlin. Kaiserin Auguste-Victoria-Haus.)

RONA.

W. D. Kooper, *Sind Alkalität und „Peroxydase“ der Milch identische Begriffe?* Nach kritischer Besprechung der Arbeiten von VAN ECK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 22. 393; C. 1911. II. 1837) und von GRIMMER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 395; C. 1911. II. 1365) bespricht Vf. neue Verss. zur Unterstützung

der früher (HESSE u. KOOPER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 385; C. 1911. I. 1604) ausgesprochenen Annahme, daß die mit dem ROTHENFUSZERSchen Reagens in frischer Milch auftretende Violettfärbung der alkal. Rk. der Milch zuzuschreiben ist. Die Ergebnisse dieser Verss. stützen diese frühere Annahme; die farbstoffbildende Eigenschaft der rohen Milch läßt sich am einfachsten durch die Wrkg. anorganischer Körper erklären, und zwar scheinen in erster Linie die alkal. reagierenden Stoffe in der Milch dieser Erscheinung zugrunde zu liegen. Das Zustandekommen der Rk. scheint abhängig zu sein von einer bestimmten Bindung der P_2O_5 an die Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle. Die Frage, ob Alkalität und „Peroxydase“ der Milch identische Begriffe sind, ist somit zu bejahen. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 1—13. 1/1. 1912. [21/11. 1911.] Güstrow. Chem. Lab. der Milchwirtsch. Zentralstelle.)

RÜHLE.

Biernath, *Untersuchung von Margarine aus Militärmarkedentereien im Jahre 1911*. Bewogen durch die Vergiftungen mit Backa- etc. Margarine im Anfang 1911 hat Vf. sämtliche in Militärmarkedentereien feilgehaltene Margarine einer eingehenden Unters. unterzogen. Bestimmt wurden W., Casein, NaCl und die gebräuchlichen physikalischen und chemischen Konstanten des Fettes. Außerdem wurde die Furfurolrk. angestellt und auf Konservierungsmittel geprüft. Untersucht wurden 10 g Proben. Aus den in einer großen Tabelle zusammengestellten Analysenzahlen ergibt sich folgendes: Der NaCl-Gehalt schwankte zwischen 0,46 u. 4,92% (im Durchschnitt 1,93%), der Wassergehalt zwischen 18,43 u. 4,51% (Durchschnitt 12,98%). 10 Proben hatten einen höheren Wassergehalt wie 16%, 45 Proben einen höheren NaCl-Gehalt wie 2%. Bei der tierische Fette enthaltenden Margarine machte sich bei etwa 3 Säuregraden ein unangenehm kratzender Geschmack bemerkbar, bei den Pflanzfettmagarinen bei etwa 2 Säuregraden. Von Konservierungsmitteln war nur Benzoesäure, und zwar in 18 von 109 Proben nachweisbar. (Pharm. Zentralhalle 53. 159—67. 15/2. 192—201. 22/2. Münster i.W. Chem. Unters.-Stelle des VII. Armeekorps.)

GRIMME.

G. Heuser und G. Banft, *Über Gervaiskäse des Handels*. Zusammenstellung von 35 Analysen. 3 Proben französischen Ursprungs enthielten 63,25, 64,57 und 66,70% Fett in der Trockensubstanz, waren also Rahmkäse; von den übrigen Proben, die alle deutscher Herkunft waren, besaßen 9 den Charakter des Gervaiskäses. Bei den übrigen Proben schwankte der Fettgehalt der Trockensubstanz zwischen 16,59 und 59,07%. Es ist zu verlangen, daß auch dies einheimische Fabrikat mindestens 60% Fett in der Trockensubstanz besitze. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 17—19. 1/1. 1912. [24/11. 1911.] Oberhausen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

RÜHLE.

P. Petit, *Über die Beziehungen zwischen dem Stickstoff des Bieres und dem Stickstoff der Malze*. In dieser Mitteilung an den II. internationalen Brauerkongreß zu Chikago teilt Vf. Verss. mit, aus denen hervorzugehen scheint, daß sich im voraus die Menge des Gesamtproteins der Würze aus der Unters. des Gehaltes des Malzes u. der Rohfrucht an l., nicht koagulierbarem Eiweiß erkennen läßt. Diese Menge ist unabhängig vom Maischverfahren, mit Ausnahme des Eiweißbrastverfahrens. Die Menge des assimilierbaren N des Malzes ist bei Unterhefen aber stets höher als die in der Würze bestimmte, während bei Oberhefen Übereinstimmung besteht. Die Eiweißbrast bei 50° erhöht den Gehalt der Würze und des Bieres an Eiweiß um ca. 25%, während die Menge der durch Hefe assimilierbaren Eiweißstoffe unverändert bleibt. (Wchschr. f. Brauerei 29. 50—52. 27/1.)

KEMPE.

G. Filaudeau, Die Weine der 1911er Ernte. (Vgl. Ann. des Falsifications 3. 518; C. 1911. I. 833.) Kurzer Bericht über die durch das Zentrallaboratorium des Ackerbauministeriums ausgeführte Unters. über die wahrscheinliche Zus. der französischen Weine 1911er Ernte. — Das genannte Laboratorium hat Mostproben 1911er Ernte aus allen französischen Weinbaugebieten entnehmen lassen und dieselben untersucht, um ein sicheres Urteil über die zu erwartende Beschaffenheit der 1911er Weine zu erhalten. Mitgeteilt werden in der vorliegenden Abhandlung nur die Grenz- und Mittelwerte des Alkohol- und Säuregehaltes. Die Ergebnisse waren folgende: 1. Département du Gard. Dieses Gebiet hat 1911 nur sehr wenig alkoholarme Weine produziert. Im Vergleich mit den normalen Jahren zeigen selbst die unteren, ebenen Lagen eine Erhöhung des Alkoholgehaltes. Der Säuregehalt steht in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit dem Alkoholgehalt. — 2. Département des Bouches-du-Rhône. Die Produktion der Gegend von Arles zeigt im Jahre 1911 eine geringere Gleichmäßigkeit, als diejenige des Département du Gard. In dem bewässerten Teil der Camargue übersteigt der Alkoholgehalt im allgemeinen denjenigen der gewöhnlichen Jahre, indessen gibt es dort, wenn auch in geringer Menge, ebenfalls kleine Weine. Der Säuregehalt schwankt stark u. gibt Anlaß zu Besorgnissen, sowohl was das chemische Gleichgewicht der Prodd., als auch deren Konservierung anbelangt.

3. Département de Vaucluse. Der Alkoholgehalt ist genügend. Das Minimum an Säure entspricht normal dem Maximum an A., es ist indessen zu befürchten, daß die Acidität eine etwas zu geringe ist. — 4. Département de l'Hérault. Der Alkoholgehalt ist durchweg hoch und beträchtlich höher, als im vorigen Jahre. Es fehlt den Mosten indessen an S., so daß ein Zusatz von Weinsäure geboten erscheint. — 5. Département de l'Aude. Die vor Mitte September geherbsteten Moste sind alkohol- und extraktreicher als sonst, enthalten aber zu wenig S., die später geherbsteten sind in dieser Beziehung besser ausgeglichen.

6. Département des Pyrénées-orientales. Das Wachstum von Roussillon ist in der Hauptsache gut ausgefallen; nur ein geringer Teil der Weine wird einen hohen Alkoholgehalt zeigen, zugleich aber sehr arm an S. sein. — 7. Département de la Gironde. Untersucht wurden 8 feinere und 22 gewöhnliche Lagen. Grund zu besonderen Bemerkungen liegt nicht vor. — 8. Département de la Cote d'Or, de Saone-et-Loire u. de l'Yonne. In der ganzen Bourgogne, vor allem im Département de l'Yonne, gab es einen kleinen Herbst, die Qualität scheint aber sehr gut zu sein. — 9. Département de la Loire-Inférieure. Die Qualität der Weine wird eine genügende, bezw. ziemlich gute werden. — 10. Département de la Vendée. Mittlere Ernte von im großen u. ganzen befriedigender Qualität. (Ann. des Falsifications 4. 562—69. Nov. 1911. 648—59. Dez. 1911. 5. 36—44. Januar 1912.)

DÜSTERBEHN.

Curtel, Das Trockenextrakt der Rotweine der Bourgogne. Die Republik Argentinien untersagt die Einfuhr französischer Rotweine, die weniger als 24 g Trockenextrakt pro l (bei 100° nach Abzug des gesamten Zuckers) zeigen. Vf. legt dar, daß diese Grenze zu hoch ist. Edelweine der Bourgogne wiesen im Jahre 1889 ein zuckerfreies Trockenextrakt von 19,32—25,35, im Jahre 1904 ein solches von 17,85—27,20, im Jahre 1906 ein solches von 18,10—29,15, im Jahre 1908 ein solches von 21,00—25,50 auf, während die gewöhnlichen Weine der Bourgogne in den genannten Jahren ein zuckerfreies Trockenextrakt von 16,00—25,78 g pro l zeigten. (Ann. des Falsifications 5. 33—35. Januar. Dijon.)

DÜSTERBEHN.

B. v. Fenyvessy und L. Dienes, Ist das gebackene Brot steril? Die Temp. im Inneren der Brote erreicht beim Backen 94—104°. Zufällig in den Teig ge-

ratene pathogene Keime, sofern sie nicht sporenbildend sind, dürften beim Backen sicher abgetötet werden. Der Teig enthält meist Sporen, die beim Backen nicht abgetötet werden. Brot ist also nicht sicher steril, und es könnte geschehen, daß auch zufällig in das Mehl, bezw. in den Teig gelangte pathogene Sporen nach dem Backen noch entwicklungsfähig bleiben. Allerdings ist von einer auf diesem Wege entstandenen Infektion bisher nichts bekannt geworden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 223—24. 3/8. 1911. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

H. Dominici, G. Petit und A. Jaboin, *Andauernde Radioaktivität des Organismus unter dem Einfluß von Injektionen unlöslichen Radiums. Radioaktive Serumtherapie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 726; C. 1910. I. 1890.) Neue Unterss. über die Wrkg. von intravenös injiziertem *Radiumsulfat* haben die früheren Ergebnisse bestätigt. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Blut des Versuchstieres noch nach mehr als 8 Monaten Radiumsulfat enthielt. Die Abnahme des Ra-Gehaltes erfolgt anfangs rapid, dann langsam. Die Injizierung von 1 mg Radiumsulfat erwies sich (für ein Pferd) als unschädlich und bewirkte eine Besserung des allgemeinen Zustandes (Gewichtszunahme, Erhöhung der Zahl der roten Blutkörperchen etc.). — Das *Blutserum* eines seit mehr als einem Jahre der andauernden Wrkg. von Radiumsulfat unterworfenen Tieres zeigte einen wohltätigen Einfluß bei verschiedenen Infektionskrankungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1509 bis 1511. [26/12.* 1911.] BUGGE.

H. Freund und H. Grafe, *Stoffwechseluntersuchungen beim experimentellen Kochsalzfeber.* (Vgl. H. FREUND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 225; C. 1911. II. 486.) Die Unters. des respiratorischen Gaswechsels und des Eiweißstoffwechsels von Kaninchen nach Injektion isotonischer Lsgg. — NaCl, Ringer, Zucker, Adrenalin — ergab, daß das hierbei auftretende Fieber die beiden charakteristischen Merkmale des infektiösen Fiebers besitzt, nämlich Steigerung der Wärmeproduktion und vermehrten Eiweißumsatz. Die Steigerung der Oxydationen nach subcutaner Injektion von physiologischer betrug ca. 8%, die entsprechenden Zahlen für Ringerlsg. waren 22%, für Zuckerlsg. 28%. Sämtliche Zahlen stellen nur Minimalwerte dar. — Das *Kochsalzfeber* mit seinem relativ einfachen Mechanismus erweist sich demnach sehr geeignet zum Studium der Fieberpathologie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 55—71. 27/12. 1911. Heidelberg. Mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

Bernhard Vas, *Beiträge zur Kreatinin- und Kreatinausscheidung unter pathologischen Verhältnissen.* Es ergibt sich aus den Verss., daß in zwei Fällen von Leukämie ein direkter Zusammenhang zwischen dem Kreatinin u. den Purinstoffen nicht konstatiert werden konnte, hingegen zeigte sich ein gewisser Parallelismus zwischen der Ausscheidung des Kreatinins u. des Gesamt-N; auch eine Steigerung der Kreatininwerte infolge der Bestrahlung war unverkennbar. — Das Auftreten von Kreatinurie in einem Fall von Inaktivitätsatrophie kann mit dem Zerfall des Muskelgewebes in Verbindung gebracht werden. (Biochem. Ztschr. 38. 65—67. 6/1. 1912. [13/11. 1911.] Budapest. Laboratorium der Poliklinik.) RONA.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Ventilierung der Lunge in der Chloroformnarkose.* Mit Hilfe des Plethysmographen wurde die Ventilierung der Lunge in verschiedenen Stadien der Chloroformnarkose bei Katzen untersucht. Die Resultate der Verss. bestätigen die schon früher (Journ. of Physiol. 41. 246;

C. 1911. I. 343) ausgesprochene Auffassung der Vf., daß die Verminderung des O-Gehaltes des Blutes während der Narkose nicht auf Änderungen im Typus oder in der Tiefe der Atmung beruht, sondern vielmehr darauf, daß das Chloroform die Fähigkeit der roten Blutkörperchen, O zu transportieren, direkt beeinträchtigt. (Proc. Royal Soc. London [Serie B.] 84. 347—72. 28/12. [16/11.*] 1911. London. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

W. Mitlacher und **O. Tunmann**, *Pharmakognostische Rundschau*. (Vgl. Pharm. Post 44. 595 ff.; C. 1911. II. 781.) Bericht über 1911. III. (Pharm. Post 44. 979 bis 982. 24/11. 991—92. 28/11. 999—1000. 1/12. 1011—12. 5/12. 1019—21. 8/12. 1031—32. 12/12. 1039—43. 15/12. 1051—53. 19/12. 1063—66. 22/12. 1087—89. 26/12. 1095—96. 29/12. 1911. Wien u. Bern.) BUSCH.

R. Richter, *Einiges über Arzneibuchkommentierungen*. Vf. weist auf einige Unstimmigkeiten zwischen den Angaben des Arzneibuches und den tatsächlichen Verhältnissen (z. B. beim Paraldehyd) hin und kritisiert dabei die neuen Kommentare. (Pharm. Zentralhalle 53. 71—75. 25/1. Groß-Schweidnitz i/Sa.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Das künstliche Eis als Genuß- und Heilmittel*. Keimfreies Eis ist im Handel ein Uding; es kommt auch gar nicht darauf an, daß ein zu Genuß- oder Heilzwecken verwendetes Eis steril ist, jedoch muß die Forderung aufgestellt werden, daß das Eis keimarm und frei von pathogenen Bakterien ist. Vf. hat vergleichende bakteriologische Unterss. von Eis aus destilliertem W., aus abgekochtem Brunnenwasser, aus Brunnen- u. Leitungswasser gemacht, wobei sich eine äußerst geringe Keimzahl ergab (im höchsten Falle 11 Keime auf 1 ccm Schmelzwasser), während Natureis eine Keimzahl von 360—576 hatte. Es genügt also die Forderung, daß zu Genuß- und Heilzwecken benutztes Eis aus gutem, durchaus einwandfreiem Trinkwasser hergestellt werden soll. (Pharm. Zentralhalle 53. 157—58. 15/2.) GRIMME.

G. Cohn, *Die Verbindungen des Urotropins*. Vf. gibt eine Übersicht über die neueren Verbb. des Urotropins (*Hexamethylentetramins*), ihre Darst. und Anwendung. Es werden zunächst die Additionsprodd. mit J, Chlorjod usw., dann die mit Phenolen, SS., Metallsalzen, Alkaloiden etc. besprochen. (Pharm. Zentralhalle 52. 1173—79. 1230—36.) BUSCH.

L. Derlin, *Mitteilungen aus der Praxis. Schwefel*. Sulfur depurat. u. praecipit. nehmen beim Aufbewahren mit der Zeit eine schwach saure Rk. an, daher sollte das Arzneibuch 0,1—0,2% $H_2SO_4 = 0,2-0,4$ ccm n. Natronlauge zulassen. — *Airol*. Ein Airolersatz enthielt nur 9,8% Jod anstatt 20%. (Apoth.-Ztg. 27. 83 bis 84. 31/1. 115. 10/2. Stettin. Krankenhausapotheke.) DÜSTERBEHN.

