

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 18.

1. Mai.

Apparate.

Karl Noack, *Ein Apparat zum Nachweis des Boyle'schen Gesetzes bei Schülerübungen*. Vf. hat einen einfachen und billigen App. für diesen Zweck konstruiert, der den Übelstand vermeidet, daß die Schüler mit größeren Mengen Hg arbeiten müssen, und bei dem die Verwendung von Gummischläuchen durchaus vermieden ist. Näheres ist aus der Beschreibung und den Figuren des Originals zu ersehen. Der App., den man sich auch selbst anfertigen kann, ist von W. SCHMIDT (i. F. a. L. SCHMITTGALL), Gießen, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 17 bis 21. Gießen.)
BUSCH.

Wolletz, *Hahnrohr für den Torricellischen Versuch und für Untersuchungen von Dämpfen*. Die von KRUPKA (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 366; C. 1910. I. 884) angegebene Vorrichtung für die Messung der Spannkraft von Dämpfen in der TORRICELLISCHEN Leere gestattet eine vielseitigere Anwendung, wenn man dem Hahn außer dem eingeschliffenen Grübchen, das die im Vakuum zu verdampfende Fl. aufnehmen soll, noch eine rechtwinklige Bohrung gibt und an dem Rohrstück, in dem sich der Hahn bewegt, ein Ansatzröhrchen anbringt. Durch entsprechende Drehung des Hahnes kann dann durch die Bohrung Luft eintreten oder mittels Schlauches eine Verbindung mit irgend einem App., z. B. einer Verdünnungsluftpumpe etc., hergestellt werden. Der App. wird von WOYTAČEK, Wien IX, Frankgasse, geliefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 31. Wien.)
BUSCH.

Gebr. Ruhstrat, *Elektrolytischer Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungsapparat*. Vorliegender App. gestattet es, die Gase in jeder Quantität, wie sie in Laboratorien und Schulen gebraucht werden, zu entwickeln. Er besteht im wesentlichen aus einem Batterieglass, welches mittels eines imprägnierten Holzdeckels verschlossen werden kann, der eine Glasglocke trägt. Die Glasglocke hat oben einen Tubus und ist nach unten offen. Innerhalb der Glasglocke ist die eine Elektrode, außerhalb derselben die andere angebracht. Die Elektroden bestehen aus reinstem Ni-Blech, bei deren Verwendung an der Anode O₂ entwickelt wird, der keine Spur Ozon enthält. Die Stromzuführung zu der inneren Elektrode erfolgt durch einen Ni-Draht, der luftdicht durch einen Gummistopfen geführt ist, an dessen Ende sich eine Polklemme befindet. Die äußere Elektrode wird an eine Apparatklemme geführt, die auf dem Deckel befestigt ist. Der Elektrolyt besteht aus einer ca. 30%ig. NaOH. Das Gas, welches sich innerhalb der Glasglocke entwickelt und dort aufgefangen wird, kann durch ein Hahnrohr, das durch den Gummistopfen führt, entnommen werden. Die Glocke arbeitet wie ein KIPPScher App. Die Fl. innerhalb der Glocke kann nicht höher steigen, als nötig ist, um das Gas in der Geschwindigkeit nachzuliefern, wie es verbraucht wird. Hierbei reguliert sich der Strom von selbst ein; hat sich nämlich eine bestimmte Quantität Gas abgeschieden, und ist dadurch der Druck in der Glasglocke gestiegen, so wird der Elektrolyt

nach unten gedrückt. Hierdurch wird die Fläche, mit der die Elektrode in die Fl. taucht, und damit auch die Stromstärke geringer. Der App. kann leicht mit jeder Akkumulatorenbatterie betrieben werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 69. Göttingen.)
BUSCH.

A. A. Deckert, *Temperaturmessung mittels eines Widerstandsthermometers*. Um sowohl hohe als auch tiefe Temp. messen zu können, hat Vf. ein Platinwiderstandsthermometer konstruiert. In einer Pyrometerröhre von 35 cm Länge und 1,2 cm lichter Weite aus Hartporzellan, außen glasiert, befindet sich ein 0,1 mm starker Platindraht, der auf ein Glimmerkreuz aufgewickelt ist. Die Glimmerscheibchen waren mit Löchern und nicht mit den üblichen Einkerbungen zur Aufnahme des Drahtes versehen. Die Röhre war durch eine Ebonitkapsel, die mit Glashahn zum Evakuieren versehen war, verschlossen. Durch das Evakuieren wird das Zerstäuben verhindert. Für die Schmelz- u. Siedeversuche bei höheren Temp. wurde ein besonderer elektrischer Ofen konstruiert. Das Thermometer wurde durch Best. verschiedener Fixpunkte geeicht. Hierauf wurde die *Abhängigkeit des Kp. des Zinks vom Drucke p* zwischen 10 und 760 mm untersucht. Es ergab sich mit genügender Annäherung: $t = 552 + 0,871466 p - 0,000511278 p^2$.

Es werden die bisher aufgestellten Gleichungen, welche die *Abhängigkeit des Widerstandes der Pt-Thermometer von der Temp.* darstellen, zusammengestellt. (Elektrochem. Ztschr. 18. 91—97. 126—31. 160—63.)
MEYER.

Th. Ekercrantz und H. Palme, *Apparat für Löslichkeitsbestimmungen bei Abwesenheit der Luftkohlendensäure*. Man bereitet sich bei verschiedenen Temp. gesättigte Lsgg. in Erlenmeyerkolben, auf die derselbe Stopfen paßt. Diese Kolben werden nacheinander in den App. (vgl. Fig. 42) eingeschaltet. Das untere Ende des Rohres *a* muß sich über der Flüssigkeitsfläche befinden. Nachdem das Rohr *d* geschlossen ist, saugt man einen Luftstrom durch den App. Die Trockenröhren sind mit Natronkalk gefüllt. Das Rohr *a* enthält etwas Baumwolle und *b* ein chemisch reines Filter. Wenn der App. mit CO₂-freier Luft vollkommen gefüllt ist, wird *a* in die Fl. getaucht, *c* wird geschlossen und durch gelindes Saugen bei *d* ein Teil der Fl. in die Pipette übergeführt. Um die Fehlerquelle zu vermeiden, die durch Absorption einer kleinen Menge gelöster Substanz durch Baumwolle und Filter entsteht, läßt man die zuerst übergehenden 50 ccm durch *c* weglaufen, wobei der Hahn unter *b* geschlossen sein muß. Dann wird die Pipette wieder gefüllt, die zwischen den beiden Strichen befindliche Flüssigkeitsmenge abgehoben und in dieser Menge der Lsg. die gel. Substanz bestimmt. Der App. ist auch bei Anwendung leicht flüchtiger Lösungsmittel mit Vorteil zu gebrauchen. Sobald das Filtrieren begonnen hat, verbindet man in diesem Falle die Trockenröhren mit Kautschukschlauch, wodurch das Filtrieren in einem vollständig geschlossenen Raume stattfindet. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 292—94. 17/2. Chem. Abt. des Pharmaz. Inst. Stockholm.)
JUNG.

Erik Schirm, *Sicherheitsapparat gegen zu weit gehendes Eindampfen und Abdestillieren nebst Vorrichtung für selbsttätigen Gasabschluß nach bestimmter Zeit*. Zur Inbetriebsetzung wird der untere zylindrische Raum *a* (Fig. 43) so weit mit W. gefüllt, daß *b* etwa 10 mm tief eintaucht, dann wird der App. in die abzudampfende Fl. so weit eingesenkt, daß *c* in der gewünschten Niveauhöhe endet, worauf man *d* öffnet und bei *e* das W. hochsaugt, bis die untere Öffnung von *b* frei geworden ist. Man schließt nun *d*, verbindet *h* mit der Gasleitung, *i* mit dem Brenner und entzündet diesen. Sobald das Niveau der eindampfenden Fl. das untere Ende von *c* erreicht hat, fließt die in *c* stehende Flüssigkeitssäule aus,

Luft dringt in f ein, und das W. sinkt in f nach a zurück, hierbei die Gaszufuhr zum Brenner unterbrechend. Die Kugeln g und k verhindern das Überspritzen von Fl. Der App. läßt sich gut reinigen, so daß er auch für quantitatives Arbeiten brauchbar ist. Setzt man den App. auf eine MARIOTTESche Flasche, deren Inhalt gleichmäßig abgeteilt ist, so erhält man eine Vorrichtung zum selbsttätigen Gasabschluß nach bestimmter Zeit. Der App. wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin geliefert. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 300—2. 17/2.)

JUNG.

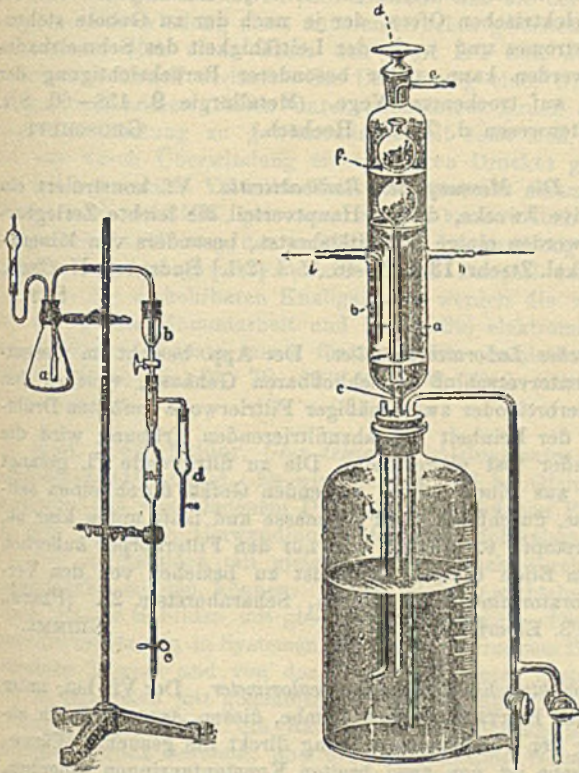


Fig. 42.

Fig. 43.

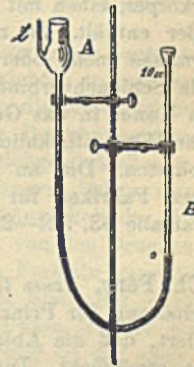


Fig. 44.