Sigmund Fränkel, *Über die Salze der Acetylsalicylsäure mit besonderer Berücksichtigung des Hydropyrin-Grifa oder L*. Das Lithiumsalz der Acetylsalicylsäure (Hydropyrin L. oder Grifa), dargestellt wie das Na-Salz nach den Angaben des DRP. 218467; C. 1910. I. 782, ist ein in W. l. Salz, viel weniger hygroskopisch als das Na-Salz und von leicht säuerlichem Geschmack. Längere Zeit mit W. in Berührung, spaltet das Lithiumsalz die Acetylgruppe zum kleinen Teil ab. Während eine Anzahl von Analytikern im Hydropyrin Grifa neben Li auch beträchtliche Mengen Na festgestellt haben, haben andere kaum Spuren von Na

nachgewiesen. Die vom Vf. ausgeführten Unterss. von Präparaten aus dem Handel zeigten, daß das im Handel befindliche Lithiumsalz nicht nur in seinen chemischen Eigenschaften den Angaben der Fabrikanten entspricht, sondern auch denjenigen Anforderungen, welche man an reine Präparate dieser Art stellen kann. (Dtsch. med. Wochenschr. 38; Pharm. Post 45. 85—86. 27/1. Wien.) PROSKAUER.

L. Gayet, *Über die Ursachen der Bildung eines Niederschlages am Boden der Jodtanninsirup enthaltenden Flaschen und über die Verwandlung dieses Sirups in Honig*. Vf. hat festgestellt, daß der sich in den mit Jodtanninsirup gefüllten Flaschen bildende Nd. aus Glucose besteht u. seine B. einer bis zu 80% gehenden Inversion des ursprünglich im Sirup vorhandenen Rohrzuckers unter dem Einfluß der sauren Rk. des Sirups verdankt. Vf. macht 3 Vorschläge zur Verhütung der Inversion. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 402—6. Saint-Denis.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

F. Muttelet und F. Touplain, *Das Bleiarseniat im Weinbau. Nachweis des Bleis und Arsens in den Trauben, den Trestern, im Wein und in der Hefe*. (Vgl. ASTRUC, COUVERGNE und MAHOUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1860; C. 1911. II. 635.) Die Unters. der von den mit Bleiarseniat behandelten Weinstöcken stammenden Prodd. auf einen eventuellen Gehalt an As und Pb ergab folgendes. Die Trauben, Trester, Weine, Tresterweine u. Hefen, welche von mit Bleiarseniat behandelten Weinstöcken stammten, enthielten nicht mehr As, als sich in den von nicht mit Bleiarseniat behandelten Weinstöcken stammenden Prodd. findet. Blei fand sich in den Weinen und Tresterweinen nicht. Die Hefen enthielten in gewissen Fällen eine beträchtliche Menge Blei, so daß der Genuß des Weines oder Tresterweines vor dem Absetzen der Hefe eine gewisse Gefahr in sich schließen dürfte. Die Trauben können bisweilen auf ihrer Oberfläche eine solche Menge von Blei zurückhalten, daß ihr Genuß gefährlich wird. (Ann. des Falsifications 5. 9—16. Jan.) DÜSTERBEHN.

A. Müntz und H. Gaudechon, *Das Erwachen der Erde*. Die am Ende des Winters in der Ackererde plötzlich auftretende, eigenartige Aktivität, welche mit einem Erwachen der Erde zu vergleichen ist, beruht auf einer sehr lebhaften Vermehrung und einer ebensolchen Tätigkeit der nitrifizierenden Mikroben in dem genannten Zeitraum. Die mit „Erwachen der Erde“ bezeichnete Erscheinung besitzt ihr Maximum zwischen Ende März und Ende April für das Pariser Klima. Nach diesem Maximum tritt eine wesentliche Abnahme der Nitrifizierung ein. Eine eventuell später wieder einsetzende Belebung der Mikrobentätigkeit erreicht indessen niemals das erste Maximum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 163—68. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

Chas. B. Lipman und Leslie T. Sharp, *Ein Beitrag zur Kenntnis der hygroskopischen Feuchtigkeit von Böden*. In Übereinstimmung mit den Angaben von HILGARD u. im Gegensatz zu den sonstigen Literaturangaben fanden Vf. daß die Absorption von hygroskopischer Feuchtigkeit in Böden mit Erhöhung der Temp. größer, mit Erniedrigung der Temp. kleiner wird. Bei Best. der absorbierten Feuchtigkeit erhält man nur dann richtige Werte, wenn die Bodenproben in ganz flachen Schichten (ca. 1 mm dick) ausgebreitet werden und wenn die Atmosphäre, der die Bodenproben ausgesetzt werden, auch vollkommen mit Wasserdampf ge-

sättigt ist. (Journ. of Physical Chem. 15. 709—22. November 1911. Research Lab. for Soils, Univ. of California.)

KEMPE.

Julius Stoklasa, *Über die biologische Absorption der Böden*. Wie Vf. schon früher (Biochemischer Kreislauf des Phosphations, Jena 1911) bemerkt hat, findet im Boden eine biologische Absorption statt, die man bisher neben der chemischen Absorption zu wenig berücksichtigt hat. Die biologische Absorption ist nichts anderes als die Assimilation der einzelnen Ionen durch die Mikroorganismen des Bodens. Wie Verss. des Vf. zeigten, sind es namentlich N, P, S, K, Mg, Al und Fe, welche für die Entw. u. Vermehrung jener Gruppe der Bakterien, die sich an dem Kreislauf des N im Boden beteiligen, unentbehrlich sind. In der Trocken-substanz von *Azotobacter chroococcum* (1), *Bacillus mycoides* (2) und *Bacillus fluorescens liquefaciens* (3) waren folgende Mengen in % enthalten

	N	P ₂ O ₅	S ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	F ₂ O ₃	Reinasche
1.	11,3	4,93	0,29	2,41	0,07	0,82	0,34	0,08	9,66
2.	10,84	4,07	0,49	2,27	0,12	0,48	0,56	0,05	8,50
3.	9,74	5,02	0,38	0,83	0,21	0,33	0,42	0,06	7,78

Vf. verglich das Absorptionsvermögen eines Bodens, der mit *Bacillus mycoides* geimpft war, mit dem Absorptionsvermögen des ungeimpften Bodens gegenüber dem Phosphation. Während von dem ungeimpften Boden in 23 Tagen 62% des zugeführten P₂O₅ absorbiert waren, wurden vom geimpften Boden 98% absorbiert. Die Impfung des Bodens trägt auch, wie Vegetationsversuche mit Gerste ergaben, zur Erhöhung der Ertragfähigkeit des Bodens bei. Es läßt sich das dadurch erklären, daß durch die erhöhte Lebenstätigkeit der Bakterien im geimpften Boden die Nährstoffe des Bodens mobilisiert und leichter von dem Wurzelsystem der Pflanzen assimiliert werden können. Die Wichtigkeit der biologischen Absorption ergab sich auch aus Absorptionsversuchen mit sterilisierten u. mit unsterilisierten Böden. Phosphorsäure- wie Kaliion wurden von nicht sterilisierten Böden besser absorbiert als von sterilisierten. Es zeigte sich bei diesen Verss., daß diejenigen Böden, welche einen sauren Charakter besitzen, also die absorptiv ungesättigten u. weniger fruchtbaren Böden, ein kleines biologisches Absorptionsvermögen, die absorptiv gesättigten Böden hingegen ein großes Absorptionsvermögen für das Phosphat- und für das Kaliion aufweisen. (Chem.-Ztg. 35. 1425—26. 26/12. 1911; 36. 71. 18/1. 1912. Prag.)

KEMPE.

Br. Tacke und H. Süchting, *Über Humussäuren*. Vf. unterwerfen die Arbeiten BAUMANNS und GULLYS (Mitt. d. K. Bayr. Moorkulturanstalt Heft 3 u. 4; C. 1910. II. 827. 1495. 1941) einer sehr eingehenden Nachprüfung, stellen die Ergebnisse ihrer Verss. in umfangreichen Tabellen zusammen und gelangen zu folgenden Resultaten: 1. Moostorf macht aus Tricalciumphosphat um so weniger Phosphorsäure frei, in je größerer Menge er bei gleicher Verdünnung mit W. auf das Phosphat einwirkt. — 2. Die gleiche Menge Moostorf macht aus größeren Mengen Phosphat auch größere Mengen Phosphorsäure l. — 3. Als ausschlaggebende Faktoren bei der Einw. von Moostorf auf Tricalciumphosphat unter Löslichmachung von Phosphorsäure und deren Verbb. erscheinen: a) Wechselwirkung zwischen Humussäuren und Phosphat. b) Wechselwirkung zwischen der frei gemachten Phosphorsäure und dem überschüssigen Phosphat. c) Löslichkeit des gebildeten primären und sekundären, sowie des tertiären Phosphats. d) Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit der unter c) genannten Salze und der freien Phosphorsäure. e) Etwaige Adsorptionserscheinungen. — 4. Eine Veränderung der Oberfläche des kolloiden Moostorfs bewirkt keine Änderung der Löslichmachung von Phosphorsäure. Eine Beeinflussung

der Rk. zwischen Moostorf und Tricalciumphosphat durch den kolloiden Charakter des Moostorfs ist nicht erkennbar. — 5. Stärke als neutrales Kolloid vermag keine Phosphorsäure aus Tricalciumphosphat l. zu machen. — 6. Stärke und Zellulose als neutrale Kolloide vermögen keine nennenswerten Mengen Essigsäure oder Mineralsäure aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen diese SS. frei zu machen. — 7. Moostorf macht beträchtliche Mengen Essigsäure aus Acetaten frei. — 8. Moostorf vermag aus Calciumoxalat geringe Mengen Oxalsäure l. zu machen. — 9. Moostorf zersetzt Eisenchloridlg. mit abnehmender Konzentration in relativ zunehmendem Maße, so daß aus 0,001 normaler Lsg. fast alles Eisen gefällt wird. Bei 7—9 ist eine Beeinflussung der Rk. durch den kolloiden Charakter des Moostorfs nicht erkennbar. — 10. Moostorf adsorbiert aus einer Lsg. von kolloidem Ferrihydroxyd mit abnehmender Konzentration der Lsg. in relativ zunehmendem Maße das Eisen, so daß aus 0,01 normaler Lsg. bereits durch nicht getrockneten Torf alles Eisen adsorbiert ist. Die Adsorption des Fe aus kolloider Eisenhydroxydglg. wird durch Erhitzen der reagierenden Stoffe stark verringert. Eine Beeinflussung dieser Rkk. durch den kolloiden Charakter des Moostorfs findet in starkem Maße so statt, daß durch Verkleinerung der Torfoberfläche auch die Adsorption des Fe in allen vergleichbaren Fällen stark verringert wird. — 11. Gelatine und Stärke, als neutrale Kolloide, vermögen aus Ferrichloridlg. nur in verd. Lsgg. ganz geringe u. wesentlich kleinere Mengen Eisen als Moostorf zu adsorbieren. — 12. Gelatine als neutrales Kolloid vermag nur erheblich geringere Mengen Eisen als Moostorf aus kolloider Ferrihydroxydglg. zu adsorbieren. — 13. Gelatine hat aus 0,5 normaler Ferrihydroxydglg. kein Fe, wohl aber W. adsorbiert. — 14. Aus der nur sehr geringen Leitfähigkeit des Moostorfs für den elektrischen Strom kann nicht geschlossen werden, daß im Moostorf keine SS. vorhanden sind. Auch andere organische, in W. swl. SS. zeigen nur eine sehr geringe Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. — 15. Die Rk. einer Blaufärbung eines Gemisches von Jodkalium, jodsauerm Kalium und Stärkekleister vermögen neutrale Kolloide, wie die Stärke nicht zu geben. Nur SS. und säurehaltende Stoffe geben diese Rk. Zu diesen Stoffen gehören z. B. Sphagnum acutifolium, Hylocomium Schreberi, Cladonia rangiferina f. alpestris, Stengel von Trifolium hybridum, Stearinsäure, Humussäure, Moostorf. — 16. Ein Verlust der kolloide Stoffe enthaltenden, untersuchten Pflanzen und Böden an „adsorptiv gebundenen Basen“ durch Auswaschen mit W. erhöht nicht den „Säuregrad“ dieser Stoffe. Die Mitwirkung der kolloiden Stoffe bei diesen Rkk. ist also nicht erkennbar. — 17. Moostorf invertiert Saccharose. — 18. Moostorf entwickelt mit Eisen H. Eine Absättigung der Moostorfsäuren durch Calciumcarbonat bewirkt ein fast völliges Aufhören der H-Entwicklung aus Eisen. — 19. Keine erkennbare Beziehung besteht zwischen der Größe der H-Entwicklung des Moostorfs aus Eisen und der Adsorption des Fe aus Eisenchlorid und kolloider Eisenhydroxydglg. — 20. Eine Beeinflussung der Rk. der H-Entw. durch Moostorf aus Eisen durch den kolloiden Charakter des Moostorfs ist nicht erkennbar.

Nach alledem kommen Vff. zu dem Schluß, daß die Beweise für die Nichtexistenz des Säurecharakters der Humussäuren nicht stichhaltig sind, daß dagegen die von ihnen beigebrachten Beweismomente für die Säurenatur der Humussäuren schwerlich zu entkräften sein dürften, wenn auch diese Säurenatur häufig sehr unbequem und als viele Verss. erschwerend empfunden werden mag. — In einem Nachwort beschäftigen sich Vff. mit RINDELLS Arbeit über die chemische Natur der Humussäuren (Ztschr. f. intern. Mitt. f. Bodenkunde I. Heft 1. 1911). Dieser Autor ist zu denen der Vff. entsprechenden Resultaten gekommen, letztere halten aber den Vergleich zwischen Humussäurebrei und 0,001 normaler Essigsäure und CO₂ in bezug auf die Leitfähigkeit dieser Stoffe für den elektrischen Strom nicht für einwandfrei als Beweis für die Säurenatur der Humussäuren. Stoffe in so un-

gleicher Konzentration dürften in diesem Falle nicht zu vergleichen sein, zumal der Humussäurebrei nicht elektrolytfrei zu erhalten ist. (Landw. Jahrb. 41. 717—54. 30/12. 1911. Moorversuchsstation zu Bremen.)
ETZOLD.

Hugo Fischer, *Versuche über Stickstoffumsetzung in verschiedenen Böden*. (Nach Unterss. von O. Lemmermann, H. Fischer u. B. Heinitz.) (Vgl. LEMMERMANN, BLANCK, HEINITZ und VON WLODEK, Landw. Jahrb. 41. 163; C. 1911. II. 1879.) Die Arbeit der Vff. behandelt hauptsächlich die Fragen, wie sich die Umsetzungen der in den Böden eingebrachten Stickstoffdünger, nämlich Ammoniumsalz, Salpeter und organischer Dünger (Blutmehl), mit der Zeit fortschreitend in verschiedenen Böden verhalten, wie sich insbesondere das Verhältnis der II. zu den swl. N-Verbb. im zeitlichen Verlauf stellt, und welche N-Verluste eventuell nachzuweisen sind. Da der bakterielle Charakter eines Bodens, wie besondere Verss. ergaben, zuverlässiger im Erdversuch als in Wasserkultur nach REMY zum Ausdruck kommt, so arbeiteten Vff. bei ihrer Unters. mit Topfverss. Man erhält aber nur dann gute Resultate, wenn man periodisch fortschreitend eine nicht zu kleine Zahl von Terminen für die Analyse wählt.

I. Nitrifikation von schwefelsaurem Ammoniak. Die Verss. über *Nitrifikation* ergaben: Verschiedene Böden zeigen nicht nur überhaupt verschiedene nitrifizierende Kraft, es ist auch der zeitliche Verlauf, in geeigneten Abständen gemessen, deutlich verschieden u. wesentlich für die Charakterisierung der Böden. Ein etwas schwererer Boden nitrifiziert rascher u. ausgiebiger als ein ganz leichter Sandboden. Eine der Ursachen ist in letzterem Falle der Kalkmangel; auf Kalkzusatz hebt sich die Nitrifikationsenergie langsam, bei stärkerer Kalkgabe mehr als bei schwächerer. Die theoretisch für die Nitrifikation einer gegebenen Ammoniakmenge berechnete Kalkgabe genügt bei weitem nicht zur vollen Nitrifikation; sie wurde durch die $3\frac{1}{3}$ -mal stärkere Dosis bei weitem übertroffen. Doch erreicht die Nitrifikation in leichtem Sandboden selbst bei relativ hoher Kalkgabe nur einen Bruchteil derjenigen, die man in einem gut nitrifizierenden Boden antrifft. Im besseren Boden geht mit der höheren Nitrifikation auch eine Stickstofffestlegung Hand in Hand, während leichter Boden größere Stickstoffverluste, namentlich nach Kalkgabe, eintreten läßt.

II. Zersetzung eines organischen Stickstoffdüngers (Blutmehl). Diese Verss. ergaben, daß zwischen *Ammonisation organischer stickstoffhaltiger Substanz* und Nitrifikation keine scharfe biologische Grenze zu ziehen ist. Beide Vorgänge laufen nebeneinander her, wenigstens im normalen Boden, wo die Verhältnisse anders liegen als in der Wasserkultur, und wo insbesondere die Nitrobakterien gegen allerhand Einflüsse (l. Kohlenhydrate, stärkere Gaben von NH_3 -Verbb., Fäulnisprodukte etc.) viel widerstandsfähiger sind. In leichtem Boden war die Ammoniakbildung aus Blutmehl intensiver als in schwererem; der Verlauf derselben hinderte nicht im mindesten die Nitrifikation, begünstigte dieselbe vielmehr in solchen Böden, die schwefelsaures Ammonium wenig bis gar nicht nitrifizieren konnten. Die Einw. von Blutmehl in Richtung beschleunigter Nitrifikation trat auch da noch zutage, wo die letztere schon durch Kalkzusatz gefördert wurde. — Drei ursprünglich gleiche Böden, von denen der eine 3 Jahre mit Salpeter, der zweite 3 Jahre mit schwefelsaurem Ammonium, der dritte gar nicht gedüngt war, ließen geringe, aber deutliche Unterschiede im bakteriellen Verhalten erkennen; der mit Salpeter gedüngte Boden zeigte die rascheste Ammonisation der organischen Substanz. — Wie das Blutmehl, so übten auch Torfabkochung und Traubenzucker einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf den Nitrifikationsprozeß aus.

III. Beobachtungen über Denitrifikation. Bei normaler Stickstoffgabe in Form von Chilesalpeter war in den verschiedenen Böden keine *Denitrifikation* zu

beobachten; diese trat aber ein, besonders in leichtem Sand, weniger in besserem Boden, wenn Blutmehl als N-Dünger gegeben wurde. Von den 3 verschiedenen vorbehandelten Böden (s. oben) war der nitratgedüngte am regsten, der ungedüngte am schwächsten tätig in Richtung der Denitrifikation. Die N-Verluste durch Denitrifikation bei Zugabe von organischer Substanz sind nicht so groß, wie die Verluste an Ammoniak-N nach Kalkung. Die organische Substanz im Boden wirkt der Ammoniakverdunstung entgegen. (Landw. Jahrb. 41. 755—822. 30/12. 1911. Berlin. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. Inst. für Versuchswesen und Bakteriologie der Landw. Hochschule.) KEMPE.

F. W. Dafert, *Die gegenwärtige Lage der Industrie der künstlichen Stickstoffdünger*. In dem anlässlich der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich gehaltenen Vortrage gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. der auf diesem Gebiete erzielten technischen und wirtschaftlichen Fortschritte. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 107—19. Januar 1912. [23/11.* 1911.] Wien.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Über krystallographische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen*. Krystallographische Unterss. bei tiefen Temp. sind von Interesse, weil sie die Eigenschaften des ruhenden Krystallgebäudes ungestört durch die Wärmebewegung erkennen lassen. Als erste Experimentalunters. wählte Vf. die thermische Winkeländerung nichtregulärer Krystalle bei den Temp. $+20^{\circ}$, -78° , -180° . Sie ist von derselben Größenordnung wie im Gebiete zwischen 0 und 100° . Daß die Verminderung des thermischen Energieinhaltes keine durchgreifende Änderung der Krystalleigenschaften bedingt, spricht für die statischen Strukturtheorien. Die Auffassung von HABER, wonach die ponderablen Atome in ein Raumbgitter von Elektronen eingehängt sind, scheint dem Vf. besondere Beachtung zu verdienen. (Videnskapselskapsels Forhandling for 1912. Nr. 1. 6 Seiten. Sep. vom Vf. Kristiania.) BYK.

Raphael Ed. Liesegang, *Ein Membrantrümmerachat*. Nach GRABER erklären sich manche geologische Vorgänge, wie B. gewisser Achate, analog der Entstehung sogenannter TRAUBEScher Zellen aus CuSO_4 und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, bei denen eine Membran aus Ferrocyankupfer abwechselnd zerreißt und sich neu bildet. Vf. erhielt beim Eingießen einer konz. HgNO_3 -Lsg. in eine durch CaCl_2 -Zusatz kalfi. gemachte Gelatinelsg. eine TRAUBESche Zelle, deren Struktur sehr an die eines Achats erinnerte, den LIESEGANG einer Sammlung entnommen hatte. Die besondere Struktur gerade des vorliegenden Achats erklärt er dadurch, daß, während bei der B. der gewöhnlichen Achate eine Schwermetallsg. auf dem Diffusionsweg in eine Kieselsäuregallerte eindringt, sie hier fließend vorgedrungen sei, wodurch sich eine Anzahl TRAUBEScher Zellen bildete. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 65—67. 1/2. Frankfurt a. M. Neurolog. Inst. von L. EDINGER.) BYK.

E. Dittler und C. Doelter, *Zur Nomenklatur der Tonerdehydrate*. (Vgl. S. 748 die Mitteilung über Bauxit.) Der Laterit unterscheidet sich vom Bauxit dadurch, daß er eisenhaltiger ist und hauptsächlich aus krystallinen Tonerdehydraten besteht. Die krystallisierten, immer zusammen vorkommenden Tonerdehydrate Diaspor, Hydrargillit (Gibbsit) nebst dem amorphen Bauxit bilden mit Limonit, Roteisen und Kaolin (Ton) Gesteine. Die Bauxite ARSANDAUX', welche hauptsächlich den in S.

unl. Diaspor enthalten, sind nach KRUSCH als Diasporite zu bezeichnen und von den hydrargillit-(gibbsit-)reichen abzusondern. Reinere Gibbsite scheinen, abgesehen von den Lateriten, selten zu sein. Vf. fassen die aus Diaspor und Gibbsit mit Eisenoxyd und Kaolin bestehenden Massen als *Krystalloidalumolithe* zusammen und bezeichnen als *Bauxitite* die echten Bauxit (kolloides Tonerdehydrat) als Hauptgemengteil führenden Gesteine, diese sind *Kolloidalumolithe*. Beide sind durch die Anfärbungsmethoden und durch die Löslichkeit in verd. S. und Alkalien unterscheidbar. Übergänge existieren selbstverständlich. Die Kolloidalumolithe gehen im Laufe der Zeit in die Krystalloidalumolithe über, wobei die Konzentration der Ausgangslösung, die Lagerungszeit und die Erwärmung die Geschwindigkeit bestimmen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 104—6. 15/2. Wien.) ETZOLD.

O. Renner, *Über Bacumlerit, ein neues Kaliumsalzmineral*. Im Kaliwerk Desdemona im mittleren Leinetal findet sich im jüngeren Steinsalz eine dünne Bänke bildendes, stark zerfließliches Salz, das im frischen Zustande farblos und durchsichtig ist und drei augenscheinlich zueinander senkrechte Spaltbarkeiten aufweist. Härte 2,5—3, beim Zerschlagen und Reiben Phosphorescenz, Formel $KCl \cdot CaCl_2$, optisch zweiachsig und negativ, Lichtbrechung etwa 1,52, Doppelbrechung gering. Dieses neue Mineral ist häufig mit Steinsalz und Tachhydrit verwachsen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 106—7. 15/2. Berlin.) ETZOLD.

Domenico Lovisato, *Amphibole von Monti Plebi bei Terranova Pausania*. Der Monti Plebi ist in starker Verwitterung begriffen. Man findet dort die verschiedensten Amphibole, so z. B. Hornblende, Aktinolit u. Tremolit, Asbest, Steatit, Talk, Kaliglimmer, außerdem schöne Abscheidungen von Serpentin. Vf. beschreibt oben genannte Mineralien näher. Interessant war vor allem ein Mineral. Oberflächlich glänzend smaragdgrün, an tieferliegenden Stellen mit gelben und weißen Einsprengungen. Gepulvert sieht es weiß bis weißgrün aus. Es springt mit prismatischen Flächen, ist relativ zerbrechlich. Härte 5—6, D.²⁰ 2,913. Schmilzt in nicht leuchtender Flamme zu einem grünlichen Glase, Boraxperle und Phosphorsalzperle deuten auf Eisen. Durch HCl und H_2SO_4 wird es nur sehr schwer angegriffen. Die chemische Analyse ergab folgende Bestandteile in %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	CuO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
56,50	0,81	1,15	6,90	0,09	13,00	19,22	0,19	0,15	1,07	0,19	0,90

Die spektroskopische Unters. auf Li, Fe, Cr, Zn, Ti und P_2O_5 ergab negative Resultate. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 109—16. 21/1.) GRIMME.

Walter Knoche, *Bestimmung des Emanationsgehaltes im Meerwasser und der induzierten Aktivität der Luft zwischen der chilenischen Küste und der Osterinsel*. I. Der Emanationsgehalt betrug im Mittel 0,05 Macheeinheiten, die Extreme schwanken zwischen 0,00 und 0,20. Vf. vermutet, daß die Emanation im Meerwasser vom Meeresboden aus durch Konvektionsströmungen heraufgeführt wird. Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Emanationsgehalt der Luft über den Ozeanen dem Meerwasser entstammt, weil er hierfür zu hoch ist. (Physikal. Ztschr. 13. 112—15. 1/2. 1912. [6/11. 1911].) BYK.

A. Friedmann, *Neue chemische Analysen vom Wasser des Toten Meeres*. Zur Wasserentnahme bediente der Vf. sich einer eigens für diesen Zweck konstruierten Schöpfflasche. Untersucht wurde eine aus $\frac{1}{2}$ m Tiefe u. eine zweite aus 3 m Tiefe entnommene Probe. Die Lufttemp. betrug 34°, die Wassertemp. beider Proben 27°. Das W. war durchsichtig klar mit einem Stich ins Blaue, bitter-salzig, reagierte

gegen Lackmus alkalisch und schwärzte Bleiacetatpapier. Der Gang der Analyse war der allgemein übliche, die Ergebnisse zeigen, daß die Zus. des W. des Toten Meeres bis zur Wassertiefe von 3 m keine wesentlichen Unterschiede aufweist, u. daß es durch seinen Bromgehalt und durch die Menge II. Chloride charakterisiert ist, während Sulfate u. Kalium zurücktreten. (Chem.-Ztg. 36. 147. 6/2.) JUNG.

Analytische Chemie.

E. Wedekind, *Über die Verwendung von Magnesiastäbchen an Stelle von Platin-
drähten bei analytischen Arbeiten.* Magnesiastäbchen aus derselben M., wie sie für die Herst. der Träger von Glühstrümpfen dient, leisten dieselben Dienste wie Platindrähte und besitzen ein noch größeres Verwendungsgebiet (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 66. 622; C. 1909. II. 110) die verwendeten Stäbchen sind 1 mm dick und ca. 15 cm lang; das Stück kostet etwa 1—1½ Pfg. Geliefert werden sie von der vereinigten Magnesia-Co. und ERNST HILDEBRANDT, A.-G. in Berlin-Pankow. Für den praktischen Gebrauch steckt man das Stäbchen in einen Korkstopfen, welcher zu einem Probiergläschen paßt; letzteres dient als schützender Aufbewahrungsort. Technische Magnesiummasse färbt die Bunsenflamme nicht. Nach Ausführung einer Rk. bricht man das äußerste, mit der Substanz in Berührung gekommene Ende des Stäbchens ab; da noch Stücke von 1½ cm Länge brauchbar sind, so kann man mit einem Stäbchen ziemlich viele Rkk. ausführen. Mit Hilfe der Magnesiastäbchen lassen sich gut ausführen Flammenfärbungen, Perlen, Schmelzen (Chromat- und Manganatschmelze), Verdampfung flüchtiger Stoffe. Für Flammenfärbungen in der Vorlesung eignen sich etwas dickere Stäbchen mit schaufelartigem Ansatz, die auch Ersatz bieten für Platinlöffel, -ringe etc. zur Erzeugung von *Natriumflammen* für optische Arbeiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 382—84. 24/2. [19/1.] Straßburg. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Wilhelm Bersch, *Untersuchung der Moorböden.* Das von der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommene Referat enthält die maßgebenden Grundsätze für die Unters. von Moorböden. Die chemische Unters. erstreckt sich auf Asche, Unlösliches, P₂O₅, CaO, freie Humussäuren und den Nachweis pflanzenschädlicher Stoffe, als welche wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen in Betracht kommen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1932—42. Dezember [November*] 1911.) KEMPE.

Arnold Heczko, *Zur Schwefelbestimmung in Pyriten.* (II.; I. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 50. 748; C. 1911. II. 1884.) Für die quant. Ermittlung des „verbrennlichen“ S in Pyriten, Gasreinigungsmassen u. anderen zur techn. Gewinnung von SO₂ in Betracht kommenden S-haltigen Prodd. ist es vorteilhaft, dieselben nach DENNSTEDT zu verbrennen, u. zwar am besten in einem Quarzrohr. Die Best. der H₂SO₄ in der als Absorptionsmittel dienenden Soda geschieht nach der von RASCHIG angegebenen Modifikation der maßanalytischen Methode mittels Benzidins. Die zu einer Analyse notwendige Zeit beträgt nicht mehr als ¾ Stdn. Verss., auch den „durch SS. aufschließbaren“ S auf diese Weise zu bestimmen, scheiterten. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 1—14. 3/11. 1911. Lab. f. analyt. Chem. der K. K. Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

J. Slaus-Kantschieder, *Die Bewertung des Weinbergschwefels und der Kupfer-
sulfatschwefelgemenge.* Zur Best. der Feinheit des Weinbergschwefels, die für die Bewertung von größter Wichtigkeit ist, bedient man sich der empirischen CHANCELSchen Methode. Die CHANCELSche Röhre, „Sulfurimeter“ oder „Sulfini-

meter“ genannt, ist eine unten geschlossene, mit Glasstöpsel versehene Glasröhre von ca. 23 cm Länge, die eine hundertteilige Skala trägt. Die Röhre muß bis zum Teilstrich 100 bei 17,5° genau 25 ccm fassen. Die empfehlenswerteste Arbeitsmethode ist die von H. FRESENIUS u. P. BECK (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 21; C. 1903. I. 358) angegebene. Sublimierter S hat gewöhnlich einen Feinheitsgrad bis 50°, gemahlene Sorten (zolfo macinato) 60—80°. Bei geblasenem S (zolfo ventilato) erreicht die Feinheit 70—95°. Die Differenzierung eines Schwefelpulvers geschieht auf Grund des mkr. Aussehens oder der Löslichkeit in CS₂. Gemahlener S ist fast vollständig l., sublimierter S unlöslich.

Guter Weinbergschwefel soll nicht mehr als 0,3% mineral. Bestandteile enthalten. Die Best. der Asche wird zweckmäßig mit jener der organ. bituminösen Subst. verbunden. 10 g S werden auf dem Sandbad bei ca. 200° erhitzt. Der S darf nicht verbrennen, sondern muß langsam verdampfen. Der Rückstand (Asche + bituminöse Subst.) wird gewogen, dann wird der Tiegel geglüht. Der Rest ist Asche. — Der Wassergehalt der normalen Schwefelpulver ist stets sehr gering.

Zur gleichzeitigen Bekämpfung des Oidiumis u. der Peronospora wird vielfach ein Gemenge von Schwefelpulver u. fein gepulvertem Kupfervitriol („zolfo ramato“ oder „zolfo addizionato“) verwendet. Die Menge Kupfervitriol schwankt zwischen 1,5 u. 5%. Durch den Kupfervitriolzusatz wird der Feinheitsgrad des Gemisches verringert. — Zur Best. des zugesetzten Kupfervitriols werden 25 g in einer Porzellanschale mit 10 ccm konz. HCl sorgfältig verrieben, bis keine Klumpen mehr wahrzunehmen sind, dann werden 150 ccm kochendes W. hinzugegossen, aufgekocht, filtriert, der Rückstand in der Schale noch zweimal mit je 150 ccm mit HCl angesäuertem W. übergossen, dann filtriert, ausgewaschen u. in der Lsg. das Cu in üblicher Weise bestimmt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1378—83. Dezember [November] 1911. Verband d. landwirtschaftl. Versuchsstationen in Österreich. Spalato.)