Jean Escard, *Über praktische Versuchsanordnungen zur Bestimmung der Dichte fester Körper von kleinem Volumen.* Die gebräuchlichen graduierten Gefäße zur Best. der Volumina fester Körper durch Flüssigkeitsverdrängung geben, zumal bei kleinen Körpern von unregelmäßiger Form, wenig genaue Resultate infolge der geringen Höhe der verdrängten Fl. Der Vf. beschreibt ein „Densivolumeter“, das sich besonders zur genauen Best. der D. von Edelsteinen eignet. Das Gefäß A, das zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers dient, ist seitlich mit einem vertikalen Röhrchen t von sehr kleinem Durchmesser versehen, an dem sich eine Marke befindet; unten steht es durch einen Schlauch mit einer 10 cm fassenden graduierten Meßröhre B in Verb. (vgl. Fig. 44). Der App., der ein kommunizierendes System bildet, wird so weit mit W. gefüllt, daß sich der Nullpunkt der graduierten Röhre B mit der Marke an t auf gleichem Niveau befindet. Nach

Einführung des Körpers in A hebt sich das Niveau; man stellt das ursprüngliche Niveau in t wieder her u. liest an B das verdrängte Volumen wieder ab. — Ein zweiter, ähnlicher App. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schlauchverbindung zwischen A u. B wegfällt. A ist oberhalb seines unteren Endes mit einem Hahn versehen; das Anfangsniveau in t wird nach Eintauchen des Körpers dadurch wiederhergestellt, daß man einen Teil der Fl. in das unter A befindliche Meßrohr B einfließen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 693—95. [11/3.*]) BUGGE.

F. Thomas, *Elektrischer Widerstandsofen für beliebige Badlängen*. Vf. beschreibt zwei Typen eines elektrischen Ofens, der je nach der zu Gebote stehenden Spannung des Betriebsstromes und nach der Leitfähigkeit des Schmelzbades verlängert oder verkürzt werden kann, unter besonderer Berücksichtigung der elektrischen Zinkgewinnung auf trockenem Wege. (Metallurgie 9. 158—60. 8/3. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen d. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

Julius v. Weszelszky, *Die Messung der Radioaktivität*. Vf. konstruiert ein *Blattelektroskop* für radioaktive Zwecke, dessen Hauptvorteil die leichte Zerlegbarkeit sein soll. Mit diesem werden einige Aktivitätsbest., besonders von Mineralwässern, ausgeführt. (Physikal. Ztschr. 13. 240—46. 15/3. [2/1.] Budapest. II. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

W. Bruns, *Ein praktisches Laboratoriumsfilter*. Der App. besteht im wesentlichen aus einem mit Excenterverschluß verschließbaren Gehäuse, welches den Filterkörper, einen mit Papierbrei oder zweckmäßiger Filtrierwolle gefüllten Drahtzylinder enthält. Je nach der Feinheit der abzufiltrierenden Trübung wird die Filtermasse mehr oder minder fest eingestopft. Die zu filtrierende Fl. gelangt mittels Schlauchverbindung aus einem höher stehenden Gefäß durch einen seitlichen Konus in das Gehäuse, durchfließt die Filtermasse und läuft unten klar ab. Ist das Filter allmählich verstopft, so braucht man nur den Filterkörper äußerlich abzubürsten. Der an einem Bilde erklärte App. ist zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, Scharnhorststr. 22. (Pharm. Zentralhalle 53. 321—22. 21/3. Elberfeld.) GRIMME.

Ch. Féry, *Neues thermoelektrisches Verbrennungscalorimeter*. Der Vf. hat, unter Beibehaltung der Prinzipien der BERTHELOTschen Bombe, diesen *Apparat* dahin abgeändert, daß die Ablesung der Temperaturerhöhung direkt die gesuchte Wärmemenge ermöglicht. Die Bombe ist von zwei breiten Konstantanringen umgeben, an die sich ein äußerer Metallmantel anlegt. Letzterer bildet also die kalte Verbindungsstelle eines Thermoelements, dessen warme Berührungsstelle die Bombe selbst ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 691—93. [11/3.*]) BUGGE.

Franz Hundeshagen, *Das quantitative Flachfilter*. Das Filter stellt eine Verb. des quantitativen Analysenfilters mit dem Flach- oder Nutschenfilter dar und bezweckt u. ermöglicht eine beschleunigte u. wirksame Filtration trüber Fl., sowie das Sammeln u. quantitative Auswaschen von Ndd. Die Herst. des Filters und das Arbeiten damit wird beschrieben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 92—94. 15/3. [2/3.] Stuttgart. Öffentl. chem. Lab. Dr. HUNDESHAGEN u. Dr. PHILIP.) RÜHLE.

Antoine De Saporta, *Vereinfachtes und leicht transportierbares, chemisches Apparatorium für landwirtschaftliche Analysen*. Es werden Winke gegeben betreffs Vereinfachung der Apparatur für zahlreiche technisch wichtige Best., welche es

dem reisenden Chemiker ermöglichen, brauchbare Analysen an Ort und Stelle auszuführen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 97—101. 24/3.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Wegscheider, *Über die Arbeitsleistung bei chemischen Umwandlungen*. Vf. unterzieht die Arbeitsleistung bei chemischen Umwandlungen einer eingehenden Besprechung und kommt zu dem Resultat, daß die bei einer isothermen Umwandlung zur Überwindung eines äußeren Druckes geleistete Arbeit nur dann für jedes entstehende Mol. eines Gases den Wert RT hat, wenn die Umwandlung unter konstantem Druck verläuft. Die Umkehrung einer Umwandlung läßt sich nur in einigen besonderen Fällen unter konstantem Druck ausführen. Die größte bei einer Umwandlung zu gewinnende Arbeit setzt sich aus einem Teil zusammen, der nur durch Überwindung eines äußeren Druckes gewonnen werden kann und nur bei konstantem Volumen Null wird, und aus einem Teil, der auch in anderer Weise, z. B. als EMK., gewonnen werden kann. Auch dieser letzte Teil kann bei geeigneter Ausführung der umkehrbaren Umwandlung durch Überwindung eines äußeren Druckes gewonnen werden. Am Beispiel der Dissoziation eines Gases, sowie an der umkehrbaren Knallgaskette werden die vorher abgeleiteten Formeln für die größte Gesamtarbeit und die größte elektromotorisch gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz, sowie für die EMK. chemischer Umwandlungen erläutert. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 233—38. 19/3. 1912. [22/12. 1911.] Wien. 1. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Rud. Wegscheider, *Über Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen bei ungleichförmigem Druck*. Es wird gezeigt, daß bei Gleichgewichten in heterogenen Systemen mit verschiedenem Druck in verschiedenen Phasen die Molenbrüche der an der möglichen Umwandlung beteiligten Molekelarten in Beziehungen stehen, die wie in Gebilden mit gleichförmigem Druck durch Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt werden können. Diese Gleichgewichtsbedingungen haben dieselbe Form wie in Gebilden mit gleichförmigem Druck. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Systemen mit ungleichförmigem Druck von den Drucken der einzelnen Phasen und von der Temp. wird durch dieselben Formeln ausgedrückt wie in Systemen mit gleichförmigem Druck; nur tritt an die Stelle der gesamten Volumänderung durch die Rk. die Volumänderung jener Phase, in der der zu ändernde Druck herrscht, und die einzusetzende Wärmetönung ist die unter den Bedingungen des Systems auftretende. Sind alle Phasen gasförmig, so sind die aus den räumlichen Konzentrationen oder Partialdrucken gebildeten Gleichgewichtskonstanten der Gebilde mit ungleichförmigem Druck identisch mit den betreffenden Gleichgewichtskonstanten des homogenen gasförmigen Systems. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 239—44. 19/3. 1912. [22/12. 1911.] Wien. 1. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Samuel Lifchitz, *Die Verschiebung der Teilchen bei der Brownschen Bewegung*. Der explosionsartige Stoß des Funkens ist die Ursache des Phänomens. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 761; C. 1911. I. 1575 und KÖNIG, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1160; C. 1911. I. 1791.) Die vom Vf. beobachtete Verschiebung der Teilchen bei der Brownschen Bewegung ist nicht das Ergebnis der oszillierenden Entladung des Funkens, sondern auf den ersten explosionsartigen Stoß des letzteren zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 689—91. [11/3.*]) BUGGE.

J. Böeseken, *Affinität und Valenz*. Die Auffassung, daß zwischen den verschiedenen Atomen eines Moleküls eine gewisse Gegensätzlichkeit bestehe (Rec.

trav. chim. Pays-Bas 29. 85; C. 1910. I. 1501), gestattet eine befriedigende Darst. der Valenz der Atome und zugleich eine vernünftigeren Vorstellung von der Konfiguration der Moleküle. Man braucht nur anzunehmen, daß eins der in Frage kommenden Atome einen vorwiegenden Einfluß ausübt, und daß dies Atom imstande ist, den Gegensatz zwischen mehreren schwächeren Atomen zu vernichten oder abzuschwächen. Die Atome, deren gegenseitige Anziehungskraft verschwunden oder vermindert ist, werden sich dann räumlich um das zentrale Atom gruppieren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 76—79. 15/3. Delft.) HENLE.

Jacques Boselli, *Reaktionsgeschwindigkeiten in mehrphasigen heterogenen Systemen*. Im ersten Teile der Arbeit werden die Theorien der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit von WILDERMANN, von NERNST und von JÜTTNER besprochen.

Gegen das logarithmische Gesetz von Wildermann $\ln \left(\frac{x_0}{x_0 - x} \right) = k \cdot S \cdot t$, wo S die Oberfläche des zu lösenden Stoffes, x_0 die bei der Sättigung und x die zurzeit t gel. Menge dieses Stoffes bedeutet, wird eingewendet, daß die Lösungsgeschwindigkeit der Oberfläche S nicht immer proportional zu sein braucht. Wird die Fl. gerührt, so hängt die Auflösungsgeschwindigkeit von der Orientierung des zu lösenden Körpers gegen die Bewegung der Fl. ab. Gegen die Nernstsche Diffusionstheorie, die an den Systemen fest-flüssig (BRUNNER u. a.), gasförmig-flüssig (JULIUS MEYER u. a.) und fest-gasförmig (HANTZSCH u. a.) bestätigt werden konnte, wird eingewendet, daß das Vorhandensein eines thermodynamischen Potentialsprunges an zwei benachbarten Punkten noch keine unendlich schnelle Gleichgewichtseinstellung bedingt. Sonst müßten alle Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen Systemen unendlich groß sein. Ferner braucht ebensowenig wie bei WILDERMANN Proportionalität zwischen Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit zu herrschen. Vor allem soll aber die NERNSTSche Theorie zu schematisch sein. Durch die Annahme einer unbeweglichen Diffusionsschicht wird die Diffusion noch mit der Konvektion verwickelt. Schließlich trifft die angenommene Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit nicht immer zu.

Es werden ferner einige Arbeiten für verschiedene Typen an heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten besprochen. 1. Geschwindigkeit der Änderung des physikalischen Zustandes. Hierher gehören die Unterss. von WILDERMANN, NOYES und WITNEY, BRUNER und TOLLOZKO u. a. Als Beleg dafür, daß sich die NERNSTSche Diffusionstheorie hier nicht immer anwenden läßt, wird die Unters. von JULIUS MEYER über die Auflösungsgeschwindigkeit der Kohlensäure in W. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 249—52; C. 1909. I. 1751) besprochen. 2. Reaktionsgeschwindigkeiten mit chemischer Vereinigung. Als Beispiel wird die von HANTZSCH untersuchte Addition von NH_3 durch feste SS. u. Pseudosäuren erwähnt. 3. Heterogene Katalyse, wie z. B. die B. von W. oder von SO_2 unter der Einw. von Pt. 4. Autokatalyse, wie z. B. die Zers. des SbH_3 nach STOCK. 5. Mikroheterogene Katalyse, wie z. B. die Zers. des H_2O_2 durch kolloidales Pt.