BLOCH.

G. Starck und E. Thorin, *Die quantitative Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid*. Als Verbesserung der Methode schlagen die Vf. vor, die Fällung nicht in Ggw. eines unbekanntes Überschusses von Carbonationen, sondern in Ggw. einer genau bekannten Menge von Oxalationen vorzunehmen. Es füllt dann aus heißer, schwach essigsaurer Lsg. ein Gemisch von Calciumfluorid und einer genau zu berechnenden Menge Calciumoxalat aus, u. dieser Nd. ist eben so leicht filtrierbar wie reines Calciumoxalat, wenn nur die zugesetzte Oxalatmenge so bemessen wird, daß das Gew. des Calciumoxalats dem des Fluorids etwa gleich wird. Der Nd. wird getrocknet, gewogen und vom Totalgew. das Gew. des Oxalates in Abzug gebracht. Der Rest ist Calciumfluorid. Durch Verss. wurde zunächst festgestellt, daß sich Calcium als Oxalat exakt wägen läßt. Die Vf. geben eine Reihe von Analysen von reinem Fluornatrium an, die die Genauigkeit der beschriebenen Methode beweisen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 14—18. 3/11. 1911. Analyt. Lab. der Hochschule Stockholm.)

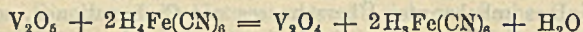
JUNG.

Rud. Trnka, *Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid* (vgl. FIECHTER, Ztschr. f. anal. Ch. 50. 629—32; C. 1911. II. 1061). Der Vf. weist darauf hin, daß die Reduktion mit metallischem Mg schon bekannt ist. (REGEL, Chem.-Ztg. 30. 684; C. 1906. II. 558 u. MITSCHERLICH, Landw. Jahrb. 36. 318; C. 1907. II. 841.) A. FIECHTER hat das Verf. zur Filtration des Kaliumplatinchlorids und das Wiederlösen desselben beigefügt. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 103. 19/12. [20/9.] 1911. Tabor.)

JUNG.

S. Zinberg, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers im Stahle*. Das Verf. beruht auf der Unveränderlichkeit des Cu in verd. H_2SO_4 bei Luftabschluß. Durch Behandeln des zu untersuchenden Eisens mit verd. H_2SO_4 in einer CO_2 -Atmosphäre wird das Fe vollständig gelöst, während das Cu zurückbleibt. 3–5 g werden in einen ungefähr $\frac{3}{4}$ Liter fassenden Kolben gebracht. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen mittlere Durchbohrung ein Scheidetrichter mit aufgesetztem Gebläse gesteckt ist, während die beiden andern zur Zuleitung der CO_2 u. deren Ableitung in einen Cylinder mit Wasser, das als Sperrflüssigkeit dient, bestimmt sind. Durch den App. wird etwa 10 Min. CO_2 geleitet. In den Scheidetrichter wird H_2SO_4 gegossen; man erzeugt mit dem Gebläse einen Überdruck, öffnet den Hahn des Scheidetrichters und bringt mit dem Gebläse etwa 200 ccm H_2SO_4 in den Kolben. Die Lsg. wird erwärmt, bis alles Fe gelöst ist. Das Cu bleibt als dunkle, graphitartige Masse zurück. Die Fl. läßt man unter Durchleiten von CO_2 erkalten. Das Cu wird abfiltriert u. als CuO bestimmt. Der Vf. hat stets genaue u. zuverlässige Resultate erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 19–20. 3/11. 1911. Putilow-Werke St. Petersburg.) JUNG.

Erich Müller und Otto Diefenthaler, *Maßanalytische Bestimmung der Vanadinsäure mit Ferrocyankalium*. Vanadinsäure oxydiert in saurer Lsg. Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure; darauf haben die Vff. eine maßanalytische Best. gegründet, bei der die gebildete Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch ermittelt wird. 20 ccm einer Lsg. von reinstem vanadinsaurem Ammonium wurden mit 60 ccm molarer Ferrocyankaliumlsg. versetzt, weiter 10 ccm molarer (10%iger) H_2SO_4 , 3 g KJ und 15 ccm Zinksulfatlsg. (100 ccm = 15 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$) zugegeben und nach dem Verdünnen mit W. auf etwa 200 ccm unter Beigabe einiger Tropfen Stärkelslg. mit etwa 0,05-n. Thiosulfatlsg. titriert. Mit der gleichen Lsg. von vanadinsaurem Ammonium wurden zum Vergleich Analysen nach der üblichen Methode mit SO_2 und Permanganat ausgeführt. Aus der annähernden Übereinstimmung beider Methoden muß man schließen, daß es sich bei Einw. der Vanadinsäure auf Ferrocyanwasserstoff um die Rk.:



handelt. Wenn man zur angesäuerten Lsg. des vanadinsauren Ammoniums die Ferrocyankaliumlsg. setzt, so entsteht eine Grünfärbung, die bald unter B. eines gelblichen Nd. verschwindet, während die Lsg. selbst braun wird. Durch Reduktion der Vanadinsäure wird blaues Vanadylsalz gebildet, das zunächst mit Ferrocyankalium die grüne Lsg. und dann mit dem Ferrocyanion den gelben Nd. gibt. Die schließliche Braunfärbung der Lsg. rührt von der entstandenen Ferricyanwasserstoffsäure her. Die Titration kann nicht in neutraler Lsg. vorgenommen werden, weil die Rk. beim Neutralisieren entgegengesetzt verläuft. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 21–23. 3/11. [Mai] 1911. Stuttgart.) JUNG.

W. Fresenius und L. Grünhut, *Studien über den Volumzustand alkoholischer Zuckerlösungen und über das Verfahren der indirekten Extraktbestimmung*. (Erster Teil.) Die Formel von TABARIÉ wird einer eingehenden Kritik unterzogen. Die Vff. kommen auf Grund eines großen Analysenmaterials, das in Tabellen niedergelegt ist, zu dem Schluß, daß der Formel von TABARIÉ für die indirekte Extraktbest. eine allgemeine Gültigkeit nicht zugesprochen werden kann, und zwar, weil sie ebenso wie alle Modifikationen der Formel voraussetzt, daß das spezifische Gewicht einer komplexen Lsg. eine additive Funktion der einzelnen gel. Bestand-

teile sei, d. h. daß das spezifische Volumen der Bestandteile in den reinen wss Lsgg., an denen die spezifischen Gewichte ermittelt werden, das gleiche ist wie in der komplexen Lsg. Die Formel ist zur indirekten Best. des Alkohols, bezw. des Extraktes bei Prodd. von hohem Alkohol- oder Zuckergehalt unzulässig. Sie ergibt bei solchen für den Extraktgehalt bis um mehrere Gramme in 100 cem zu niedrige, bezw. für den Alkoholgehalt zu hohe Werte.

Bei trockenen Weinen, Süd- und Süßweinen kommt diese Fehlerquelle nicht praktisch in Betracht, für diese ist die Formel anwendbar; dagegen ist sie unzulässig bei der Analyse von Likören, Punschessenzen, hochkonz. griechischen Sekten und alkoholhaltigen Fruchtsirupen. Bei letzteren Prodd. muß man daher die Best. des Extraktes nicht auf einen berechneten Wert des spezifischen Gewichts der entgeisteten Fl. gründen, sondern muß dieses spezifische Gewicht wirklich bestimmen. Bei rohrzuckerhaltigen Erzeugnissen werden auch bei diesem Verf. richtige Ergebnisse nur dann erhalten, wenn sie neutral reagieren. Bei saurer Rk. stellt sich infolge Inversion eine neue Fehlerquelle ein. Zu ihrer Vermeidung sind saure, rohrzuckerhaltige Prodd. nach einer der folgenden Methoden zu behandeln. Die Fl. wird mit Natronlauge genau austitriert, alsdann entgeistet und auf das ursprüngliche Volumen zurückgebracht. Man bestimmt das spezifische Gewicht, zieht von diesem das Prod. aus den pro 100 cem verbrauchten cem NaOH mit 0,00035 ab. Der dieser Differenz entsprechende Extraktgehalt wird aus einer Tafel entnommen oder nach FARNSTEINERS Additionsmethode berechnet. Gleich gute Ergebnisse zeigt das Verf. von E. GÜNZEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 209; C. 1909. II. 1011). Die 3. Methode besteht darin, daß die Lsg. entgeistet wird ohne vorherige Neutralisation. Sie wird dann auf das Anfangsvolumen zurückgebracht, und man bestimmt dann das spezifische Gewicht und den Invertzuckergehalt. Die Zunahme des letzteren gegenüber dem ursprünglich schon vorhanden gewesenem ist durch 20 zu dividieren. Damit erhält man den durch Rohrzuckerinversion bedingten Extraktzuwachs. Dieser Wert ist vom Extraktwert abzuziehen, der dem spezifischen Gewicht der entgeisteten Lsg. entspricht.

(Zweiter Teil.) Volumveränderungen, wie sie zu der besprochenen Fehlerquelle führen, treten nicht nur in Lsgg. von A. und Zucker auf, sondern auch, wenn andere Stoffe nebeneinander im selben Lösungsmittel gel. sind und die Konzentration eines oder mehrerer derselben gewisse Grenzen überschreitet. Aus diesem Grunde ist die Anwendbarkeit von FARNSTEINERS Additionsmethode zur Extraktbest., die eine verallgemeinerte Formel von TABARIÉ ist, bei Lsgg. von höherer Gesamtkonzentration unzulässig. Die Rohrzuckertafel liefert auch bei der Ermittlung des Extraktgehaltes von invertzuckerhaltigen Lsgg. aus dem spezifischen Gewicht der entgeisteten Fl. ebenso für Äpfelsäurelsgg. ausreichend richtige Resultate. Dagegen bedingt die Ggw. von Weinsäure oder Citronensäure, von Alkalitrat, -malat, -citrat, -lactat und -dihydrophosphat, daß die Rohrzuckertafel zu hohe Werte anzeigt, dagegen werden für Glycerin-, Milchsäure- u. Bernsteinsäurelsgg. wesentlich zu niedrige Werte gefunden. Danach sind mittels der Rohrzuckertafel bei Extraktbest. für Most zu hohe Werte zu erwarten. Da die Tafel von HALENKE und MÖSLINGER noch höhere Werte liefert, so sind diese mit großer Wahrscheinlichkeit zu hoch. Die Vf. empfehlen, die Benutzung dieser Tafel in Zukunft bei *Mostanalysen* und ebenso bei der Extraktbest. in Süd- und Süßweinen aufzugeben und statt ihrer die Rohrzuckertafel von WINDISCH zu gebrauchen. Zu beachten ist aber, daß bei einem allgemeinen Übergang auf die Rohrzuckertafel die Normen der *Beurteilung von Süd- und Süßweinen*, die sich seither auf die mittels der Tafel von HALENKE und MÖSLINGER ermittelten Werte für Extrakt und zuckerfreies Extrakt gründen, sinngemäße Abänderung erfahren müssen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 23—52. 3/11. 104—23. 19/12. 1911. Chem. Lab. FRESSENIUS, Wiesbaden.) JUNG.

W. Fresenius und L. Grünhut, *Tafel der spezifischen Gewichte von Alkohol-Wassermischungen bei 17,5°*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Tafel ist durch Interpolation aus den von D. MENDELEJEFF (POGGENDORFFS Annalen der Physik u. Chemie 138. 277) angegebenen Werten für 15 und 20° berechnet worden:

Spez. Gewicht D. 17,5 ₄	Gew.-% Alkohol	Maß-% Alkohol	g Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht D. 17,5 ₄	Gew.-% Alkohol	Maß-% Alkohol	g Alkohol in 100 ccm
0,998 75	0	0	0	0,911 19	52,12	60,00	47,49
0,989 93	5,00	6,25	4,95	0,904 77	55,00	62,87	49,76
0,985 44	8,03	10,00	7,92	0,893 33	60,00	67,71	53,60
0,982 55	10,00	12,41	9,83	0,887 65	62,41	70,00	55,41
0,976 05	15,00	18,50	14,64	0,881 69	65,00	72,40	57,31
0,974 48	16,25	20,00	15,83	0,869 90	70,00	76,93	60,89
0,969 79	20,00	24,50	19,40	0,861 46	73,50	80,00	63,33
0,963 62	24,64	30,00	23,75	0,857 93	75,00	81,29	64,35
0,963 15	25,00	30,42	24,08	0,845 79	80,00	85,48	67,66
0,955 53	30,00	36,21	28,67	0,833 29	85,00	89,48	70,33
0,949 70	33,34	40,00	31,66	0,831 50	65,69	90,00	71,24
0,946 81	35,00	41,86	33,14	0,820 24	90,00	93,26	73,82
0,937 06	40,00	47,35	37,48	0,806 48	95,00	96,79	76,62
0,931 98	42,47	50,00	39,58	0,803 66	95,94	97,40	77,10
0,926 84	45,00	52,69	41,71	0,791 56	100,00	100,00	79,16
0,915 98	50,00	57,86	45,80				

(Ztschr. f. anal. Ch. 51. 123—24. 19/12. 1911.)

JUNG.

G. Heuser und G. Ranft, *Zur Bestimmung der Reichert-Meißschen Zahl*. Vf. können die Ergebnisse von KREIS (Chem.-Ztg. 35. 1053; C. 1911. II. 1488) bestätigen (vgl. SIEGFELD, S. 286). Wurde gleichzeitig die POLENSKEsche Zahl bestimmt, so wurden nur bei Butter-, Margarine- und Schweinefett durchschnittlich befriedigende Werte erzielt, während bei Cocosfetten zumeist erhebliche Unterschiede (die Zahl war meist niedriger als die nach dem bisherigen Verf. ermittelten) auftreten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 16—17. 1/1. 1912. [24/11. 1911.] Oberhausen. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

C. J. Reichardt, *Zum Methylalkoholnachweis mittels Oxalsäure und Alizarin*. Vf. hat den Chemismus des früher beschriebenen Nachweises von Methylalkohol mittels Oxalsäure und Alizarin (vgl. S. 606) näher studiert und kommt auf Grund seiner Unters., betreffs derer auf das Original verwiesen wird, zu dem Schlusse: Läßt man Oxalsäure im Überschuß bei Ggw. von alkal. Alizarinlg. auf hochprozentigen Methylalkohol oder diesen enthaltende Präparate einwirken, so bilden sich unter auffallender Wärmeentw. sowohl zusammengesetzte Methylester, als auch saure Oxalate und methylhaltige Alizarinverb. von gelber Farbe. Letztere sind zum Teil an die sauren Oxalate gebunden. Durch Oxydation an der Luft gehen sie wieder in rote Alizarinverb. über. (Pharmaz. Ztg. 57. 134—35. 17/2.) GRIMME.

Franz Hofwimmer, *Ein Beitrag zur Beurteilung des Dynamitglycerins*. Die am häufigsten angewandte Bichromatmethode nach HEHNER liefert zwar bei der Unters. des Rohglycerins sehr exakte Resultate, ist aber für die Qualifikation des Dynamitglycerins ungeeignet, da sie nur dann einwandfreie Resultate gibt, wenn das zu untersuchende Glycerin frei von Polyglycerinen ist; diese bilden sich bei der Dest. des Glycerins infolge lokaler Überhitzungen u. können die Sprengöl-ausbeute sehr nachteilig beeinflussen. Die Acetinmethode ist aus demselben

Grunde zu verwerfen, da die Polyglycerine bei dem mehrstdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid zu Glycerin hydratisiert u. als solches verestert werden. Ermittlung des im Glycerin enthaltenen W. durch Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum ist sehr zeitraubend und auch nicht annähernd genau, da Glycerin infolge seines energischen Wasseranziehungsvermögens W. zurückhält.

Die einzig richtige und verlässliche Bewertung des Dynamitglycerins wird nur durch Nitrieren und Ermittlung der erhaltenen Sprengölausebeute erzielt. Vf. hat zur raschen, exakten und gefahrlosen Probenitrierung einen *Apparat* (Abbildung im Original) konstruiert, der es gestattet, sowohl die Glycerinmenge auf der analytischen Wage zu wägen als auch das entstandene Nitroglycerin in einer in $\frac{1}{20}$ cem geteilten Präzisionsmeßröhre zu messen. Die Meßröhre ist unten mit einem Hahn versehen und erweitert sich oben zu einem sehr dünnwandigen, in einem Kühler eingeschlossenen Nitriergefäß; während man das Glycerin aus einer Pipette möglichst langsam in die Nitriersäure eintropfen läßt, leitet man zwecks energischer Rührung von unten einen durch konz. H_2SO_4 getrockneten Luftstrom durch den App. Zum Vergleich nitriert man unter denselben Bedingungen 100 $\frac{0}{10}$ ig. Glycerin. Man verwendet für 10 g Glycerin 60 g Nitriersäure (45% HNO_3 + 55% H_2SO_4) und liest das Nitroglycerinvolumen bei 15–16° ab. Der App. gestattet die Durchführung einer exakten Best. in 1 Stde. Zu beziehen von EPHRAIM GREINER, Stützerbach. (Chem.-Ztg. 36. 41–44. 11/1. Wien.) HÖHN.