Im zweiten Kapitel bringt der Vf. eigene theoretische Betrachtungen, die bereits früher referiert worden sind (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 256—59; C. 1911. I. 1023).

Im dritten Kapitel werden verschiedene App. beschrieben, die Vf. zu seinen eigenen Unterss. benutzt hat. Die sich hier anschließenden Verss. sind ebenfalls schon referiert worden (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 374—75; C. 1911. I. 1174; C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 602—3; C. 1911. I. 1476). (Journ. de Chim. physique 9. 689—755. 15/12. 1911; 10. 3—72. 25/3. 1912.) MEYER.

Adolf Heydweiller, *Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang*. III. Die Ionenmoduln der Dichte im Wasser. Die vorliegende Ab-

handlung erweitert das in der ersten Abhandlung (Ann. der Physik [4] 30. 873; C. 1910. I. 497) mitgeteilte Versuchsmaterial. Die Verss., die zum Teil gemeinsam mit Clausen ausgeführt wurden, erstrecken sich auf Messungen der D. und elektrischen Leitfähigkeit der Lsgg. in W. von den Chloraten von *H, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Cu*, der Chromate von *Li, Na, Mg, Lithiumjodat, Rhodan-ammonium, Zinknitrat*, der Acetate von *Li, Na, NH₄, Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, Cu*, der Fluoride von *Na, NH₄, Ag, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Jodsäure*, der Rubidiumsalsze von *Cl, Br, J, NO₃, SO₄*, von Natriumsilikat, Zinkchlorid u. Kupfer-nitrat. Die Resultate (18°) werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Sie bestätigen durchweg die in der ersten Mitteilung gegebene Gleichung und gestatten die Ionenmoduln mit großer Genauigkeit auszurechnen. Die Dichtemoduln der einwertigen und einatomigen Ionen ordnen sich in einer Reihe, die nach ganz Vielfachen einer kleinen Zahl fortschreitet. Die Moduln der zweiwertigen einatomigen Ionen fügen sich dieser Reihe mit geringerer Annäherung. Aus den Dichteänderungen bei der Auflösung kann man ferner noch folgende Schlüsse ziehen: Die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels wirkt auflockernd auf die nicht ionisierten Molekeln. Molekeln, die in festem Zustande hydratisiert sind, binden auch in der Lsg. W.-Molekeln, zu mindestens dem gleichen Betrage, und zwar unter Volumenverminderung. Auch die Ionen hydratisieren sich unter Kontraktion, von einem Ion scheinen etwa 3–4 Wassermolekeln gebunden zu werden. Eine merkliche Mitwirkung der Elektrostriktion auf die Kontraktion der Lsg. konnte nicht festgestellt werden. (Ann. der Physik [4] 37. 739–71. 26/3. [14/1.] Rostock. Physik. Inst.) SACKUR.

Otto Faust, *Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandtschaft der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit ihrem Dampfdruck*. Es werden die Dichten und Viscositäten der folgenden elf Gemische bestimmt für die VON ZAWIDSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 129; C. 1900. II. 1005) schon die Dampfdruckkurve festgestellt hat: *Benzol-Äthylenchlorid* bei 0°, +19,4° u. +50'; *Chloroform-Aceton* bei -13°, 0°, +19°, +39°; *Pyridin-Essigsäure* bei +18,4°, +40°, +70', +99°; *Pyridin-Wasser* bei 0°, +18,3°, +25,1°, +55,5°, +77°, +100°; *Essigsäureanhydrid-Wasser* bei 0°, +18°, +73°; *Essigsäure-Anilin* bei +18°, +59°, +100°; *Aceton-Schwefelkohlenstoff* bei -13°, -10°, 0°, +15°, +32°, +35°; *Aceton-Äthyläther* bei 0°, +14°, +32°; *Pyridin-Anilin* bei +19°, +58,6°, +100°; *Essigsäure-Aceton* bei 0°, +18°, +42°; *Anilin-Aceton* bei +18°, +41°. Bei der Betrachtung des Verlaufs der Viscositätskurven kann man drei verschiedene Typen unterscheiden, nämlich Viscositäten, welche gleich, größer oder kleiner sind, als sie sich nach der Mischungsregel aus den Viscositäten der Komponenten berechnen lassen. Am häufigsten ist der letzte Fall. Gemische, bei denen der Dampfdruck kleiner ist als nach der Mischungsregel zu erwarten ist, hatten eine größere Viscosität als erwartet werden konnte. Das trifft zu für die Gemische: *Pyridin-Essigsäure, Anilin-Essigsäure, Essigsäureanhydrid-Wasser und Chloroform-Aceton*. Bei den drei ersten ist wohl die B. einer chemischen Verb. anzunehmen, bei dem letzten nicht ausgeschlossen. Ein Gemisch mit größerem Dampfdruck und kleinerer Viscosität ist *Schwefelkohlenstoff-Aceton*; bei tieferer Temperatur zeigt seine Viscosität ein Minimum. Beim Gemische *Pyridin-Wasser* zeigt sowohl die Dampfdruck- als auch die Viscositätskurve ein Maximum, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß sich im fl. Zustand eine Verb. bildet, die im Dampfzustand fast ganz zerfällt. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der Seite des Stoffes, der die größere Viscosität hat, im *Aceton-Chloroformgemisch* z. B. nach der Seite des Chlf., das Minimum verschiebt sich hierbei nach der Seite des Stoffes mit kleinerer Viscosität. Der Tem-

peraturkoeffizient der inneren Reibung ist am größten bei den Gemischen, deren innere Reibung am höchsten über dem nach der Mischungsregel berechneten Werte liegt, und am kleinsten für die Gemische, deren innere Reibung am meisten unter dem nach der Mischungsregel berechneten Wert liegt, d. h. die Viscosität eines binären Flüssigkeitsgemisches nähert sich mit steigender Temperatur mehr u. mehr der nach der Mischungsregel berechneten Viscosität. Das Verhalten der Gemische steht im Einklang mit der Annahme, daß die innere Reibung um so größer ist, je größer der Assoziationsgrad, und mit zunehmender Dissoziation abnimmt. Schließlich ist noch zu sagen, daß überall wo sich ein starkes Abweichen der Viscosität von der Mischungsregel zeigt, auch die Dichte in demselben Sinne von der Mischungsregel abweicht.

Im folgenden ist dann versucht worden, eine Beziehung zwischen Viscosität und Dampfdruck, wie sie sich bei Flüssigkeitsgemischen gezeigt hat, auch bei den reinen Stoffen zu ermitteln. Untersucht wurden Stoffe mit normalem Mol.-Gew.: Anilin, Äthylbromid, n-Oktan, Toluol, Methylbutyrat, Propylacetat, Äthylpropionat, n-Heptan, Methyl-i-butyrat, Propylformiat, Methylpropionat, Äthylacetat, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyljodid, n-Hexan, Chloroform, Methylacetat, Schwefelkohlenstoff, Äthylbromid, n-Pentan, Äthyläther, und assoziierte Stoffe: Heptylsäure, i-Buttersäure, Amylalkohol, Propionsäure, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol, Essigsäure, Propylalkohol, Wasser, Ameisensäure, Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Methylformiat. Im ersten Teil fallen die Zahlen für die Viscositäten ziemlich regelmäßig. Die gewählte Anordnung nach steigendem Dampfdruck ist also im allgemeinen eine Anordnung nach fallenden Viscositäten. Einige Stoffe fallen aus der Regelmäßigkeit etwas heraus, n-Oktan, n-Heptan, Benzol, n-Hexan, am stärksten Tetrachlorkohlenstoff, Chlf. u. Äthyljodid. Es sind das, abgesehen von n-Oktan und n-Pentan, Stoffe, welche im Verhältnis zu ihrem recht hohen Mol.-Gew. ein auffallend kleines Volumen haben. Für die assoziierten Stoffe fehlen die eben gefundenen Beziehungen zwischen Viscosität und Dampfdruck fast ganz. Dagegen zeigt sich, daß bei assoziierten Stoffen bei gleicher Zunahme des Dampfdrucks die Abnahme der Viscosität größer ist als bei Stoffen mit norm. Mol.-Gew. Es scheint also, daß mit einem Abnehmen des Assoziationsgrades eine Abnahme der inneren Reibung verknüpft ist. Als Anhang zur Arbeit ist ein Literaturverzeichnis der Arbeiten über innere Reibung von Lsgg. u. Flüssigkeitsgemischen gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 97—123. 20/2. 1912. [30/11. 1911.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)

LEIMBACH.

The Svedberg, *Diffusionsgeschwindigkeit und Teilchengröße disperser Systeme*. II. (Forts. von Arkiv för kemi, mineral. och geol. 3. Nr. 22; C. 1910. I. 889; ferner Ztschr. f. physik. Ch. 67. 105; C. 1909. II. 954; SVEDBERG u. ANDREEN-SVEDBERG, Ztschr. f. physik. Ch. 76. 145; C. 1911. I. 1397.) Für den *Radius kolloidaler Teilchen* in Goldsolen fand Vf. nach der Formel von SUTHERLAND und EINSTEIN $1,25 \mu\mu$, nach der Formel von v. SMOLUCHOWSKI $2,97 \mu\mu$, während die Keimmethode von ZSIGMONDY $1,33 \mu\mu$ ergab. Hierdurch ist die Formel von SUTHERLAND und EINSTEIN experimentell bewiesen. (Arkiv för kemi, mineral. och geol. 4. Nr. 12. 1—7. Sep. v. Vf.; 22/2. [19/1.] 1911. Upsala. Chem. Lab.) GROSCHUFF.

The Svedberg und Katsuji Inouye, *Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen*. Dritte Mitteilung. (Forts. von SVEDBERG, Arkiv för kemi, mineral. och geol. 2. Nr. 29 u. 34; C. 1907. II. 1202; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 853. 909; C. 1907. I. 148. 399; ferner vgl. SVEDBERG u. INOUE, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 153; C. 1911. II. 1763.) Vf. beschreiben Verbesserungen der ultramkr. Methode von SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 571; Ztschr. f.

Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 1; C. 1910. I. 2047; II. 1015) zur *Messung der Brownschen Bewegung* und teilen Verss. an Goldhydrozolen mit (die Ergebnisse vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 49; C. 1911. II. 1508). (Arkiv för kemi, mineral. och geol. 4. Nr. 19. 1—20. Sep. v. Vff.; 4/10. [6/5.] 1911. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

R. Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. VI. Mitteilung.* (V. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 75. 710; C. 1911. I. 778.) Bei einer größeren Reihe bisher untersuchter Stoffe verlief der Krystallisationsvorgang langsamer, in den meisten Fällen sogar recht erheblich langsamer als der Auflösungs vorgang. Ging man von gewissen bisher an die Stoffe gestellten, für die vorliegende Unters. aber bedeutungslos gewordenen Forderungen ab, so ließ sich eine ganze Anzahl Stoffe finden, die selbst bei der intensiven Rührung von 700 Umdrehungen in der Minute mit einem besonders geeigneten Rührer mit genau der gleichen Geschwindigkeit krystallisierten, als sie sich auflösten. Hierher gehören: *Kaliumnitrat*, *Kaliumchlorat*, *Oxalsäure*, *Kaliumchlorid*. Auch in diesen Fällen wird aber die Krystallisation durch Zusatz anfärbender Farbstoffe vorzeitig zum Stillstand gebracht, während die Auflösung durch diese Zusätze entweder gar nicht beeinträchtigt oder mehr oder weniger verlangsamt wird, jedoch stets asymptotisch das Gleichgewicht erreicht. Nur im einen Fall des *Sublimats* konnte auch bei der Auflösung das Gleichgewicht nicht erreicht werden, was sich aber zwanglos mit der Annahme erklärt, daß sich an der Oberfläche eine chemische Veränderung vollzieht.

Durch Steigerung der Rührintensität wird die Auflösungs- und Abscheidungs geschwindigkeit nur sehr gering, ja nur gerade noch nachweisbar beeinflusst. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Dicke der umgerührten Schicht bei Rührgeschwindigkeiten von ca. 500 Umdrehungen in der Minute einen unteren Grenzwert erreicht, der mit der Dicke der adsorbierten Schicht identisch ist. Man kann das erhaltene Resultat also auch so formulieren: Oberhalb einer gewissen Rührgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit der rasch verlaufenden heterogenen Vorgänge nur durch die Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts geregelt. Aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial werden nun noch einige Schlußfolgerungen auf die Natur des Krystallisations- u. Lösungsvorganges gezogen; insbesondere wird auch das Abbremsen der Krystallisation durch Farbstoffe als Diffusionsphänomen gedeutet und durch die langsame Diffusion des Farbstoffs in dem Krystall erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 71—96. 20/2. 1912. [18/11. 1911.] Jena. Mineralog. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

G. Grube, *Beiträge zur Passivitätstheorie.* Die Polarisierbarkeit von unangreifbaren Elektroden, die in *Ferrocyan-Ferricyan*kalilsgg. tauchen, ist sowohl von JUST wie von LE BLANC untersucht worden. JUST schloß aus seinen Verss. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 513; C. 1908. II. 1423) daß die Oxydation des Ferrocyanions ein langsamer Vorgang, wahrscheinlich verbunden mit einer Umlagerung, sei, während LE BLANC zu dem entgegengesetzten Resultat kam (Abhandlungen der Bunsengesellschaft 3). Der Vf. hat angreifbare u. unangreifbare Elektroden in neutraler und alkalischer Lsg. derart untersucht, daß er die Anodenpotentiale, die sich bei Polarisierung mit verschiedenen Stromstärken einstellen, gegen eine Normalelektrode bestimmte. Aus den in Tabellen und Kurven ausführlich wiedergegebenen Resultaten ersieht man, daß sich je nach dem Elektrodenmaterial zwei verschiedene Zustände an der Anode ausbilden können, die durch die Lage des Potentials gekennzeichnet sind: 1. Es tritt stärkere Polarisierung ein, die von den Versuchsbedingungen abhängt und bei konstanter Stromstärke mit der Zeit ansteigt. 2. Es tritt geringe, in der Zeit unveränderliche Polarisierung ein, die nur auf Konzentrations-

änderungen während des Stromdurchganges zurückzuführen ist. Der erste Fall tritt ein bei Nickel, Kobalt, Kupfer in alkalischer, sowie bei Eisen, Blei, Silber, Zink in neutraler und alkalischer Lsg. Der zweite Fall tritt ein bei Platin und Gold in neutraler u. alkalischer Lsg., bei Nickel, Kobalt, Kupfer nur in alkalischer Lsg. Im Falle 1 konnte meistens die B. einer unlöslichen Deckschicht an der Elektrode beobachtet werden.

Die Versuchsergebnisse stehen in Beziehung zu den Passivitätserscheinungen; denn der Eintritt einer starken Polarisation an den Metallen, deren anodische Auflösung sonst schon bei niedrigem Potential eintritt, ist an eine Passivierung geknüpft. Der Vf. kommt durch eingehende Diskussion seiner Resultate, sowie der von älteren Autoren zu dem Schluß, daß als primäre Ursache für das Auftreten der anodischen Passivität eine Sauerstoffbeladung der Elektrode aufzufassen ist. Genügt diese Beladung nicht, um vollkommene Passivität herbeizuführen, so liegt die Möglichkeit für das Auftreten einer Deckschichtenpassivität vor. Die Theorien der Sauerstoffbeladung und Deckschichtenbildung schließen sich daher nicht aus, sondern ergänzen sich. Über die Art und Weise, wie die Sauerstoffbeladung der Anode die Kationenbildung verzögert, kann auf Grund der vorliegenden Verss. nichts ausgesagt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 189—211. 15/3. [19/2.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. und physik. Chemie.) SACKUR.

G. A. Hemsalech, *Der Einfluß der Kapazität, der Selbstinduktion und der Funkenstrecke auf die Projektionsgeschwindigkeit der leuchtenden Dämpfe im elektrischen Funken*. Der Vf. hat früher gezeigt, daß man mit Hilfe eines Luftstroms die Geschwindigkeit der von einer Oszillation eines Selbstinduktionsfunkens produzierten leuchtenden Dämpfe für eine gegebene Spektralstrahlung bestimmen kann. In der vorliegenden Arbeit werden die Bahnen der leuchtenden Dämpfe verschiedener Elemente, hauptsächlich des Bleis, untersucht. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Dämpfe durch Änderungen der Kapazität nicht merklich beeinflußt wird; sie verändert sich aber umgekehrt mit der Selbstinduktion des Entladungstromkreises u. direkt mit der Funkenstrecke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 767—69. [18/3.*]) BUGGE.

W. Matthies, *Findet im Quecksilbervakuumlichtbogen ein elektrischer Massentransport statt, und tritt an der Hg-Anode ein von der Stromdichte und dem Anodenfalle abhängiger Reaktionsdruck auf? Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn A. Perot: „Sur la luminescence de l'arc au mercure dans le vide“*. PEROT hat aus seinen Verss. die Ansicht gewonnen (Journ. de Phys. [5] 1911. 609. August), daß im Hg-Bogen ein Massentransport von positiv geladenen Hg-Atomen von der Anode zur Kathode stattfindet, der dem FARADAYSchen Gesetze entsprechen würde, falls nicht eine Gewichtsabnahme der Kathode durch Verdampfung eintreten würde. Da diese Anschauung unseren früheren Ansichten über den Mechanismus des Hg-Bogens, sowie älteren Verss. des Vfs. widerspricht, so hat der Vf. neue Verss. ausgeführt, bei denen der Stand des Hg in den beiden Schenkeln der völlig evakuierten Lampe mit dem Kathetometer gemessen wurde. Es ergab sich, daß im stationär brennenden Bogen der Stand des Hg konstant wird, bzw. um einen konstanten Wert herum schwankt. Auch durch theoretische Überlegungen wird die Unrichtigkeit der PEROTSchen Verss. nachgewiesen. Der Lichtbogenstrom ist daher als reiner unipolarer Elektronenstrom aufzufassen. (Ann. der Physik [4] 37. 721—38. 26/3. 1912. [8/12. 1911.] Münster i. W.) SACKUR.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. V. Bemerkungen über die Dissoziation der geschmolzenen Salze*. (IV. vgl. Ztschr. f. physik.

Ch. 73. 252; C. 1910. II. 275.) Unter Benutzung des Beobachtungsmaterials von R. LORENZ und seinen Schülern GOODWIN, K. ARNDT, TAMMANN und anderen sind aus den Gleichungen:

$$\lambda_o = (u_w + v_w) \frac{\eta_w}{\eta_e} \quad \text{und:} \quad \lambda_c = \frac{k}{C \cdot 10^{-3}},$$

in denen u die gewöhnliche Ionenbeweglichkeit nach KOHLRAUSCH u. ARRHENIUS, η die Reibungskoeffizienten, die Indices w und s „wss. Lsg.“ und „geschmolzenes Salz“ und C die Konzentration des geschmolzenen Salzes in g-Molen pro Liter bedeuten, für Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumchlorid und Natriumbromid das Molekularleitvermögen λ_o bei vollständiger Dissoziation und λ_c berechnet werden. Das gefundene Leitvermögen der geschmolzenen Salze ist durchweg von der gleichen Größenordnung wie der unter dem Gesichtspunkt, daß die Ionen dem Lösungsmittel fremd sind, berechnete Grenzwert. Der Schluß, daß die geschmolzenen Salze vollständig dissoziiert sind, ist demgemäß nicht zwingend.

Zur Erklärung der bei den geschmolzenen Salzen in Betracht kommenden Verhältnisse nimmt Vf. zwei Arten von elektrolytischem Leitvermögen, einmal das sogen. HITTORFSche Leitvermögen der dem Lösungsmittel fremden Ionen u. dann das sogen. GROTHUSSche Leitvermögen der dem Lösungsmittel verwandten Ionen. Es zeigt sich, daß das GROTHUSSche experimentell gefundene Leitvermögen ungefähr 2—3-mal so groß ist als das HITTORFSche aus den Atomradien berechnete. Auf Grund vorstehender Betrachtungen wurde schätzungsweise berechnet, daß Natriumnitrat bei ca. 388° zu 31,5% dissoziiert ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 63—70. 20/2. 1912. [Sept. 1911.] Frankfurt a. M. Inst. f. physikal. Chemie am physikal. Verein.)

LEIMBACH.

Ferdinand Bernard Thole, *Die Herstellung von Leitfähigkeitswasser*. (Vgl. HARTLEY, CAMPBELL, POOLE, Journ. Chem. Soc. London 93. 428; C. 1908. I. 1759.) In einem Dampfentwicklungskessel (6 l) läßt man destilliertes W. 20 Min. langsam kochen und verschließt dann den Kessel mit einem Stopfen, der neben dem Sicherheitsrohr ein Spiralrohr mit senkrecht nach oben gerichteter Achse trägt, in welchem mitgerissene Flüssigkeitsteilchen zurückgehalten werden. Das durch Kondensation in einem senkrecht abwärts gerichteten Kühler erhaltene *Leitfähigkeitswasser* wird in einem auf einer elektrisch heizbaren Platte stehenden Kolben gesammelt, durch dessen Stopfen außer dem Kühlerrohr ein Heber und ein zu einem mit einem Natronkalkrohr versehenen Gefäß führendes Glasrohr geht. Die zuerst übergelassenen 1,5 l W. zeigen eine Leitfähigkeit von 1,8 reziproken Ohm bei 25°, dann folgen 2 l mit 1,5 rezipr. Ohm; erhitzt man dieses W. schnell zum Sieden, so sinkt die Leitfähigkeit auf 1,3—1,2 rezipr. Ohm (25°). (Journ. Chem. Soc. London 101. 207—10. Februar. East Ham Technical College.)