L. Th. Reicher und F. C. M. Jansen, *Refraktometrische Bestimmung der Stärke von Formaldehydlösungen*. Die Unters. von Formaldehydlsgg. mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer ergibt, daß die Refraktometerzahl eine lineare Funktion der Konzentration der Lsg. ist. Vermindert man die mittels des Eintauchrefraktometers erhaltene Zahl um 15,5 und dividiert die resultierende Zahl durch 3,17, so erhält man den Prozentgehalt der untersuchten Lsg. an Formaldehyd. (Chemisch Weekblad 9. 104–9. 10/2. Amsterdam.) HENLE.

L. Calvet, *Untersuchungen von Zucker und Zuckermischungen im Zentrallaboratorium des Finanzministeriums*. Bezugnehmend auf die Arbeit von RENÉ VALLIER unter obigem Titel (vgl. S. 164) macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Gewährsleute VALLIERS niemals Chemiker am Zentrallaboratorium des Finanzministeriums waren, sondern nur kurze Zeit dort sich aufgehalten haben, wodurch sich auch die vielen Unstimmigkeiten der Arbeit erklären. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 356. 19/11. 1911. Paris. Lab. des Finanzministeriums.) GRIMME.

F. Strohmayer, *Untersuchung von Rohrzucker, Melassen, Zuckerrüben und Knochenkohle*. Das von der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommene Referat enthält hauptsächlich die von der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. festgesetzten Vorschriften. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Öster. 14. 1349–72. Dezember [November*] 1911.) KEMPE.

Robert Chapelle, *Warum sind alle analytischen Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe falsch? Die Folgerungen, die sich daraus ergeben*. Vf. hat festgestellt, 1. daß ein Teil des in der Rübe enthaltenen Zuckers in einer Verb. vorkommt, die erst bei 100° zerlegt wird, 2. daß Bleiessig sich in der Kälte mit Rohrzucker zu einem unl. Bleisaccharat nur in Ggw. der unter 1. erwähnten Verb., die hierbei als Katalysator dient, verbindet; das Pb-Saccharat wird bei 80–85° vollständig zerlegt. Beide Verbb. bilden sich, wenn sie einmal zerstört sind, nicht wieder. Aus diesen Tatsachen folgt, daß die k. wss. Digestion völlig falsch ist,

ebenso die h. wss. und die h. alkoh. Digestion, von denen erstere bei 90—95°, letztere bei 80° ausgeführt wird. Richtige Werte kann allein die h. wss. Digestion, bei 100° ausgeführt, geben, da nur hierdurch die unter 1. erwähnte Verb. zers. wird. Die anderen Digestionsarten sind zu verlassen. Das Mehr an Zucker, das nach STEFFEN und anderen mittels des STEFFENSCHEN Verf. gegenüber der Analyse gefunden wird, erklärt sich leicht dadurch, daß bei jenem die unter 1. erwähnte Verb. völlig zerlegt wird, während dies bei dieser nicht geschieht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 452—62. Januar.) RÜHLE.

H. Lührig, *Zur Frage der Bestimmung der Trockensubstanz der Milch*. Gegenüber SPLITTGERBER (S. 377) verweist Vf. nochmals (vgl. Vf., Hildesheimer Molkereizeitung 1900. Nr. 50 u. 51) darauf, daß die „Vereinbarungen“ mit Recht keine bestimmte Zeit des Trocknens, sondern Trocknen bis zur Gewichtskonstanz vorschreiben. Werden 2 $\frac{1}{2}$ —3 g Milch auf dem Wasserbade eingedampft, im Wassertrockenschranke 3—4 Stdn. getrocknet und gewogen, so erhält man miteinander übereinstimmende Werte, die den wahren Wert für den Trockensubstanzgehalt angeben; durch nochmalige Wägung nach weiterem $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Trocknen ist festzustellen, ob Gewichtskonstanz eingetreten ist, was meist der Fall ist. Vergleicht man diese so erhaltenen Werte mit den berechneten, so ergeben sich mitunter doch recht erhebliche Unterschiede. Hieran wollte Vf. erinnern, ohne zu erörtern, welchem Werte der Vorzug zu geben ist (vgl. auch SEGIN, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 115; C. 1906. I. 1190). (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 23. 14—16. 1/1. 1912. [30/11. 1911.] Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. C. D. Rivett, *Wasserbestimmung in Butter*. Die Methode beruht auf der Best. des Acetylen, welches bei der Einw. von wasserhaltiger Butter auf Calciumcarbid sich entwickelt. Der zur Best. dienende App. (Fig. 23) wird in *B* mit Calciumcarbid in *C* mit Glaswolle, die ebenfalls mit Calciumcarbid bestreut ist, gefüllt und gewogen. Dann wird *A* mit etwa 10 g Butter gefüllt und der App. wieder gewogen. Nachdem etwa die Hälfte des Calciumcarbids in die Butter geschüttet worden ist, wird die Butter Grad für Grad auf 60—120° erhitzt. Hierbei wird ein getrockneter Gasstrom durch den App. geleitet, um alles Acetylen aus der Butter auszutreiben. Das Acetylen wird in einem mit Schwefelsäure und Bimsstein gefüllten an *f* angeschlossenen U-Rohr aufgefangen. Nach dem Abkühlen wird der App. wieder gewogen.

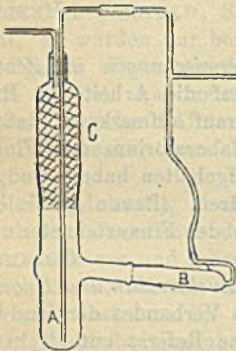


Fig. 23.

Die mit der Methode erzielten Resultate weichen von der üblichen Erhitzungsmethode um 0,2—0,3% ab. Diese kleinen Differenzen sind dem Verlust an anderen flüchtigen Substanzen bei der Erhitzungsmethode zuzuschreiben. (Chem. News 104. 261—63. 1/12. 1911. University of Melbourne.) JUNG.

A. Föger, *Untersuchung der Weinrückstände*. Das von der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommene Referat behandelt die Analyse der Weintrester, wobei zur Best. der Gesamtweinsäure das Verf. von EHRMANN und LOVAT benutzt wird, und die Analyse der Weinhefe, des Rohweinsteins und des weinsäuren Kalkes. Hier geschieht die Best. der Weinsäure nach dem von GOLDENBERG (Ztschr. f. anal. Ch.

37. 382; C. 98. II. 394) angegebenen Verf. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1373—77. Dezember [November*] 1911.) KEMPE.

Ivar Bang, *Zur Bestimmung des Harnzuckers*. Zur Entfärbung des Harnes setzt Vf. einen Teelöffel Blutkohle (MERCK) zu 18 ccm Harn + 2 ccm A. von 95 bis 97%, schüttelt durch und filtriert gleich. Durchschnittlich werden 50% der reduzierenden Stoffe hierdurch entfernt. Mehr als 0,5% Zucker darf der Harn nicht enthalten, sonst muß er vorerst verdünnt werden. (Biochem. Ztschr. 38. 168. 6/1. 1912. [6/12. 1911.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Tswett, *Über den makro- und mikrochemischen Nachweis des Carotins*. Als Carotin darf ein Farbstoff nur dann bezeichnet werden, wenn er in allen Merkmalen mit dem bekannten KW. der Möhre übereinstimmt. Die ähnlichen, in dieselbe biologische Gruppe gehörenden Pflanzenfarbstoffe, welche mit Carotin aber nicht chemisch identisch sind, faßt Vf. als Carotinoide zusammen. — Der Gang einer zum makrochemischen Nachweis des Carotins strebenden Farbstoffanalyse gestaltet sich nach den Angaben des Vf. folgendermaßen: Darst. einer alkoh. oder petrolätherischen Lsg. des Farbstoffes. Prüfung auf elektive Löslichkeit im zweiphasigen System 80%ig. A. und PAe. Ist ein Teil des Farbstoffes in PAe. elektiv l., so ist es möglicherweise Carotin; man prüft die vom A. befreite petrolätherische Lsg. auf Absorptionsfähigkeit durch CaCO_3 . Bleibt die Lsg. in Ggw. eines Überschusses des Absorbens gefärbt, so prüft man ihr Spektrum. Die Lage der beiden stärksten Absorptionsbänder des Carotins wird von verschiedenen Vf. etwas verschieden angegeben. Vf. fand 492—475 $\mu\mu$ und 460—445 $\mu\mu$ und zwar für Carotin aus Blättern. — An verschiedenen Objekten prüfte Vf. die für den mikrochemischen Nachweis des Carotins angegebenen Methoden. Es ergab sich, daß die Kalimethode MOLISCHS (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 14. 18) und die Resorcinmethode des Vf. (Botan. Centralblatt 81. 83) keine spezifischen Reaktionen auf Carotin darstellen. Letztgenannte Methode beruht darauf, daß das chlorophyllhaltige Gewebe mit konzentrierter Resorcinlg., welche plasmatische Protein- und Lipide verflüssigt, bzw. auflöst, behandelt wird. Setzt man ca. 1% K_2HPO_4 hinzu, so fließen die Lipide zu grünen Kugeln zusammen, u. es schießen dann hier und da gelbe Krystallbüschel hervor, welche auch rote Krystalle enthalten. Die Krystallgebilde bestehen aus Xanthophyllen und Carotin. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 630—36. 28/12. [24/11.] 1911. Warschau. Botan. Inst. des Polytechnikums.) KEMPE.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Hydrastinin)*. Vf. wendete zu den Rkk. das Hydrastinum hydrochloricum purissimum crystallisatum, FREUND-MERCK, Deutsches Arznei-B. V an. Es wird das Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, schwefelsaures Cu, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, arsenige S. bzw. Arsensäure, Kaliumdichromat, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Titansäure, wolframsaure Alkalien, jodsäures Na, Ferri- und Ferrocyanalkalium, nitroprussidwasserstoffsäures Na etc. beschrieben. — Als ganz besonderes Erkennungszeichen des Hydrastinins hebt Vf. seine außerordentlich große Neigung, Fällungsrkk. mit Farbencharakter zu liefern, hervor; das Alkaloid kann an diesem Universalcharakter von allen Hauptalkaloiden sicher unterschieden werden. — Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 52. 1253—60.) BUSCH.

Frank Tutin, *Die vorgeschlagene Mikrosublimationsmethode für den Nachweis von Äsculin und die Identifizierung von Gelsemium*. Bezugnehmend auf die Arbeit von O. TUNMANN über diese Arbeit (vgl. C. 1911. II. 1384) macht Vf. darauf

aufmerksam, daß der fluoreszierende Bestandteil von Gelsemium *Scopoletin* (Äsculetin-5-methylester) und nicht Äsculin ist. Als Beweis dient folgender Vers.: Je eine kleine Probe von Äsculin, Äsculetin, Scopoletin und fein gepulverter Gelsemiumwurzel wurden nach TUNMANN der Mikrosublimation unterworfen. Bei 140° beginnt Scopoletin zu sublimieren, bei 170° ist alles sublimiert. Gelsemium lieferte bei gleicher Temp. ein geringes Sublimat. Äsculin ergab bei 170° ein nicht krystallisierendes Sublimat, Äsculetin blieb unverändert. Beim Steigern der Temp. auf 210° entstand aus Gelsemium ein neues teerartiges Sublimat, während Äsculetin in hellgelben Krystallen sublimierte. Bei noch höherer Temp. zersetzte sich das Äsculin unter B. eines Sublimats von Äsculetin, identifiziert durch den F. 264°. — Der Nachweis von Scopoletin in Gelsemium gelingt sehr leicht, wenn man die Substanz mit Chlf. auskocht und das Filtrat mit W. + wenig NH₃ schüttelt. Blaue Fluoreszenz zeigt Scopoletin an. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 157. 10/2. London E. C. Chem. Lab. von WELLCOME Co.) GRIMME.

Alide Grutterink, *Beiträge zur mikrochemischen Untersuchung einiger Alkaloide*. Da anzunehmen war, daß nicht nur die in der analytischen Chemie gebräuchlichen SS. (HNO₃, H₂SO₄, HCl usw.), sondern auch die weniger bekannten SS. mit Alkaloiden charakteristische und zur mikrochemischen Diagnose geeignete Salze liefern würden, so wurden 1%ig. Lsgg. zahlreicher Alkaloide hergestellt, und es wurde ausprobiert, welche SS. in diesen Lsgg. krystallinische Reaktionsprodd. hervorbrachten; wenn das Reaktionsprod. sofort oder in kurzer Zeit krystallisierte, so wurde untersucht, ob die Rk. als eine mikrochemische zu verwerten war. Die untersuchten Alkaloide sind: Akonitin, Alypin, Apomorphin, Atropin, Berberin, Brucin, Cevadin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonamin, Cocain, Columbamin, Coniin, Dionin, Duboisin, Heroin, Homatropin, Hydrastin, Hydrastinin, Hydrochinin, Hyosein, Hyoseyamin, Jateorrhizin, Kaffein, Kodein, Kotarnin, Morphin, Narcein, Narkotin, Nicotin, Novokain, Palmatin, Papaverin, Pelletierin, Physostigmin, Pilocarpin, Scopolamin, Spartein, Strychnin, Thebain, Theobromin, Tropacocain, Veratrin; die verwandten SS. sind insbesondere: Benzoe-, o- und p-Chlorbenzoe-, o-, m- und p-Brombenzoe-, Jodbenzoe-, o-, m- und p-Nitrobenzoe-, m-Dinitrobenzoe-, Trinitrobenzoe-, o-Oxybenzoe-, 2,5-Dioxybenzoe-, Trioxybenzoe-, m- und p-Toluy-, Propylbenzoe-, Trimethylbenzoe-, α - und β -Phenylmilch-, Hydrozint-, Phenylbrenztrauben-, Zimt-, Anis-, o- und p-Bromzimt-, o- und p-Nitrozimt-, Dinitrozimt-, Dinitroessig-, Sulfosalicyl-, o-Kresotin-, Opian-, Mekon-, Mellith-, i- und d-Mandel-, Diphen-, Mesitylen-, ψ -Cumylglyoxyl-, Mesitylenglykol-, Guajakolcarbon-, Diketocarbon-, β -Naphthalinsulfo-, α - und β -Anthrachinondisulfo-, o- und p-Nitrophenylpropiol-, Sorbin-, Äpfel-, Brenztrauben-, Fumar-, Citracon-, Tricarballyl-, Akonit-, Schleim-, Dinitrowein- und Übermangansäure. Als geeignet für den mikrochemischen Nachweis haben sich erwiesen: die Salze des *Strychnins* mit m- und p-Nitrobenzoe-, mit Di- und Trinitrobenzoe-, mit β -Naphthalinsulfo- und mit p-Nitrophenylpropioisäure; des *Brucins* mit Di- und Trinitrobenzoesäure und mit Opiansäure; des *Hydrastins* mit Dinitrobenzoe- und mit p-Nitrophenylpropioisäure; des *Hydrastinins* mit p-Nitrophenylpropiol- und mit Übermangansäure; des *Kotarnins* mit Übermangansäure; des *Cocains* mit β -Naphthalinsulfosäure; des *Tropacocains* mit p-Nitrobenzoe-, mit Trinitrobenzoe-, mit p-Nitrophenylpropiol- und mit Übermangansäure; des *Novokains* mit Di- und Trinitrobenzoesäure; des *Chinidins* mit Trioxybenzoe-, Mekon-, Mellithsäure; des *Cinchonins* mit 2,5-Dioxybenzoesäure; des *Cinchonidins* mit Mellith- und mit p-Nitrophenylpropioisäure. (Chemisch Weekblad 9. 124—63. 17/2.; Ztschr. f. anal. Ch. 51. 175—234. Febr. Rotterdam Krankenhaus.) HENLE.

Wilhelm Bersch, *Untersuchung von Torfstreu und Torfmull*. Das von der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommene Referat enthält die für den genannten Zweck in Betracht kommenden Gesichtspunkte. Zur Bewertung einer Torfstreu ist die Ermittlung des Wassergehaltes und des Aufsaugungsvermögens für Fll. event. auch des Aschengehaltes nötig. Für den Düngewert sind neben der Asche auch N, K₂O und P₂O₅ zu bestimmen. (*Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr.* 14. 1343—48. Dezember [November*] 1911.)