FRANZ.

Engène Fouard, *Die Osmometrie der Salzlösungen und die Theorie von Arrhenius*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 249—61. — C. 1912. I. 5.) MEYER.

Eugene C. Bingham, *Fluidität und Dampfdruck*. 13. Mitteilung. (12. vgl. Amer. Chem. Journ. 46. 278; C. 1911. II. 1670.) Die Fluidität und der Dampfdruck unassoziierter Verb. stehen in einer einfachen Beziehung zueinander. Multipliziert man die Fluidität aller unassoziierter Verb. bei ihren Kpp. mit einem Faktor der Art, daß diese Verb. beim Kp. eine u. dieselbe Fluidität haben, so fällt für alle diese Substanzen stets die Kurve des Prod. der Fluidität und dieses Faktors mit der bei derselben Temp. beobachteten Dampfdruckkurve zusammen. Diese Beziehung wurde

geprüft an *Pentan*, *Hexan*, *Octan*, *Diäthyl*, *Methylpropyl*, *Äthylpropyl*, *Dipropyl*, *Methylformiat*, *Äthylformiat*, *Propylformiat*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylacetat*, *Methyl-*, *Äthylpropionat*, *Methylbutyrat*, *Methylisobutyrat*. Bei Dampfdrucken über 100 mm ist der durchschnittliche Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Dampfdrucken wenig über 3%. Hoch assoziierte Substanzen zeigen diese Beziehung nicht; ihre Dampfdrucke scheinen langsamer zu wachsen. (Amer. Chem. Journ. 47. 185—96. März 1912. [29/10. 1911.] Richmond Va., Richmond College.) LEIMBACH.

Gordon S. Fulcher, *Der Stark-Dopplereffekt an Wasserstoffkanalstrahlen in Luft*. Da durch den Zusammenstoß von Kanalstrahlen mit Gasmolekülen Licht erzeugt wird, macht Vf. den Vers., die Einzelheiten des Stark-Dopplereffektes durch die Annahme zu erklären, daß derartige Zusammenstöße den Gesetzen des gewöhnlichen vollkommen elastischen Stoßes gehorchen. Es ergab sich, daß diese Annahme zwei weitere, ziemlich unwahrscheinliche Annahmen involviert, nämlich, daß neutrale Kanalstrahlen nicht die Emission einer merklichen Lichtmenge veranlassen, und daß es die getroffenen, nicht die auftreffenden Moleküle sind, die das den Starkeffekt zeigende Licht emittieren. Auch der Umstand, daß α -Teilchen bei der Ionisierung von mehr als je 10^5 Luftmolekülen nur wenig zerstreut werden, legte die Vermutung nahe, daß die Annahme eines vollkommen elastischen Stoßes falsch war. Vielmehr zeigt das Ausbleiben einer Ruhelinie des emittierten Lichtes, daß die Strahlen einen großen Teil der Bewegungsgröße nach dem Zusammenstoße beibehalten und keine Bewegungsgröße an die getroffenen Moleküle abgeben. Die Zusammenstöße scheinen ihrer Natur nach zwischen den vollkommen elastischen Zusammenstößen gewöhnlicher Gasmoleküle u. den fast vollkommen unelastischen von α -Strahlen mit Gasmolekülen zu stehen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Original einzusehen. (Physikal. Ztschr. 13. 224—28. 15/3. [1/2.] Univ. Wisconsin.) BYK.

Edgar Meyer, *Über die Struktur der γ -Strahlen*. Zur Entscheidung der Diskussion mit CAMPBELL (vgl. S. 704) hat der Vf. seine früheren Verss. erweitert. Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. Die Versuchsergebnisse sind weder mit der Theorie von BRAGG, noch mit der einfachen Lichtquantentheorie völlig in Einklang zu bringen, vielleicht am besten mit der Theorie von SOMMERFELD (S. 310). Wahrscheinlich besitzen die γ -Strahlen einen gewissen partiell anisotropen Charakter. (Ann. der Physik [4] 37. 700—20. 26/3. 1912. [28/12. 1911.] Aachen. Physik. Inst.) SACKUR.

Cecil Reginald Crymble, *Die Beziehung zwischen den Absorptionsspektren der Metallionen und ihrer Wertigkeit*. Bezeichnet man eine n. Salzlsg. als nicht absorbierend, wenn sie in 10 mm dicker Schicht alle Strahlen mit längeren Wellen als λ 2350 durchläßt, dann lassen sich die Metallionen in zwei Gruppen teilen: Hat das Metall konstante Wertigkeit, so ist die Lsg. durchlässig, tritt das Metall in verschiedenen Wertigkeitsstufen auf, so absorbiert die Lsg. Gleichzeitig sind die nicht absorbierenden Metalle elektropositiver als die absorbierenden; auch hier ist die Trennung der Gruppen eine scharfe, wenn man vom Mn absieht, das in der Spannungsreihe vor Zn und Cd steht, doch scheint es bemerkenswert zu sein, daß Manganosalze in hohem Maße diaktin sind. (Journ. Chem. Soc. London 101. 266—73. Februar. Belfast. Queen's Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb. London. Univ. College. Chem. Labb.) FRANZ.

W. Voigt und H. M. Hansen, *Das neue Gitterspektroskop des Göttinger Institutes und seine Verwendung zur Beobachtung der magnetischen Doppelbrechung im*

Gebiete der Absorptionslinien. In Fällen, in denen es sich darum handelt, verschiedene Teile des auf den Spalt eines Spektroskopes geworfenen Bildes getrennt zu erhalten, ist der Astigmatismus des ROWLANDSchen Konkavgitters störend. In diesem Falle ist ein planes Reflexionsgitter vorzuziehen, bei welchem das LITROWSche Prinzip der Autokollimation verwendet wird. Es bietet auch gewisse Vorteile, bzgl. des Auflösungsvermögens. Man kommt ferner mit einem einzigen abbildenden Element — Hohlspiegel oder Objektiv — aus. Vff. entscheiden sich für ein achromatisches Objektiv, weil es größere Lichtintensität als ein Spiegel gibt und sich leichter montieren läßt. Zur Herst. einfarbigen Lichtes dient ein Monochromator aus einem Prisma, einem Spiegel und zwei Linsen. Das Objektiv wurde von C. A. STEINHEIL in U-V Kron- und Flintglas hergestellt. Die Achromasie hat bei den durchweg monochromatischen Beobachtungen keine direkte Bedeutung, gestattet aber die am App. nötigen Verstellungen beim Übergang von einer Farbe zur anderen in engen Grenzen zu halten. Die sphärische Aberration war gut korrigiert. Um beim Übergang zu einer anderen Farbe die Abstände Spalt-Objektiv und Objektiv-Bild in gleichem Maße zu ändern, empfiehlt es sich, das Objektiv zu verschieben. Aus diesen Gesichtspunkten ergab sich die Einrichtung des Spektroskops im einzelnen, die durch die originale Werkstattzeichnung erläutert wird. Das Plangitter ist 13,3 cm breit, hat 600 Linien auf 1 mm u. ist von A. A. MICHELSON in Chicago mit seiner nach neuen Prinzipien gebauten und justierten Maschine geteilt. Ein direkter Vergleich des MICHELSONSchen Plangitters mit einem ROWLANDSchen Konkavgitter zeigt die Überlegenheit des ersteren, bzgl. der auflösenden Kraft. Das theoretische Auflösungsvermögen des Plangitters ist in der dritten Ordnung rund 240000; es ergibt sich experimentell zu 200000, d. h. nahezu ideal. Die Größe der photographischen Bilder wurde durch Einbauen eines Negativsystems gesteigert.

Mit dem beschriebenen App. wurde von den Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes die gewöhnliche Doppelbrechung untersucht, die sich im Bereiche einer Absorptionslinie bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes einstellt. Zur Herst. des Magnetfeldes diente ein großer DUBOISScher Magnet, der Felder von 30000 Gauss leicht und dauernd erzeugte. Die Erscheinungen stellen sich mit diesen Hilfsmitteln mit überraschender Klarheit u. Schönheit dar. Die Methode selbst war eine schon im Jahre 1898 von W. VOIGT angewandte Interferenzmethode. Bei Erregung des Magneten lösen sich die ursprünglich horizontalen Interferenzstreifen im Gebiete der ZEEMANSchen Zerlegung in Zickzacklinien auf, die photographiert und in dieser Arbeit reproduziert wurden. Die benutzte Substanz war Na-Dampf. Die Aufnahme der D_1 -Linie entspricht genau dem theoretischen Verlauf der Streifen. Die an der D_2 -Linie beobachteten Erscheinungen erklären sich dadurch, daß diese, wie bekannt ist, sich im Magnetfeld in ein Sextuplett verwandelt. Die charakteristische Form, nach welcher für jede Art von Zerlegung bei der Beobachtungsmethode der Vff. die Interferenzkurven im Magnetfeld verzerrt werden, legte es nahe, auf ihre Beobachtung eine Methode zur Unters. des Zeemaneffektes bei solchen Linien zu gründen, die zu diffus sind, um eine direkte Beobachtung jenes Effektes zu gestatten. Bei einer L_1 -Linie, auf die diese Methode angewandt wurde, erwies sie sich insofern als überflüssig, als auch ohnedies hier direkt ein Triplet sich nachweisen ließ. Doch blieb die Methode dadurch von Wert, daß sich mit ihrer Hilfe erstmalig eine n-Tripletlinie derart umkehren ließ, daß man die Begleiterscheinungen des Zeeman-effektes (Doppelbrechung) beobachten konnte. (Physikal. Ztschr. 13. 217—24. 15/3. [Mitte Januar] Göttingen. Theor.-Physik. Inst. der Univ.) BYK.

F. Paschen, *Die Asymmetrie des Zeemanschen Triplets.* Prioritätsreklamation

für P. GMELIN (Physikal. Ztschr. 9. 212; C. 1908. I. 1517) gegenüber MARTINEZ RISCO (vgl. S. 974). (Physikal. Ztschr. 13. 252—53. 15/3. [21/2.]) BYK.

J. Koenigsberger und K. K pferer, *Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern*. Die Vf. haben Absorptions- und Reflexionsmessungen an einer Reihe von Farbstoffen gemessen, und zwar an *Indigo*, *Dianilidoanthrachinon*, *Alizarin*. Die hierzu erforderlichen dünnen Schichten wurden durch schnelles Verdampfen im Vakuum und Kondensieren an einer gekühlten Platte hergestellt, ihre Dicke wurde durch Interferenzmessungen berechnet. Ferner wurde die Absorption in den Dämpfen der untersuchten Farbstoffe, sowie einiger Metalle und von *Selen* bestimmt. Die Resultate der Unters., deren experimentelle Einzelheiten an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen, werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die untersuchten Farbstoffe besitzen einfache einheitliche Gebiete selektiver Absorption. Mit steigender Temp. nimmt die Dämpfung und damit die Ausbreitung des Absorptionsgebietes zu, die Eigenschwingung verschiebt sich nach gr oeren Wellenlängen hin. Die Dämpfe der im festen Zustande untersuchten Farbstoffe besitzen die gleiche Anzahl schwingender Elektronen und nahezu dieselbe Dämpfung der Eigenschwingung. Die Dämpfung ist daher innermolekular. Sie hängt wahrscheinlich mit der kinetischen Energie zusammen, welche die einzelnen Teile des Moleküls aufnehmen, und wächst daher proportional \sqrt{T} . Alle untersuchten Dämpfe von Elementen und Verbb. zeigen, soweit sie keine Dissoziation aufweisen, nur kontinuierliche Absorption im sichtbaren Gebiet und keine Banden. Dissozierende Moleküle dagegen zeigen ein Bandenspektrum. Dieses entspricht daher wahrscheinlich einem Momentanzustand bei der Auflösung des Moleküls in zwei elektrisch neutrale Teile. Farbstoffe, die in Lsg. fluorescieren, zeigen als Dämpfe im sichtbaren Licht keine Fluorescenz. (Ann. der Physik [4] 37. 601—41. 26/3. 1912. [17/12. 1911.] Freiburg i. B. Mathem.-physik. Inst.) SACKUR.

P. Bräuer, * ber Explosionsdrucke*. Um die Gr o e der bei Gasverbrennungen, die nach der Beschreibung von RISCHBIETH (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 19; C. 1909. I. 1224) mit der HEMPELSchen Explosionsb rette und der Gasbürette im Unterricht leicht ausführbar sind, auftretenden maximalen Drucke beurteilen zu können, gibt Vf. in vorliegender Arbeit alles zur Berechnung derselben Nötige an, u. zwar für die fünf F lle der Verbrennung von *Wasserstoff*, *Grubengas*, *Äthylen*, *Acetylen* u. *Kohlenoxyd*. — Vf. beschreibt auch einen einfachen Vers., durch den man sich von der Verschiedenheit der *Druckentw. bei der Verbrennung einer Gas-mischung*, je nachdem, ob die Entzündung durch den elektrischen Funken oder durch Knallquecksilber bewirkt wurde, überzeugen kann. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 24—26. Hannover.) BUSCH.

O. Ohmann, *Die Verhütung von Wasserstoffexplosionen mittels Einschaltung von Stahlwolle*. Vf. hat in der *Stahlwolle* ein Material gefunden, das vorzüglich geeignet ist, die bei einer Explosion frei werdende Wärme aufzunehmen und abzuleiten, um so durch Herabsetzung der Temp. die weitere Ausbreitung der Explosion zu verhindern. Die Stahlwolle zeigt auch noch andere in physikalischer Hinsicht bemerkenswerte Eigenschaften. Ihre Magnetisierbarkeit ist noch beträchtlich schwächer als die des Eisenpulvers (vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 10. 170; C. 97. II. 327). Ein mittelgroßer Hufeisenmagnet z. B., der von kompaktem Eisen 273 g trug, hielt von der Stahlwolle kaum 1 g (von Eisenpulver 5,2 g), eine Erscheinung, die damit zusammenhängt, daß bei der starken Ausbreitung des Materials nur eine geringe Menge desselben von den wirksamen Kraftlinien geschnitten wird. — Um die Stahlwolle als Sicherung gegen die Explosionsgefahr zu verwenden,

wird in das übliche zur Spitze ausgezogene Ansatzrohr des Wasserstoffentwicklers eine solche Menge abgezupfter u. wieder etwas zusammengedrückter, d. h. rollenartig geformter Stahlwolle, ziemlich fest eingestopft, daß sie etwa eine Länge von 2—3 cm einnimmt. Nähert man, während aus dem Entwickler ein noch explosives Gemisch ausströmt, der Öffnung eine Flamme, so wird fast momentan das Rohrstück von der Öffnung bis zum Beginn der Stahlwolle erleuchtet, aber die zurückschlagende Flamme erstickt an der vorderen Partie der Stahlwolle, wo sie noch an einigen Punkten ein charakteristisches, mit Oxydation des Eisens verbundenes Aufleuchten hervorruft. Die Sicherung bewährte sich auch, als sie bei dem Gasgemisch $\frac{2}{7}$ H + $\frac{5}{7}$ Luft, dem Maximum der Explosivität, angewandt wurde. Auch für explosive Luft-Leuchtgasgemische erwies sich die Sicherung als ausreichend, sie versagte jedoch bei dem stärksten explosiven Gasgemisch 2H + 1O. — Durch die Oxydationen bei fortgesetztem Gebrauch wird die Leitfähigkeit und damit die Wirksamkeit der Stahlwolle nicht beeinträchtigt. — Eine weitere Verwendung kann diese Stahlwolle bei den absichtlich herbeigeführten Explosionen von Luft-Leuchtgasgemischen finden (vgl. ROSENFELD, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 11. 272). — Gereinigte Stahlwolle ist von MUENKE, Berlin NW. 6, je 50 g 0,50 Mark, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 26—28. Berlin.) BUSCH.

J. Meunier, *Über einige mechanische Erscheinungen der Gasverbrennung. Spiralf Flamme.* (Vgl. S. 7.) Die Erscheinung einer wirbelnden Spiralf Flamme läßt sich sehr schön wie folgt beobachten. Man nimmt einen flachen Schmetterlingsbrenner, dessen Spalt aber so breit ist, daß sich das Gas unter einem Druck von nur einigen mm W. entwickeln kann. Andererseits leitet man schräg auf diese Flamme einen Gasstrom aus einer Brenneröffnung, der unter einem bedeutend stärkeren Druck, z. B. 8—10 cm, steht. Dieser Gasstrom bildet, indem er sich entzündet und infolge seiner Geschwindigkeit die erwähnte Flamme durchbricht, in dieser eine Kerbe, welche von einem prächtigen Wulst eingesäumt wird. Der Schnitt dieses Wulstes besteht aus einer Spiralf Flamme mit mehr oder weniger zahlreichen, aber sehr zierlichen Windungen. Die Bewegung erfolgt von außen nach innen. Die Spirale beginnt außen in einem leuchtenden, sich verjüngenden Fleck. Ihr Zentrum befindet sich auf der gekrümmten Achse des Wulstes. Der zwischen diesem Zentrum und der Flammenspitze liegende Raum ist dunkel; er würde dem nahezu leeren, sternlosen Raum entsprechen, welcher nach MAX WOLF die Spiralf Flamme auf der einen Seite flankiert. — Vf. erörtert im Anschluß hieran die Entstehung von Spiralf lammern im Weltenraum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 698—700. [11/3.*]) DÜSTERBEHN.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Beiträge zum Studium des flüssigen Zustandes. II. Die Kompressibilität des Quecksilbers.* (I. vgl. S. 113.) Vf. berechnet nach einer von CALLENDAR und MOSS aufgestellten Formel den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers $\alpha_{20}^{\circ} = 1,80814 \cdot 10^{-4}$; für die latente Verdampfungswärme pro Gramm Fl. ergibt sich dann unter Benutzung der Untersuchungsresultate von KNUDSEN (Ann. d. Physik [4] 29. 179) $L_{20}^{\circ} = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \log p}{dT} = 70,47 \text{ cal/g.}$

Setzt man diese Werte in die vom Vf. (l. c.) abgeleitete Formel $\beta = \frac{-T \alpha_1}{L \cdot \rho}$ ein, in der ρ die Dichte der Fl. bei der Temp. T bedeutet, so erhält man als Wert der Kompressibilität des Quecksilbers bei 20°: $\beta_{\text{Hg}}^{20^{\circ}} = (1,30 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ pro kg/qcm. Vf. hält diesen Wert für den richtigsten bisher bekannten Wert und erklärt den Umstand, daß RICHARD auf experimentellem Wege zum Wert $3,71 \cdot 10^{-6}$ und

BRIDGMAN ebenso zu dem Wert $3,70 \cdot 10^{-6}$ gekommen ist, mit dem Vorhandensein einer adsorbierten Schicht von Luft oder Feuchtigkeit oder beiden auf den Wandungen des Gefäßes u. auf der Oberfläche des Stempels, mit der Durchdringbarkeit der Wandungen des Gefäßes und des Stempels und dem Gleiten des Hg längs des Stempels beim Ausüben des Druckes.

Im Anhang unterzieht Vf. die Ergebnisse einer Unters. von PARSONS u. COOK (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 332; C 1911. II. 1091) einer kritischen Besprechung. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 185—95. 19/3. 1912. [13/11. 1911.] London. Univ. College. Physical. Chem. Lab.)

LEIMBACH.

Wm. C. Mc. C. Lewis, *Beiträge zum Studium des flüssigen Zustandes III. Über den Mechanismus der Verdampfung.* (II. Vgl. vorstehendes Ref.) Es soll das Problem des Mechanismus der Verdampfung einer Fl. untersucht werden durch Vergleich der BAKKERSchen Beziehung $L = \int_{v_e}^{v_i} K d v + p(v_i - v_e)$, in der L die latente Verdampfungswärme pro g, v , bezw. v_0 das spez. Volumen des Dampfes, bezw. der Fl. bei gleicher Temp. u. p der Dampfdruck ist (Dissertation SCHIEDAM), mit der MILNERSchen Beziehung:

$$L_i = \int_k^o v d K, \quad \text{oder:} \quad L_i = \frac{RT}{M} \left(\log \frac{v_i - b}{v_0 - b} + \frac{b}{v_0 - b} - \frac{b}{v_i - b} \right)$$

(Philos. Magazine [5] 43. 296), hat dann aber eine viel weitere Bedeutung angenommen und sich zu einer Betrachtung der Zustandsgleichung entwickelt. Die ausgeführten Berechnungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, beruhen auf den thermischen Eigenschaften des Quecksilbers und des Äthyläthers. Als latente Verdampfungswärme des Hg wird schließlich der Wert 75,5 Cal/g erhalten statt der beobachteten 71,12, als latente Verdampfungswärme des Äthyläthers 89,4 cal/g statt 92. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 196—222. 19/3. 1912. [10/11. 1911.] London. Univ. College. Physical Chem. Lab.)

LEIMBACH.

Ernst Beckmann, *Ebullioskopische Bestimmungen unter Heizen mit Wechselstrom.* Wie ebullioskopische Bestst. an Lsgg. von Campher und von Benzil in Schwefelkohlenstoff, in Chlf., Bzl., von Triphenylmethan und von Benzil in Phenol, in Anilin und in Nitrobenzol, ebenso von Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat in W. gezeigt haben, kann man in die vom Vf. verwendete Heizspirale aus Pt (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 186; C. 1908. I. 1085) statt Gleichstrom ebenso gut Wechselstrom selbst von großer Wechselzahl senden. Verss., die Heizspirale auch in konz. H_2SO_4 zu verwenden, scheiterten an der Angreifbarkeit der Spirale durch die S. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 177—84. 19/3. 1912. [Dez. 1911.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.)