KEMPE.

Wilhelm Bersch, *Untersuchung der Brennstoffe*. Das von der ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftl. Versuchsstationen in Österreich angenommene Referat behandelt hauptsächlich die Unters. von Brenntorf, Braun- und Steinkohlen. Für den Heizwert sollen in Streitfällen nur die durch Verbrennen der Substanz in einem Bombencalorimeter in einer Atmosphäre von 0 unter Druck erhaltenen Zahlen maßgebend sein. (*Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr.* 14. 1325—31. Dezember [November*] 1911.)

KEMPE.

Technische Chemie.

Otto Wendel, *Untersuchungen des Magdeburger Elb- und Leitungswassers von 1904—1911*. Die Unterss. sollten Aufklärung verschaffen über die Wasserverhältnisse der Elbe im Zusammenhang mit Bestrebungen, für die Stadt Magdeburg einwandfreies Trinkwasser in ausreichender Menge zu beschaffen. Die untersuchten Proben waren Elbwasser vom linken und rechten Ufer, ferner von Tochheim, kurz oberhalb des Einflusses der Saale in die Elbe, und ferner Leitungswasser. Die Unterss. erstreckten sich über 2 Zeiträume, und zwar vom 16/3. 1904 bis 13/4. 1905 und vom 20/4. 1905 bis 25/9. 1911. Durch die Unterss. des ersten Zeitraumes sollten hauptsächlich die bereits bekannten ungünstigen Beeinflussungen der Elbe durch die Saale am linken wie am rechten Magdeburgischen Elbufer bei den verschiedenen Wasserständen und der mit der Jahreszeit wechselnden Art der Verunreinigungen einer dauernden Beobachtung unterzogen u. ein Vergleich mit noch nicht von der Saale berührtem Elbwasser (bei Tochheim) gegeben werden. Die Ergebnisse der Unterss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, sind, daß bei hohem wie mittlerem Wasserstande bis herab zu etwa $+0,6$ m am Magdeburgischen Pegel das rechtsseitige Elbwasser durchschnittlich bei weitem weniger als die Hälfte an festen Stoffen als das linksseitige W. enthält, bei niedrigeren Ständen von etwa $+0,2$ bis $-0,07$ m etwa die Hälfte, bzgl. Zweidrittel. Der O-Verbrauch (Oxydierbarkeit) ist am linken und rechten Ufer und bei Tochheim von großer Gleichmäßigkeit, im allgemeinen ist er reichlich hoch. Bei hohen und mittleren Wasserständen führen beide Elbseiten in anorganischer Hinsicht sehr gutes, bzgl. brauchbares Trinkwasser, bei niedrigen Wasserständen ist das linksseitige W. nicht mehr empfehlenswert, während das rechtsseitige noch brauchbar ist. Das W. bei Tochheim enthält einen außerordentlich geringen Gehalt an festen Stoffen.

Während des zweiten Zeitraumes wurde Leitungswasser untersucht, in einigen Fällen auch bei Tochheim entnommenes W. Im Jahre 1909 wurde die Verlegung der Schöpfstelle zur Entnahme des dem städtischen Wasserwerke zuzuführenden Rohwassers von der linken nach der rechten Elbseite durchgeführt. Die aus den Unterss. berechneten Durchschnittszahlen, auf gleiche Wasserstände bezogen, vor und nach der Verlegung der Schöpfstelle, zeigen, wie zu erwarten,

einen bedeutenden Rückgang des NaCl-Gehaltes u. gleichbleibende Oxydierbarkeit; z. B. betrug (1 Tl. in 100 000 Tln.) bei:

Vor Verlegung:

	Wasserstand	Gesamtrückstand	NaCl	Oxydierbarkeit
0 bis	+0,5 m	140,32	96,10	1,09
1 "	1,5 "	80,14	48,76	0,65
2 "	2,5 "	51,27	28,08	0,53
	über 3 "	37,77	17,87	0,48

Nach Verlegung:

0 bis	+0,5 m	76,28	48,32	0,93
1 "	1,5 "	33,44	15,88	0,60
2 "	2,5 "	28,03	11,50	0,57
	über 3 "	25,58	9,95	0,44

Würde die Schöpfstelle nach Tochheim verlegt werden, so würde man, wie in Bestätigung der früheren Unters. aus 1905 erneut festgestellt werden konnte, dort ein in anorganischer Hinsicht dauernd sich gleichbleibendes u. vorzügliches W. zur Verfügung haben, das sich allerdings in bezug auf die organischen Verunreinigungen nicht von dem Elbwasser des linken und rechten Ufers bei Magdeburg unterscheidet. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 2—12. 15/1. 21—29. 30/1. Magdeburg. Chem. Lab. Dr. HUGO SCHULZ.) RÜHLE.

Felix Thomas, *Siloxyd*, ein höherwertiger Ersatz des Quarzglas. Die Unvollkommenheiten des Quarzglas sind in gewissem Grade behoben worden durch Erschmelzung von hochsauren Gläsern aus Gemengen von reiner Kieselsäure mit Zirkonoxyd, Titanoxyd usw. Der Vf. unterzog auf Anregung von W. BORCHERS diese Zirkonoxyd-Kieselsäure- und Titanoxyd-Kieselsäure-Gläser, welche von dem Patentinhaber FRANZ WOLF-BURKHARDT, Seebach-Zürich, durch die Zirkonglasgesellschaft, Frankfurt a. M. geliefert wurden, auf ihre für die Technik und Wissenschaft wichtigsten Eigenschaften. Für diese hergestellten Gläser wählt der Vf. den Sammelnamen *Siloxyd*, worunter eine Lsg. von schwer schmelzbaren Oxyden oder deren Silicaten in überschüssiger Kieselsäure verstanden wird.

I. Zirkonoxyd-Kieselsäure (Z-Siloxyd, Zirkonglas). Das äußere Aussehen der Zirkonglasröhren ist nicht so bestechend wie das der dünnen englischen Vitreosilröhren (Quarzglas), aber das ist der einzige Punkt, in dem das Zirkonglas dem Vitreosil nachsteht. Die Zirkonglasgeräte haben stumpfen Glanz und bei höheren Zirkongehalten schwach gelbliche Farbe; sie erscheinen dichter und fester als die gewöhnlichen Quarzglasgeräte. — Durch Zusatz von 1% ZrO_2 zu reinem Quarzglas wird eine ganz wesentliche Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Biegung erreicht. Der Grund für die geringe Festigkeit des seidig glänzenden Quarzglas liegt darin, daß dieses nicht spannungsfrei ist (vgl. auch BLAKE, die Glasindustrie 22. Nr. 43—45). — In bezug auf Entglasung ist das thermisch beste Material das mit 0,5% ZrO_2 , an zweiter Stelle das mit 1,0%; letzteres Material ist aber das mechanisch widerstandsfähigste, so daß empfohlen wird, für mechanische Beanspruchungen ZS (Zirkonglas) 1,0, für thermische aber ZS 0,5 zu wählen, bzw. eine Zwischenstufe mit etwa 0,75% für beide Zwecke herzustellen. Die Stärke der Entglasung wurde so bestimmt, daß in einem elektrisch geheizten (meist Kohlenrohr-Ofen) die Proberöhren 1—2 Stunden bei der die Entglasung am meisten beschleunigenden Temp. und in der für das Material ungünstigsten Atmosphäre (CO) erhitzt, dann herausgenommen und nach Abkühlung an der Luft (bzw. Abschrecken) die entglasten Schichten direkt gemessen

worden. — Auch im Verhalten gegen Alkalien (Soda- und Pottaschelsg; Kali- u. Natronlauge) u. basische Metalloxyde (Magnesia) ist das Zirkonglas dem reinen Quarzglas überlegen. — Der Erweichungspunkt des reinen *Quarzglases* wurde bei schneller Erhitzung zu 1734° gefunden, der des *Zirkonglases* zu 1750°; bei langsamer Erhitzung beginnt die Deformation der Quarzglasröhren bei etwa 1700°. Das Zirkonglas deformiert sich wegen seiner großen Viscosität bedeutend langsamer als Quarzglas. Vor der Knallgasflamme läßt es sich trotzdem sehr gut verarbeiten und zeigt keine Aufblähungserscheinungen, so daß sich zwei Rohre ohne Wulstbildung leicht verschweißen und verblasen lassen. Beim Schneiden auf Korundscheiben kann man mit ihm rauher umgehen, als mit Quarzglas, ohne ein Zerschneiden oder Ausspringen größerer Stücke befürchten zu müssen.

II. *Titanoxyd-Kieselsäure (T-Siloxyd, Titanglas)*. Hat je nach dem Titangehalt eine schwach bläuliche bis dunkelblaue Farbe; bei geringen Titangehalten büßt das Glas in dünneren Schichten fast nichts von seiner Lichtdurchlässigkeit gegenüber Quarzglas ein, bei höheren Titangehalten wird es bedeutend undurchlässiger. In bezug auf Festigkeit erscheinen sämtliche Gläser von 0,1 bis zu 2,0% brauchbar. — TS-Material ist noch temperaturbeständiger als Zirkonglas; das bei Quarzglas so lästige Krystallisationsbestreben bei längerdauernder hoher Erhitzung ist hier bedeutend reduziert. Das Titanglas ist also dem Quarzglas mechanisch und thermisch überlegen. (Chem.-Ztg. 36. 25—27. 9/1. Inst. f. Metallurgie u. Elektrometallurgie. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

O. Fürnrohr, *Schlußbetrachtungen zu „Umfassende Studien über das Einweichen von Gersten aus der Praxis“*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 449. 461; C. 1911. II. 1617.) Gegenüber der von MOUFANG (Wehschr. f. Brauerei 28. Nr. 43) ausgesprochenen Ansicht, daß bei dem ganzen Reife- und Auflösungsprozeß im Korne die Wärmewrkg. in allererster Linie in Frage käme und dann wohl erst die Feuchtigkeits- und Sauerstoff-(Luft-) wrkg., betont Vf., daß zur Lsg. des Kornes als erste Grundbedingung die Einw. des O gehöre (vgl. l. c.), da das lösende Innere (oxydatische Enzym) des Kornes zuerst einen Oxydationsprozeß durchgemacht haben muß, um die lösende Wrkg. nachher auf den Mehlkörper des Kornes übertragen zu können. Besondere Verss. zeigten, daß Gersten in CO₂-Atmosphäre trotz angewandter Wärme und Feuchtigkeit nicht zum Wachstum gebracht werden konnten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 31—32. 20/1.; Wehschr. f. Brauerei 29. 49—50. 27/1.)

KEMPE.

E. Prior, *Die Acidität von Malz, Würze und Bier*. Anlässlich eines Vortrages von WINDISCH (Jahrbuch der Vers.- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 13. 286) weist Vf. auf Verss. hin, die er über das genannte Thema angestellt hat (vgl. PRIOR, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres, Leipzig 1896). Durch diese Verss. ist nachgewiesen, daß die B. von S. bei der Vermälzung der Gerste innerhalb der ersten 6 Tage erheblich zunimmt und dann konstant bleibt oder etwas abnimmt. Beim Maischen findet, solange die Tempp. innerhalb der für die Entw. der Säurebakterien günstigen Grenzen liegen, eine erhebliche B. organischer SS. statt, welche teils CaO und MgO des W. binden, teils vorhandene Phosphate in primäre überführen. Beim Kochen der Maischen und der gehopften Würzen tritt eine Zunahme der S. ein, welche durch Umsetzung der sauren Phosphate mit den vorhandenen Ca- und Mg-Salzen der gebildeten organischen SS., sowie durch Konzentration der Maischen und Würzen bewirkt wird. Bei gewissen Tempp. kann auch eine Abnahme der Acidität der Maische stattfinden. Nach Ansicht des Vfs. ist die Acidität des Malzes nicht die alleinige Ursache einer geringeren Haltbarkeit der Biere. Die B. von S. bei der Keimung steht mit gleichzeitig im Gerstenkorn verlaufenden chemischen und physiologischen

Vorgängen im Zusammenhang, d. h. je weiter letztere gediehen sind, desto höher ist auch die Acidität und umgekehrt. Der leicht zu ermittelnde Säuregehalt eines Malzes ist daher ein Indicator für den Grad der Umwandlungen, welche die Gerste beim Mälzen erleidet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 37—40. 27/1.) KEMPE.

H. Strunk und H. Prieß, *Zur Frage des sulfitarig gebundenen Schwefels in der Wolle*. In Wolle (Militärtuchen) nachgewiesene *schwefelige Säure* war die Ursache für die Entstehung von H_2S gewesen, wodurch die Metallknöpfe der noch ungebrauchten Bekleidungsstücke während des Lagerns auf den Vorratskammern angegriffen worden waren und einen dichten Überzug von Kupfersulfid u. diesem Oxydationsstufe erhalten hatten (vgl. STRUNK, C. 1911. I. 1462). Der H_2S entstand hierbei durch Aufspaltung des Keratinmoleküls mit Schwefelsäure u. diese wieder durch Oxydation der vorhandenen schwefeligen S. — Unterss. von mehreren Wollarten bestätigten nun die Beobachtung RAIKOWS (Chem.-Ztg. 31. 539; C. 1907. II. 754) über die Entstehung von schwefeliger S. aus Wolle, die mit größeren Mengen starker Phosphorsäure längere Zeit in Berührung gebracht wird, insofern, als es gelang, eine geringe Menge schwefeliger S. nachzuweisen. Jedoch kann aus diesem Befunde mit Rücksicht auf die Mengenverhältnisse — 300 g Wolle ergeben 0,0064 g SO_2 — nicht geschlossen werden, daß ein Teil des Schwefels im Keratinmolekül mit Sauerstoff in sulfitariger Bindung steht. Die Wolle hat in trockenem Zustand ein außerordentlich großes *Bindungsvermögen für Schwefelwasserstoff*, aus dem vielleicht sogar die großen Differenzen erklärt werden können, die bisher im Schwefelgehalt der Wolle beobachtet worden sind. Der von der Wolle unter eigelb- oder polysulfidähnlicher Gelbfärbung chemisch gebundene Schwefelwasserstoff wird durch Zutritt von Sauerstoff, besonders leicht in Ggw. von W., zu schwefeliger S. u. Schwefelsäure oxydiert. Hierdurch ist schon die Möglichkeit für das V. geringer Mengen schwefeliger S. in der Wolle des lebenden Tieres gegeben. — Bei der mit H_2S behandelten Wolle wird durch Bleioxyd jede Spur von lose anhaftendem H_2S gebunden, und der S-Gehalt bleibt alsdann konstant (8,65%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 136—44. 10/1. 1912. [17/10. 1911.] Mediz. Untersuchungsamt der Kaiser-Wilhelm-Akademie Berlin.) BLOCH.

B. Julius Zink, *Über die Entstehung und Verhütung von Aluminiumstaubexplosionen*. Vf. stellt in vorliegender Arbeit folgende Hypothesen und Theorien, die für die Entstehung der Explosionen bei der Herst. von *Aluminiumbronze* in Frage kommen könnten, auf u. unterzieht sie einer kritischen Besprechung: I. Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie sind auf eine Verarbeitung von Al zurückzuführen, welches durch Aluminiumcarbid, Al_4C_3 , verunreinigt ist. II. a) Aluminiumstaubexplosionen sind auf das Auftreten von Ozon in den elektrisch erregten Apparaten zurückzuführen. b) Die Entzündung des Aluminiumstaubes wird durch das Auftreten von Aluminiumsuperoxyd vermittelt, das durch Einw. von Ozon auf Al oder dessen Oxyd entsteht. — Zur Begründung von Satz I weist Vf. auf die Zers. von Al_4C_3 durch W. hin u. berechnet die Menge der explosiven Staubgasmenge, die hierbei auftreten können. — Im Gegensatz zu RICHTER (vgl. Chem.-Ztg. 32. 136; C. 1908. I. 996 etc.) ist Vf. unter Zugrundelegung des Satzes II der Meinung, daß die Explosionen des Aluminiumstaubes auf reine Staubexplosionen zurückgeführt werden können. — Vf. erörtert am Schluß seiner Ausführungen einige Maßregeln zur Verhütung von Unfällen. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Chem.-Ztg. 35. 1370—72. 12/12. 1911.) BUSCH.

W. Moeller, *Zur Frage der sulfitierten und nichtsulfitierten Extrakte*. Verss., die nachweisen sollten, daß die sulfitierten Extrakte in bezug auf Gerbwirkg. den

nichtsulfitierten Extrakten nachstehen, gaben Vf. Anlaß zu einer Nachprüfung, die ergab, daß die aus jenen Verss. gezogenen Schlußfolgerungen nur zum Teil zutreffen. Vf. bespricht insbesondere die von APPELIUS (Ledertechn. Rundschau 3. Nr. 48) an dem Triumphextrakt (Dr. ALBERT REDLICH) und einem sulfitierten Extrakte ausgeführten Vergleichsverss. Wie die Analysen ergaben, war der verwendete sulfitierte Extrakt einer der höchst sulfitierten, die nur für bestimmte Zwecke (zum Bleichen) hergestellt werden. Ein solcher Extrakt kann nicht, wie bekannt ist, die gleiche Gerbwirkg. haben wie ein schwächer sulfitierter Extrakt. Derartige Vergleichsverss. haben deshalb nur dann Wert, wenn sulfitierte Extrakte gewählt werden, die dem Triumphextrakt in chemischer Zus. hinsichtlich der Menge der angewendeten Chemikalien (Triumphextrakt ist ein kräftig chemisch behandeltes Prod.) annähernd gleich sind. Aus unter Berücksichtigung dieses angestellten Verss. ergibt sich, daß die schwach sulfitierten Extrakte in bezug auf Gerbwirkg. dem Triumphextrakt völlig gleich zu stellen sind. Ausschlaggebend ist nur die Stärke der Behandlung, und es kann vorkommen, daß ein nach dem REDLICH'schen Verf. hergestellter Triumphextrakt in bezug auf Gerbwirkg. einem schwach sulfitierten Extrakt nachsteht. Vf. wendet sich weiterhin gegen die Schlußfolgerungen, die APPELIUS (l. c.) aus Löslichkeitsbest. an denselben beiden Extrakten nach dem Verf. von PAESSLER u. VEIT (Collegium 1908. 295; C. 1908. II. 1135) zieht, und zwar zu ungunsten des verwendeten sulfitierten Extraktes. Vf. weist demgegenüber darauf hin, daß es noch nicht feststeht, ob wirklich bei denjenigen Extrakten, die nach dem Verf. von PAESSLER u. VEIT (l. c.) ein ungünstiges Ergebnis in bezug auf Löslichkeit in stärkeren Brühen geben, auch eine geringere Ausnutzung des Gerbstoffes innerhalb des gesamten Gerbvorganges stattfindet als bei Extrakten von besserer Löslichkeit in stärkeren Brühen. Ferner sprechen auch die Verss. von PAESSLER u. VEIT (l. c.) dafür, daß im allgemeinen in bezug auf Löslichkeit die stark sulfitierten Extrakte in jeder Beziehung den nach dem REDLICH'schen Verf. hergestellten Extrakten gleichwertig sind (vgl. nachfolg. Ref.). (Collegium 1912. 1—7. 13/1. Hamburg. Lab. d. Gerb- und Farbstoffwerke H. RENNER & Co. A.-G.)

RÜHLE.

Leopold Pollak, *Zur Frage der sulfitierten und nichtsulfitierten Extrakte*. Die Folgerungen, die MOELLER (s. vorst. Ref.) aus seinen Verss. zieht, sind unzutreffend, da ein solcher Triumphextrakt, wie ihn sich MOELLER herstellte, im Handel nicht vorkommt und demnach auch nicht zu Vergleichsverss. herangezogen werden darf. Es scheint, daß selbst die schwächste Sulfitierung eine weitergehende Veränderung des Gerbstoffmoleküls bewirkt als die Fabrikationsweise, die bei Herst. von Triumphextrakten eingeschlagen wird. (Collegium 1912. 29—31. 3/2. [19/1.] Aussig. Lab. f. Gerbextrakt- und Lederind.)

RÜHLE.

E. Schell, *Studien zwischen der offiziellen Schüttel- und der alten Filtermethode in bezug auf gewisse sulfitierte, kaltlösliche Quebrachoextrakte*. Durch Verss. an einem genau bestimmten gereinigten Quebrachoextrakte und einem daraus hergestellten sulfitierten, kaltlöslichen Extrakte ergab sich, daß das Schüttelverf. bei dem kaltlöslichen Extrakte ziemlich annähernd einen entgegengesetzten Verlust von in Angriff genommenen Gerbstoff ergibt, wie das Filterverf. einen entgegengesetzten Gewinn. Während der ursprüngliche Extrakt nach dem Schüttelverf. 43,55%, nach dem Filterverf. 44,50% Gerbstoff besaß, zeigte der kaltlösliche Extrakt nach dem Schüttelverf. 41,65%, nach dem Filterverf. 48,18% Gerbstoff. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß bei dem Schüttelverf. Substanzen nicht absorbiert werden, die bei dem Filterverf. in die Hautsubstanz übergehen und nach LEPETIT als organische Komplexe aus Quebrachotannin + Sulfid anzusprechen

sind. (Collegium 1912. 25—29. 3/2. [13/1.] Le Havre. Compagnie française des extraits tinctoriaux et tannants.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 244445 vom 11/5. 1911. [7/3. 1912].

Minerals Separation Limited, London, *Verfahren zur Anreicherung von Erzen, welche Kupfersulfid oder metallisches Kupfer enthalten.* Das gemischte Erz wird mit W. behandelt, dem eine sehr geringe Menge eines Phenols und event. etwas Alkali beigegeben ist, worauf das Gemisch so geschlagen wird, daß ein abstreicher Schaum entsteht.

Kl. 6b. Nr. 244407 vom 1/3. 1911. [7/3. 1912].

Reinhold Kusserow, Sachsenhausen, Mark, *Verfahren zur Herstellung leichtlöslicher Trockenkartoffeln.* Es werden zerkleinerte Kartoffeln mit gequetschtem oder gemahlenem Malz gemischt und das Gemisch wird sodann getrocknet.

Kl. 12i. Nr. 244362 vom 1/11. 1910. [7/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von reinem Stickoxyd auf elektrolytischem Wege.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Ggw. von Stickdioxyd, bezw. salpetriger S. in an der Kathode zu elektrolysierender verd. *Salpetersäure* und bei Verwendung geeigneter Elektroden *Stickoxyd* in nahezu chemischer Reinheit (99—100%) und nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Das *Stickoxyd* verdankt seine Entstehung in der Hauptsache der Reduktion der *Salpetersäure*, während das vorhandene *Stickdioxyd*, bezw. die salpetrige S. nur in sehr geringem Maße verbraucht wird. Als Material für die Kathoden haben sich besonders geeignet erwiesen Kohle, bezw. Graphit u. Platin, sowie dessen Legierungen. Der Mindestgehalt an salpetriger S. beträgt beispielsweise bei 20—30% HNO_3 , 5—10 Amp. Stromdichte und gewöhnlicher Temp. für Kohle (Graphit) unter 1% HNO_3 , Goldplatinlegierung in Drahtform etwa 1,9% HNO_3 , Platin in Drahtform etwa 1,9% HNO_2 , Platinblech etwa 1,2% HNO_2 . Das gewonnene *Stickoxyd* läßt sich z. B. durch konz. Schwefelsäure trocknen. Durch Zugabe der entsprechenden Menge reinen trockenen Sauerstoffs, bezw. eines geeigneten trockenen sauerstoffhaltigen Gasgemisches, wie Luft, gelingt es, absol. salpetersäurefreies *Stickdioxyd* darzustellen, das verdichtet werden kann. In dieser reinen, salpetersäurefreien Form ist das fl. *Stickdioxyd* für den Transport und die Weiterverwendung geeignet.

Kl. 12i. Nr. 244402 vom 23/11. 1910. [5/3. 1912].

Gustav Lüttgen, Halensee b. Berlin, *Schwefelsäurekammer* mit halbkreisförmig oder polygonal gebogener Decke, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden ebenfalls halbkreisförmig oder polygonal gestaltet und mit Öffnungen versehen ist, wodurch er dauernd frei von S. gehalten wird.

Kl. 12k. Nr. 244452 vom 19/2. 1910. [8/3. 1912].

Emil Collett und **Moritz Eckardt**, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Cyan- und Cyanamidverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusammen mit Nitraten, insbesondere Kalksalpeter, in Ggw. von W. oder Wasserdampf erhitzt werden. Durch die Anwendung wasserhaltiger, bei gewöhn-

licher Temp. fester Nitrate, deren Wassergehalt als verseifendes Agens wirkt, wird dem Verseifungsgute nur so viel W. zugeführt, als zur Verseifung notwendig ist.

Kl. 12k. Nr. 244487 vom 4/8. 1910. [8/3. 1912].

Walther 'Feld, Linz a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von unlöslichen Eisencyanverbindungen* durch Einwirkenlassen von Cyanwasserstoff enthaltenden Gasen oder Dämpfen auf gelöste oder suspendierte Eisenverb. in Ggw. basischer Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei diesem Verf. erhaltenen Schlamm mit schwefiger S. behandelt und sodann den Nd. abfiltriert. Unter dem Einfluß der schwefigen S. werden alle Eisenverb., mit Ausnahme der Eisencyanverb., gelöst. Die gelösten Eisenverb. ihrerseits, besonders unter Mitwirkung der überschüssigen schwefigen S., wirken derart auf die vorhandenen Ammoniumeisencyanverb. ein, daß das Ammoniak nahezu vollständig abgespalten und alle Eisencyanverb. unl. ausgeschieden werden. Sollte der Eisengehalt der Lsg. nicht ausreichen, um die gelösten Eisencyanverb. vollständig auszufällen, so gibt man noch einen entsprechenden Zusatz einer Eisenverb. Es empfiehlt sich, die vom Eisencyannd. getrennte Lauge zu kochen, u. zwar zweckmäßig unter Durchleiten von schwefiger S. oder unter Zusatz einer S. Beim Kochen werden die Thioverb. des Eisens u. Ammoniaks unter Abscheidung von Schwefel in Sulfate übergeführt. Der Schwefel wird von der Sulfatlauge getrennt und letztere wieder zur Behandlung von Gasen verwendet. Diese wechselweise Behandlung der Fl. mit Gas und schwefiger S. kann man solange fortsetzen, bis die Lauge so viel Ammoniumsulfat enthält, daß es sich lohnt, sie auf Salz zu verkochen.

Kl. 12k. Nr. 244496 vom 4/11. 1910. [8/3. 1912].

Joseph Wilson Swan, Warlingham, und **James Alfred Kendall**, Stratham, Engl., *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden durch Erhitzen von Alkali in Gegenwart von Kohle und Stickstoff*. Es werden der Stickstoff u. das alkalihaltige Ausgangsprod., z. B. Kalium- oder Natriumcarbonat oder -hydrat, in sorgfältig geregelter Weise in den unteren Teil einer mit Kohle besickten Reaktionskammer eingeführt, u. die in dieser entwickelten Cyaniddämpfe werden in einem Verdichter bei solcher Temp. verdichtet, daß das Cyanid denselben in Form von Fl. verläßt.

Kl. 12m. Nr. 244221 vom 29/3. 1911. [4/3. 1912].

Christian August Beringer, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Bariumaluminat*. Das Verf. dient dazu, aus dem Gemisch eines tonerdehaltigen Stoffes mit schwefelsaurem Baryt bei Glühhitze *Bariumaluminat* zu gewinnen, indem man dem Reaktionsgemisch ein salzsaures Salz zusetzt oder feuchtes Salzsäuregas über dasselbe leitet. Im ersteren Fall kann zur Erleichterung der chemischen Umsetzung auch noch Wasserdampf über das Gemisch geleitet werden. Wird über ein Gemisch von Bauxit und schwefelsaurem Baryt feuchtes Salzsäuregas bei Glühhitze hinübergeleitet, so enthält die fertige Schmelze Bariumaluminat, während die Schwefelsäure des schwefelsauren Baryts als SO_2 -Gas mit dem feuchten Salzsäuregas fortgeführt wird. Das Salzsäuregas wird vollständig wiedergewonnen. Ein Gemisch von Bauxit, schwefelsaurem Baryt und Chlorcalcium liefert bei Glühhitze Bariumaluminat u. Calciumsulfat, während das im Calciumchlorid enthaltene Chlor in Freiheit gesetzt ist. Wird hierbei Wasserdampf übergeleitet, so entweicht nicht freies Chlor, sondern Salzsäuregas.

Kl. 12o. Nr. 244320 vom 15/11. 1910. [5/3. 1912].

Albert Wolff, Köln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Lösungen der Formiate des Chroms und Aluminiums*. Beim Einrühren von festem Natriumformiat

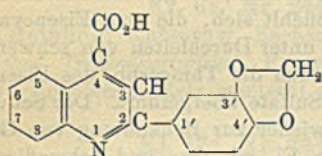
in möglichst konz. Lsgg. von Sulfaten des Chroms und des Aluminiums findet eine Umsetzung statt, indem sich Natriumsulfat abscheidet und *Chrom-*, bezw. *Aluminiumformiat* in Lsg. bleibt:



Das Natriumsulfat scheidet sich fast quantitativ aus. Die erhaltenen Lsgg. von *Chrom-*, bezw. *Aluminiumformiat* lassen sich im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. eindampfen.

Kl. 12 p. Nr. 244497 vom 23/3. 1911. [7/3. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure (Piperonylcinchoninsäure). Die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Phenylcinchoninsäure), die als Mittel gegen Gicht u. Gelenkrheumatismus Anwendung findet, hat den Nachteil eines ziemlich bitteren

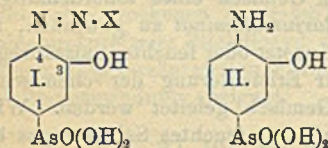


Geschmacks. Es wurde gefunden, daß die 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure (Piperonylcinchoninsäure) bei gleicher therapeutischer Wrkg. sich durch einen wesentlich besseren Geschmack auszeichnet. Die 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure (nebenst. Formel) wird durch Kondensation von Anilin, Piperonal u. Brenz-

traubensäure hergestellt; sie wird durch Umkrystallisieren aus W. oder A. als hellgelbes bis hellgrünes, krystallinisches Pulver, F. 215°, erhalten; wl. in k. W., A., Ä. und Salzsäure, l. in h. W., ll. in h. A.

Kl. 12 q. Nr. 244166 vom 22/10. 1910. [4/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von p-Amino-m-oxarylarsinsäuren. Behandelt man die in üblicher Weise erhältlichen Diazoverbb. der 3-Nitro-4-aminoaryl-1-arsinsäuren mit Mineralsäure bindenden Mitteln, so entstehen durch Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl neue Diazoverbb., die sich mit leicht kupplenden Azofarbstoffkomponenten, wie Resorcin, 2-Naphthol, 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure, 1,8,4-Dioxynaphthalinsulfosäure, 1,8,3,6-Dioxynaphthalindisulfosäure, zu Azofarbstoffen der Konstitution I. kombinieren lassen. Es wurde gefunden, daß diese Azoxyarsinsäuren



durch gemäßigte Reduktion in die p-Amino-m-oxarylarsinsäuren übergeführt werden können; diese sind von Bedeutung für die Bekämpfung gewisser Infektionskrankheiten. Das Verf. besteht darin, daß man die Einw. der Reduktionsmittel unterbricht, sobald durch die Entfärbung das Verschwinden des Azofarbstoffes angezeigt ist. Bei weiterer Einw. der Reduktionsmittel entstehen durch Veränderung der Atomgruppe AsO_3H_2 andere Derivate. Die Reduktion kann durch Eisen, Zink, Zinn, Aluminium usw. bewirkt werden; man kann auch Hydrosulfit verwenden, nur muß in diesem Falle nach erfolgter Farbstoffspaltung ein gegebenenfalls vorhandener Überschuß an Hydrosulfit zerstört werden, um eine gleichzeitige Einw. des Reduktionsmittels auf den Arsinsäurerest zu verhindern. Der aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure dargestellte 2-Naphthol-farbstoff liefert bei der Reduktion die Verb. II., Krystalle (aus h. W.), in k. W. und A. wl., in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, Natriumacetat und in überschüssigen verd. Mineralsäuren ll., in Ä. unl. Die mineral-saure Lsg. wird mit

schwinden des Azofarbstoffes angezeigt ist. Bei weiterer Einw. der Reduktionsmittel entstehen durch Veränderung der Atomgruppe AsO_3H_2 andere Derivate. Die Reduktion kann durch Eisen, Zink, Zinn, Aluminium usw. bewirkt werden; man kann auch Hydrosulfit verwenden, nur muß in diesem Falle nach erfolgter Farbstoffspaltung ein gegebenenfalls vorhandener Überschuß an Hydrosulfit zerstört werden, um eine gleichzeitige Einw. des Reduktionsmittels auf den Arsinsäurerest zu verhindern. Der aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure dargestellte 2-Naphthol-farbstoff liefert bei der Reduktion die Verb. II., Krystalle (aus h. W.), in k. W. und A. wl., in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, Natriumacetat und in überschüssigen verd. Mineralsäuren ll., in Ä. unl. Die mineral-saure Lsg. wird mit

Nitrit citronengelb. Das Natriumsalz krystallisiert in silberglänzenden Schuppen (aus konz. wss. Lsg. auf Zusatz von A.), in W. sll.