LEIMBACH.

D. Albert Kreider, *Einige Vorlesungsversuche aus der Elementarphysik.* (Physik. Ztschr. 13. 250—52. — C. 1912. I. 8.)

BYK.

E. Grünfeld, *Schülerübung zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Luft.* Der Vers. erfordert eine empfindliche Wage, ein Bechergläschen u. einen Körper regelmäßiger Form wie Kugel oder Würfel, der in das Gläschen gestellt, den größten Teil des Innern ausfüllt, und dessen Volumen genau bestimmbar ist. Ist p_1 das Gewicht des Gläschens mit der darin befindlichen Luft, p_2 das Gewicht des Körpers und p_3 das Gewicht des Gläschens samt dem in dasselbe versenkten

Körper, so ist $p_1 + p_2 - p_3 = x$ das Gewicht der vom Körper verdrängten Luft und $x : v = s$ das spez. Gew. der Luft, wenn v das Volumen des Körpers bezeichnet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 32. Wien.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Schülerversuch über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gasen*. Bemerkungen zu der Mitteilung von SCHEID (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 294; C. 1911. II. 1757) über diesen Gegenstand. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 34–36. Dresden.) BUSCH.

Karl Strauß, *Schulversuch zum Nachweis des Gay-Lussacschen Gesetzes*. Zu dem Vers., der demonstrieren soll, daß zwei verschiedene Gase bei gleicher Erwärmung sich um den gleichen Betrag ausdehnen, verwendet Vf. ein LOOSERSESches Doppelthermoskop, zwei gleichgroße Flaschen zur Aufnahme der Gase und eine Wanne, in der die beiden Gefäße bequem Platz finden. Die mit den zu vergleichenden Gasen (z. B. Luft und Leuchtgas) gefüllten Flaschen werden an das Doppelthermoskop angeschlossen und in die mit Leitungswasser gefüllte Wanne gestellt. Wenn man die Temp. des Bades durch Zugießen von h. W. erhöht, so beobachtet man am Doppelthermoskop ein gleichmäßiges Steigen der Flüssigkeitssäulen und, wenn man mit dem Zugießen innehält, die erwartete gleichhohe End-einstellung. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 36–37. Bad Dürkheim.) BUSCH.

O. Dörge, *Siedepunktserhöhung bei erhöhtem Druck*. Zur Demonstration derselben benutzt Vf. folgende Versuchsanordnung: In eine ca. 2 l fassende Kochflasche F mit doppeldurchbohrtem Gummistopfen taucht ein etwa 16 cm langes, 1,8 cm weites Glasgefäß G , an welches ein 20 cm langes, durch den Gummistopfen nach außen führendes, rechtwinklig umgebogenes Rohr geschmolzen ist. Dieses Rohr ist durch einen Gummischlauch mit einer Capillare K von etwa 1,5 mm Weite verbunden, in welche aus einem Becherglase mit angefärbtem W. ein Flüssigkeitsfaden gesogen werden kann. Ein zweites Rohr, das aus F nach außen führt, ist durch einen Gummischlauch mit einem 1 m langen Glasrohr R verbunden. Man läßt nun das W. in F kochen, den Dampf zunächst durch R in die Luft entweichen und saugt in K bis zur Mitte einen Flüssigkeitsfaden hinein. Taucht man nun R in einen mit W. gefüllten, 50 cm hohen Standzylinder, so daß der Dampf gezwungen ist, die Wassersäule zu überwinden, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, und der Faden in K verschiebt sich um einige mm. Der Faden geht wieder zurück, wenn R aus dem W. herausgezogen wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 39. Bergedorf.) BUSCH.

H. Kleinpeter, *Projektion von Linienspektren*. Man stelle zunächst eine Bohrung in der unteren Kohle her und fülle dieselbe mit einem geeigneten Salze an, dann stelle man vor das Objektiv eine einfache Gitterkopie und verschiebe während des Vers. das Gitter ein wenig, quer zum Strahlengange. Man erhält je nach Lage desselben ein schönes Linien- oder Absorptionsspektrum. Ein solches Gitter eignet sich auch am besten zur Vorführung der Spektren der Gase in elektrischen Röhren. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 39–40. Gmunden.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

Sidney Herbert Higgins, *Eine Experimentaluntersuchung des Bleichprozesses*. Da eine Chlorkalklsg. in Ggw. von etwas CuO in ganz ähnlicher Weise wie eine Natriumperoxydlsg. Sauerstoff entwickelt, und beide Lsgg. analoge bleichende

Wrkkg. auf ungebleichtes Leinen ausüben, wird es sehr wahrscheinlich, daß die bleichende Wrkg. der Hypochlorite auf eine B. von naszierendem O zurückzuführen ist. Hierzu kommt, daß Chlorwasser und mit HCl versetzte Chlorkalklsg. langsamer als Hypochlorite bleichen. Lithium-, Natrium- und Kaliumhypochlorit, aus Chlorkalk und den Alkalisulfaten dargestellt, verhalten sich durchaus gleich; Calcium- und noch mehr Magnesiumhypochlorite haben stärkere bleichende Wrkg., da aus ihnen die weniger beständige unterchlorige S. hydrolytisch frei wird. Neutralsalze (vgl. TAYLOR, S. 398) dürften einen katalytischen Einfluß auf die Beständigkeit der Hypochlorite haben; jedenfalls erhöht Na_2SO_4 , die bleichende Wrkg. des KOC , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wie auch CaCl_2 , die der Chlorkalklsg. (Journ. Chem. Soc. London 101. 222—32. Februar.) FRANZ.

W. Ipatjew, *Über die Verdrängung der Metalle aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken.* III. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1746—54. — C. 1912. I. 71.) FRÖHLICH.

A. Wassiljew, *Untersuchung von Uranylsalzen.* III. Mitteilung. *Brechungskoeffizient und spezifisches Gewicht von Uranyl-nitratlösungen.* Vf. gibt in einer Tabelle die Werte für Brechungskoeffizient und spezifisches Gewicht von Lsgg. des Uranyl-nitrats in W. Für bei 17° gesättigte Lsg. findet Vf. die ungefähre Zus.: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 18\text{H}_2\text{O}$; beim Verdünnen einer Lsg. von 54,77% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bis zu 2,80% fällt das spezifische Gewicht von 1,7536 bis 1,0257; ebenso der Brechungskoeffizient (für *D*) von 1,41155 auf 1,33597. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1183—84. 8/10. [20/7.] 1911. Kasau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

Frédéric de Mare und Charles Jacobs, *Legierungen und elektrolytische Niederschläge von Radium.* Es gelang den Vff., durch Reduktion eines Gemisches von Chlorsilber und Radiumsulfat mit Calciumcarbonat u. Kohle im Gasofen eine Radiumsilberlegierung zu erhalten. Die Legierung ist hellgelb, zeigt grauen Bruch, läßt sich — allerdings schwierig — zu einem Faden ausziehen und ist radioaktiv. — Durch Elektrolyse einer Lsg. von Radiumacetat mit Pt-Elektroden wurde auf der Kathode ein zusammenhängender, brauner, sehr aktiver Nd. erhalten, der auf die photographische Platte sehr stark einwirkt u. einen Bariumplatinocyanürschirm zum Phosphorescieren bringt. Die Vff. beschreiben einen Vers., der beweist, daß Quarz in bestimmter Dicke die von einem Ra-Salz emittierten Lichtstrahlen durchläßt, die α -, β - und γ -Strahlen dagegen absorbiert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 53—54. [2/12. 1911].) BUGGE.

P.-Th. Muller und E. Carrière, *Über die Refraktion und Dispersion der Quecksilbernitrats.* Die Vff. untersuchten Lsgg. von Mercurio- u. von Mercurinitrat in Salpetersäure (0,6—1,05-n.). Die mittlere spezifische Refraktion (bezogen auf gelbes Licht) des Mercurosalses (0,0843) ist um 7,8% größer als die des Mercurisalses (0,0782); die spezifische Dispersion des Mercuronitrats (0,0063) ist ebenfalls größer (um 10,5%) als die des Mercurinitrats (0,0057). Die Refraktion des zweiwertigen Hg-Atoms ist in den Organoquecksilberverb. merklich größer als im Mercurinitrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 695—98. [8/3.*].) BUGGE.

E. Münker, *Über den Einfluß geringer Mengen Phosphor, Mangan und Zinn auf die physikalischen Eigenschaften von Kupfer.* Vf. untersuchte den Einfluß geringer Mengen P, Mn, Sn auf die Festigkeit, Härte, elektrische Leitfähigkeit, *D.* des Cu in verschiedenen Zuständen der mechanischen u. thermischen Behandlung. Durch diese Stoffe werden Zerreißfestigkeit und Härte des Cu erhöht, Dehnung,

elektrische Leitfähigkeit und D. erniedrigt. Quantitativ ist die Reihenfolge der Wrkg. (das am stärksten wirkende steht zuerst) bei den mechanischen Eigenschaften P, Sn, Mn, bei der elektrischen Leitfähigkeit P, Mn, Sn, bei der Härte des ungeglühten Cu P, Sn, Mn, des geglühten Sn, Mn, P. Durch Ausglühen wird Festigkeit und Härte erniedrigt, Dehnung erhöht, während Leitfähigkeit und D. sich wenig ändern. (Metallurgie 9. 185–98. 22/3. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

O. M. Corbino, *Über die spezifische Wärme des Wolframs bei höheren Temperaturen. II.* (Vgl. S. 1176.) Vf. hat die Genauigkeit seiner Verss. durch Beseitigung verschiedener Fehlerquellen, besonders durch Berücksichtigung der langsamen Einstellung des Temperaturngleichgewichts an den Fadenenden, erhöht. Er gibt nun eine definitive Tabelle für $\frac{c}{a}$ als Funktion der Spannung. Die erhöhte Genauigkeit gestattet den Übergang von den direkt beobachteten spezifischen Wärmen bei konstantem Druck zu den theoretisch einfacheren bei konstantem Volumen. $\frac{c}{a}$ ist dem Widerstand r proportional. Da nach Definition $a = \frac{c}{r} \cdot \frac{dr}{dt}$, so ist $\frac{c}{dr}$ eine Konstante. Die Konstanz wird besser, wenn man $c = c_v$,

als wenn man wie ursprünglich $c = c_p$ setzt. Oberhalb 300° ist der so berechnete Wert von c_v auf 1% genau. Nicht bestätigt dagegen werden die Resultate der früheren Unters. über das *Dulong-Petitsche Gesetz*. Die direkte Ermittlung des Fadengewichts ergab nämlich einen sehr viel niedrigeren Wert als die frühere indirekte Best aus den Dimensionen und der D., so daß jetzt wird $c_v = 7,8$, während früher entsprechend DULONG und PETIT $c_v = 5,95$. Eine Erklärung für diesen Widerspruch gibt Vf. nicht. Frühere Messungen von DEFACQZ u. GUICHARD ergaben bei 20° $c_v = 7,1$. Die noch verbleibende Differenz von 9% gegen seinen jetzigen Wert erklärt Vf. durch den Anstieg der spezifischen Wärme zwischen 20° und seinen Versuchstemp. (800–2000°). Diese Auffassung bestätigt sich dadurch, daß das dem c_v proportionale $\frac{dr}{dt}$ in der Tat einen Anstieg von 0,00415 auf 0,0059 zwischen gewöhnlicher Temp. und etwa 700° zeigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 346–51. 3/3.)