Kl. 12 q. Nr. 244321 vom 22/9. 1910. [5/3. 1912].

Karl W. Rosenmund, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Phenyl-, Alkoxyphenyl- und Dialkoxyphenyläthanolaminen und deren Alkyläthern* der allgemeinen Formel $R \cdot CH(OR_1) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ($R =$ Phenyl, Alkoxyphenyl oder Dialkoxyphenyl; $R_1 =$ Wasserstoff oder Alkyl), darin bestehend, daß man die durch Kondensation von Benzaldehyd oder dessen Alkoxy- und Dialkoxy-substitutionsprodd. mit Nitromethan und Alkali entstehenden Salze der Nitroäthanol-, bezw. die durch Anlagerung von W., bezw. Alkoholen an Nitrostyrole unter Alkalizusatz erhaltenen Salze der Nitroäthanol-, bezw. deren Alkyläther mit schwachen SS. zerlegt und die so entstandenen Nitroalkohole, bezw. deren Alkyläther reduziert. — Das Gemisch von Benzaldehyd und Nitromethan gibt mit alkoh. Natriummethylat das Natriumsalz des Nitroalkohols, $C_6H_5CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$, aus dem dieser durch Essigsäure frei gemacht wird; er ist ein Öl, Kp_{30} 164—167° (unter teilweiser Zers.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man das Phenyläthanolamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — Methoxyphenylnitroäthanol (Phenylnitroäthanolmethyläther), aus Nitrostyrol und Methylalkohol, ist ein kaum gefärbtes Öl, Kp_{15} 140—141°. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure entsteht α -Methoxyphenyläthanolamin, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, dessen Chlorhydrat Krystalle bildet, F. 158—159°; ll. in W. und in A., fast unl. in Aceton. — Das aus Anisaldehyd und Nitromethan dargestellte Methoxyphenyläthanolamin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, liefert ein Chlorhydrat, das bei 168—173° schm.; es ist ll. in A. und W., wl. in Aceton. — Aus dem Anlagerungsprodd. von Methylalkohol an *p*-Methoxynitrostyrol erhält man durch Reduktion den α -Methyläther des *p*-Methoxyphenyläthanolamins, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, dessen Chlorhydrat bei 165—166,5° schm. und sich bei 186 bis 187° zers.; es ist ll. in W. und A., wl. in Aceton. — Das Anlagerungsprodd. von Methylalkohol an 3,4-Dimethoxynitrostyrol (durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Nitromethan erhalten; gelbe Blättchen, F. 140°, wl. in A. und Ä.) ist der Trimethyläther des entsprechenden Nitroäthanol. Dieser bildet ein gelbes Öl, nicht ohne Zers. destillierbar, in den üblichen organischen Lösungsmitteln l. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Ggw. von freier S. bildet sich der Trimethyläther des 3,4-Dioxyphenyläthanolamins, $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, dessen Chlorhydrat in Nadeln, F. 182—183°, krystallisiert; in W. und in A. l., in Aceton unl.

Kl. 18 a. Nr. 243939 vom 1/4. 1910. [24/2. 1912.]

Cöln-Müsener Bergwerks-Aktien-Verein, Creuzthal i. W., *Verfahren zum Durchbohren und Schneiden von kaltem Gußeisen und Roheisen unter Verwendung von Sauerstoff*. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man in dem Maße des Weiterschreitens des Schnittes verbrennbares Metall oder überhaupt solches festes Material einfügt, welches durch Verbrennung mit Sauerstoff den Schmelzzustand aufrechtzuerhalten in der Lage ist. Das Verfahren wird vorteilhaft in der Weise ausgeführt, daß man das Sauerstoffzuführungsrohr aus verbrennbarem festen Material macht und in das tiefer werdende Loch nachschiebt. Das Rohr schmilzt hierbei stetig an seinem unteren Ende ab, aber es gelingt so in wenigen Minuten, tiefe Löcher in dem kalten Roheisen zu erzeugen.

Kl. 21 b. Nr. 243862 vom 7/9. 1910. [23/2. 1912].

Heinr. F. Süchting und Chr. Friedrich Oloff, Bremen, *Batterie von Thermo-elementen*. Es wird zwischen den Warmstellen, die gemeinschaftlich in einen mit

hochsiedender, die Elektrizität nicht leitender Fl. gefüllten Hohlraum münden, und den außen herumliegenden Kaltstellen ein luft- und flüssigkeitsdichter Hohlraum angeordnet, der mehr oder weniger entlüftet wird.

Kl. 21f. Nr. 244224 vom 31/5. 1911. [4/3. 1912].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenektroden aus Metallverbindungen. Es wird ein Rohr aus ziehbarem Material mit den Metallverbb., wie z. B. Magnetit oder Titancarbid, gefüllt und dann einem Ziehprozeß unterworfen. Es kann dadurch eine sehr lange, dünne und biegsame Elektrode hergestellt werden, die man auf eine Trommel aufwickeln und von dieser allmählich abwickeln und dem Lichtbogen zuführen kann.

Kl. 21g. Nr. 244062 vom 3/2. 1911. [29/2. 1912].

Walter Rübel, Westend-Berlin, Verfahren zur Herstellung einer für dynamo-elektrische Zwecke bestimmten Eisenlegierung. Das Eisen wird so weit von allen Verunreinigungen befreit, daß diese höchstens noch 0,5% betragen u. nicht aus Silicium, Phosphor und Mangan bestehen, worauf dem Eisen bis zu höchstens 1% Kupfer hinzugesetzt wird, zum Zwecke, eine niedrige Verlustziffer bei der Ummagnetisierung und gleichzeitig eine hohe Magnetisierbarkeit zu erhalten.

Kl. 22b. Nr. 244372 vom 30/12. 1910. [7/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235776 vom 14/9. 1909; C. 1911. II. 244.)

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe. Für die Reinheit der Nuance der Farbstoffe des Hauptpat., welche durch geeignete Kondensation von *Dinitrodisulfoanthraflavinsäure*, mit aromatischen Aminen gebildet werden, ist es von Wichtigkeit, schon bei dem Sulfieren der Anthraflavinsäure darauf zu achten, daß die B. der Schwefelsäureester der Disulfoanthraflavinsäure nach Möglichkeit unterbleibt. Ist die B. der Schwefelsäureester der Disulfoanthraflavinsäure einmal erfolgt, so üben diese bei dem nachfolgenden Nitrieren u. Kondensieren einen äußerst ungünstigen Einfluß auf die Reinheit der Nuance der entstehenden Säurefarbstoffe aus. Die Schwefelsäureester der Disulfoanthraflavinsäure sind sauer sehr beständige Verbb. und können insofern selbst versteckt auftreten, als die zuweilen in k. W. ganz klar l. Sulfierungsgemische erst nach dem Aufkochen der verd. Lsgg. unter Abscheidung der äußerst fein krystallisierenden sauren Ester getrübt werden. Durch Übersättigen mit freiem Alkali u. Aufkochen der alkal. Lsg. werden diese Ester leicht gespalten, so daß beim Ansäuern dann saure Alkalisalze der Disulfoanthraflavinsäure resultieren, welche frei von Schwefelsäureestern sind. Um in der Praxis die B. der schädlichen Schwefelsäureester zu vermeiden oder die bereits gebildeten unschädlich zu machen, können folgende Verf. eingeschlagen werden: 1. Vermeiden des Überschusses an rauchender Schwefelsäure beim Sulfieren der Anthraflavinsäure; 2. Zusatz von Borsäure nach der erfolgten Sulfierung der Anthraflavinsäure (um die B. der für das spätere Nitrieren u. Kondensieren mit aromatischen Aminen besser geeigneten Borsäureester der Disulfoanthraflavinsäure zu bewirken); 3. Isolierung der gebildeten Disulfoanthraflavinsäureschwefelsäureester, Aufkochen der alkal. Lsg. derselben und Ansäuern der esterfreien Lsg.

Kl. 22e. Nr. 244226 vom 24/3. 1911. [1/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines gelben Säurefarbstoffs. Es wurde gefunden, daß das Prod., welches beim Erwärmen von *Indigo* mit überschüssigem Benzoylchlorid und Abscheidung durch geeignete Verdünnungsmittel erhalten wird, beim Erwärmen mit rauchender

Schwefelsäure einen wasserlöslichen, gelben Säurefarbstoff liefert, welcher Wolle und Seide im sauren Bade in rein gelben Tönen anfärbt.

Kl. 22e. Nr. 244615 vom 18/4. 1907. [23/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241910 vom 20/3. 1907; früheres Zus.-Pat. Nr. 243087; vgl. C. 1912. I. 455.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß sich auch aus den in einer Orthostellung zur $\text{SCE}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe unbesetzten *m*-Aminophenylthioglykolsäuren, bezw. Acidyl-*m*-aminophenylthioglykolsäuren beim Behandeln mit Chlorsulfosäure ohne oder mit die Kondensation fördernden Mitteln, wie z. B. Borsäure, Kochsalz usw., Küpenfarbstoffe erhalten lassen, und zwar führen besonders die in den beiden Orthostellungen zur S-Gruppe unbesetzten Aminophenylthioglykolsäuren, so z. B. die *m*-Acetaminophenylthioglykolsäure, zu braunen Farbstoffen. — Die *m*-Acetaminophenylthioglykolsäure, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (aus Acet-*m*-phenylendiamin durch Diazotierung, Überführung in das Xanthogenat, Verseifung des Xanthogenats in alkoh. Sodalsg. zum Mercaptan, Kondensation des letzteren mit chloressigsäurem Natrium und Zersetzen der Natriumsalzlsg. mit verd. SS. darzustellen) ist ein gelblichweißes, in h. W. wl. und daraus umkrystallisierbares Pulver.

Kl. 22e. Nr. 244616 vom 20/10. 1907. [23/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241910 vom 20/3. 1907; frühere Zus.-Patt. 243087 und 244615; s. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines blauen Küpenfarbstoffs*. Die nur eine, und zwar die mittelständige *o*-Stellung unbesetzt enthaltende *m*-Amino-*o*-tolylthioglykolsäure (bezw. deren Acetylverb.), $\text{CH}_3 : \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$, gibt beim Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin einen blauen Farbstoff. — Der Farbstoff färbt Baumwolle in der Hydrosulfitküpe in schönen blauen Tönen an, die durch Bromieren oder Chlorieren des Farbstoffs echter werden. Die als Ausgangsmaterial dienende *m*-Acetylamo-*o*-tolylthioglykolsäure wird nach der üblichen Methode aus 4-Acetylamo-2-amino-1-toluol gewonnen; sie stellt eine gelbliche, schwer krystallisierende M. dar, in h. W. wl., in A. ll.

Kl. 22r. Nr. 243959 vom 3/5. 1911. [26/2. 1912].

S. E. Goldschmidt & Sohn, Wien, *Verfahren zur Entbleiung von technischem Zinkoxyd und anderen Zinkpräparaten*. Eine mit Zinkoxyd gesättigte Alkalizinkatlsg. hat die Eigenschaft, Bleiverbb. unter B. von Alkaliplumbit und Abscheidung einer äquivalenten Menge Zinkoxyd aufzulösen. Nach Entfernen und Auswaschen der plumbithaltigen Lauge resultiert ein bleifreies Prod., welches nach Bedarf weiter behandelt werden kann. Die bleihaltige Abfalleuge kann regeneriert werden, indem man sie mit Zink oder Zinkstaub behandelt, wobei das Zink als Zinkat in Lsg. geht, während das Blei der Lauge im metallischen Zustande ausgefällt wird.

Kl. 22r. Nr. 244509 vom 10/3. 1911. [8/3. 1912].

Hans Franzen, Altona-Bahrenfeld, *Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß*, dadurch gekennzeichnet, daß man Bleioxyd oder andere Bleiverbb. mit wss. Lsgg. von Aminosäuren oder Gemischen von solchen, wie sie bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehen, kocht und in die Lsg. in der Kälte oder Wärme, unter gewöhnlichem Druck oder einem Überdruck Kohlendioxydgas einleitet. Dieses Verf. bietet den gebräuchlichen Fällungsverf. gegenüber den Vorteil, daß das Bleicarbonat aus den aminosäuren Bleilsgg. durch Kohlendioxyd quantitativ ausgefällt wird, während dies bei anderen Verff., z. B. bei Anwendung von Essigsäure, nicht der Fall ist.

Kl. 22g. Nr. 244089 vom 9/9. 1909. [29/2. 1912].

Kuki-Gesellschaft m. b. H. vormals **Carl Mähler & Cie.**, Rolandseck a/Rh., *Verfahren zur Herstellung terpentin- und säurefreier Carnaubawachsledercreme*. Es gelingt, Carnaubawachs unter Zuhilfenahme von fettem Bergertran ohne Mitanzwendung von Seife oder seifebildenden Stoffen mit W. zu einer weichen, leicht streichbaren Paste zu vereinigen.

Kl. 22g. Nr. 244307 vom 5/5. 1910. [4/3. 1912].

F. Raschig, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Teeranstrichen*. Es wurde gefunden, daß eine Emulsion von Teer mit Ton sich sehr gut zu Anstrichzwecken eignet. Da man sie durch Wasserzusatz in jeder beliebigen Weise verdünnen kann, so läßt sich eine dünnflüssige Anstrichfarbe herstellen, die bei gewöhnlicher Temp. mit dem Pinsel verstrichen werden kann. Sie haftet auch an nassen Flächen.

Kl. 30f. Nr. 243960 vom 16/6. 1911. [24/2. 1912].

Frédéric de Mare und **Charles Jacobs**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von Radiummetallfäden*. Ein Metallrohr wird mit Radium oder dessen Salzen angefüllt und das Rohr alsdann ausgezogen oder ausgewalzt.

Kl. 42i. Nr. 244098 vom 16/6. 1911. [1/3. 1912].

Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Messung der Viscosität von Flüssigkeiten*. Das Verfahren besteht darin, daß die Zeit gemessen wird, innerhalb deren ein in die Untersuchungsflüssigkeit eintauchender und an einem Hebel oder dergleichen hängender Körper bei Angriff einer bestimmten Kraft um ein bestimmtes Stück herausgehoben wird.

Kl. 48b. Nr. 244136 vom 12/4. 1911. [1/3. 1912].

Franz Jordan, Berlin, *Verfahren zum Veraluminieren von Eisen durch Eintauchen der zu überziehenden Gegenstände in schmelzflüssiges Aluminium*. Die Gegenstände werden vor dem Einbringen in das Metallbad in Alkohol getaucht, der zweckmäßig so weit mit W. verd. ist, daß er nicht mehr entzündbar ist.

Kl. 49f. Nr. 243969 vom 9/4. 1910. [26/2. 1912].

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp, Berndorf, Österr., *Verfahren zum Schweißen von Kupfer oder Nickel oder von Legierungen dieser Metalle*. Auf die erhitzten Stellen wird ein Kupfer-, bzw. Nickelsalz aufgebracht, aus welchem das darauffolgende Erhitzen mit reduzierender Flamme das Metall ausscheidet, welches die innige Verbindung der zu verschweißenden Metallstücke bewirkt.

Kl. 78b. Nr. 243941 vom 22/3. 1908. [24/2. 1912].

R. Gartenmeister, Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Zündmischungen*. Es wird ein Gemisch, enthaltend in 100 Tln. 25—60 Tle. roten Phosphor, 15—50 Tle. Antimonsulfid oder eines beliebigen Schwermetallsulfids und 10—35 Tle. Schwefel auf etwa 170° erhitzt, wobei kleine Mengen Phosphor und Schwefel als Phosphorsulfid entweichen und verbrennen. Aus dem so erhaltenen Gemische chemischer Verb., welche als Pyrothiophosphit zu bezeichnen sind, werden Zündmischungen hergestellt durch Vermahlen mit Wasser, Chlorat, Kleb-, Reib- und Füllstoffen.