BYK.

Otto Ruff und Walter Martin, *Über reines Vanadin*. Da nicht anzunehmen war, daß Vf., von dem leicht schm. V_2O_5 zur Darst. von reinem Vd ausgehend, bessere Erfolge erzielen würden, als frühere Autoren, wählten sie als Ausgangsmaterial das erst bei ca. 2000° schm. V_2O_5 und reduzierten dieses sowohl mit metallischem Al, als auch mit C und Vanadincarbid, wobei sie annähernd 99% ig. Vd erhielten. Die Reduktion von *Vanadiumpentoxyd*, V_2O_5 , mit Wasserstoff, die nach einer Literaturangabe nur bis zum Trioxyd führen soll, führte bei 1700° als der günstigsten Temp. zu einem Prod. von homogenem metallischen Aussehen mit 74,23% V = VO. — Das schm. Vd vermag seine niedersten Oxyde, jedenfalls vom VO ab, zu lösen, homogene Lsgg. bildend, die sämtlich bei höherer Temp. zu schm. beginnen, als das reine, bei 1715° schm. Metall. — Da sich das V_2O_5 im Gegensatz zu den niederen Oxyden im V nicht löst und schon wenig über 500° schm., geht es leicht als solches in die Schlacke; deshalb führt die Reduktion von V_2O_5 mit Al ohne besondere Maßnahmen weniger sicher zum Ziel, als die des V_2O_3 ; Vf. sind aber der Meinung, daß sich auch das V_2O_5 zu nahezu reinem Metall

reduzieren läßt, wenn man das Inlösengehen des V_2O_5 als solches in die Schlacke während der Reduktion möglichst verhindert u. für gutes Durchrühren des niederschm. Reaktionsgemisches Sorge trägt. In dem ersten Sinne scheint der teilweise Ersatz des Al durch C (vgl. KOPPEL, KAUFMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 352; C. 1905. II. 452), im zweiten der von PRANDTL u. BLEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2602; C. 1910. II. 1650) vorgeschlagene Flußspatzusatz zu wirken.

Experimentelles. (Einzelheiten vgl. Original.) I. Teil. *Reduktion des Vanadintrioxyds durch Aluminium.* Da das V neben seinem Oxyd auch Al löst, führt die Reduktion immer nur dann zu sauerstofffreiem Metall, wenn eine der Sauerstoffmenge mindestens äquivalente Aluminiummenge mit in den Regulus geht, u. nur dann zu reinem Metall, wenn die genau äquivalente Aluminiummenge Verwendung findet, und der Umsatz quantitativ erfolgt. — Durch eine Reihe von Verss. (vgl. Original) wurde festgestellt, daß die Reduktion von V_2O_5 bei Verwendung der theoretischen Menge Al und einem Zusatz von C ($\frac{1}{100}$ der Trioxydmenge) am günstigsten verläuft u. zu einem ca. 95–99%ig. Metall führt. — Nach dem Verf. von VOGEL und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 73; C. 1908. I. 2141) konnten Vff. reines V nicht erhalten.

II. Teil. *Reduktion des Vanadintrioxyds durch Kohlenstoff (Zuckerkohle und Vanadincarbid).* Bei einer Wiederholung des Verss. von ROSCOE (Annalen, Suppl. 7. 70) fanden Vff., daß beim Erhitzen von V_2O_5 mit C im DEVILLESchen Ofen bei unvollkommenem Abschluß der Luft sehr leicht eine Oxydation des V_2O_5 eintritt, und daß das V unter solchen Bedingungen erhebliche Mengen N aufzunehmen vermag. Um den Einfluß der Luft auszuschließen, arbeiteten Vff. deshalb in einer H_2 -Atmosphäre oder im Vakuum unter Benutzung des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1564; C. 1910. II. 181) beschriebenen elektr. Ofens. — Für die Reduktion von V_2O_5 mit Zuckerkohle wurde das Oxyd mit dieser zu Stäbchen geformt, im elektrischen Vakuumwiderstandsofen bis zum Sintern erhitzt und dann im Lichtbogenofen niedergeschmolzen. Die Verss. ergaben, daß ein V_2O_5 -C-Gemisch mit ca. 3% weniger C als die Gleichung: $V_2O_5 + 3C = 2V + 3CO$ erfordert, das reinste Metall lieferte. — Zur Reduktion von V_2O_5 mit Vanadincarbid wurden beide bei ca. 2000° im Zirkontiegel einfach zusammengeschmolzen; sie führte zu einem Metall mit 98,11% V und 1,92% C. — *Vanadincarbid*, VC, erhält man aus einem Gemisch von V_2O_5 und C, Durchfeuchten mit wenig Stärkelösung, Einstampfen in einen Kohletiegel und Erhitzen im elektr. Widerstandsofen innerhalb ca. 50' bis auf 2810°, das Carbid ist silberweiß, von ungewöhnlich hohem Metallglanz, ungewein hart und zeigt im Bruch krystalline Blättchen; D.¹⁸⁷ 5,4048; F. ca. 2750°.

III. Teil. *Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht und Verbrennungswärme von reinem Vanadin und von einigen seiner Vanadinoxyd- und Carbidlösungen.* Um zur Ermittlung dieser physikal. Konstanten vollständig homogene, geschmolzene u. wohldefinierte Legierungen zu erhalten, wurden Stäbchen aus V_2O_5 mit steigendem Gehalt an Zuckerkohle hergestellt, gesintert, im Lichtbogen zu Kuppen verschmolzen und analysiert. — Es wurden für einige V-O-Verbb. u. V-C-Legierungen folgende Werte für die Temp. beginnenden Schmelzens ermittelt:

V %	68,08	74,23	84,04	97,64
O %	31,92	25,77	15,96	2,36
F.	2000°	1935°	1828°	1734°

V %	98,85	97,36	97,03	95,59	93,99	90,73	89,80	86,10	81,50	80,99
C %	1,15	2,69	2,97	4,41	6,13	9,29	10,20	13,90	18,50	19,01
F.	1863°	2185°	2230°	2375°	2515°	2675°	2705°	ca. 2750°	ca. 2730°	ca. 2750°

Aus der aus diesen Werten erhaltenen Kurve (vgl. Original) ergibt sich der F.

des reinen V völlig eindeutig zu 1715° (der Temperaturskala liegt hierbei der F. des Au mit 1070° u. der des Pt mit 1757° zugrunde). — Das V scheint mit seinen Oxyden bis zum Trioxyd in fl. wie fester Form weitgehend mischbar zu sein, ein Verhalten, das im gleichmäßigen Abfall der Kurve vom reinen Trioxyd bis zum reinen V seinen Ausdruck findet. Dafür ist die Löslichkeit des bei C-Überschuß sich bildenden Carbids im reinen Metall sehr gering; dementsprechend beobachtet man beim Schmelzen carbidreicherer Reguli stets ein Ausgaigern leichter schm. Metalla. Die Kurve der V-C-Legierungen zeigt, daß vanadinreichere Carbide, als vielleicht V_4C_3 in den Schmelzen in größerer Konzentration nicht auftreten, das einzige, sicher definierbare Carbid ist das oben beschriebene von der Zus. VC.

Die Bestst. der D. wurden bei 18,7° ausgeführt und führten zu folgenden Werten:

V %	96,46	97,64	94,44	84,04	98,11	81,50
C %	3,37	—	5,41	—	1,92	18,50
O %	—	2,36	—	15,96	—	—
D.	5,6123	5,6420	5,5780	5,4080	5,6470	5,4048.

Durch Eintragen dieser Werte in ein Koordinatensystem, dessen Ordinaten die Dichten und dessen Abszissen die C-, bzw. O-Prozente darstellen, erhält man für reines V D.^{18,7} 5,6880 und als Atomvol. bei derselben Temp. 8,966. — Für die Verbrennungswärmen wurden folgende Werte gefunden, wobei X die Verbrennungswärme für 51,0 g Legierung in cal. bezeichnet:

V %	96,46	97,64	94,44	84,04
C %	3,37	—	5,41	—
O %	—	2,36	—	15,96
X	{ 134 500	121 690	140 430	105 550
	{ 134 620	122 570	140 530	104 660.

Aus diesen Werten ergab sich als Verbrennungswärme von 51 g V zu V_2O_5 125 250 cal., resp. als Bildungswärme von 1 Mol. V_2O_5 250 500 cal. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 49—56. 12/1. 1912. [21/11. 1911.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

E. Priwoznik, *Über Platin*. Historische Abhandlung über V., Eigenschaften, Reindarst., Analysen, sowie technische und industrielle Verwendung des Pt, seiner Legierungen und Verbb. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 143—46. 16/3. 155—59. 23/3.)

JUNG.

Organische Chemie.

Paul Straumer-Barkhausen, *Die elektrochemische Synthese organischer Verbindungen*. Nach einer elementaren Darlegung der Grundbegriffe der Elektrochemie wird die Methodik der elektrolytischen Reduktion und Oxydation, ferner die Elektrosynthese von SS., die Elektroreduktion von Nitrokörpern u. von schwer reduzierbaren Stoffen, den Purinderivaten, an der Hand der Arbeiten von TAFEL, ELBS, LÖB u. a. besprochen. (Elektrochem Ztschr. 18. 241—45. Dezember 1911; 278—81. Januar; 304—7. Februar. 331—36. März 1912.)

MEYER.

Ebenezer Rees Thomas und John Joseph Sudborough, *Die direkte Veresterung gesättigter und ungesättigter Säuren*. Die direkte Veresterung organischer SS. mit Methylalkohol, die sich von der katalytischen (Journ. Chem. Soc. London


95. 975; C. 1909. II. 343) wohl nur dadurch unterscheidet, daß die organische S. ihr eigener Katalysator ist, wurde in der Weise untersucht, daß eine bekannte Menge der S. mit einem großen Überschuß Methylalkohol gemessene Zeiten lang auf 100° erhitzt und die noch unveränderte S. titrimetrisch bestimmt wurde. Aus den erhaltenen empirischen Resultaten, aus denen Konstanten nicht berechnet werden konnten, geht hervor, daß bei nicht sehr großem Unterschied in der Stärke eine α, β -ungesättigte S. weniger leicht verestert wird als das gesättigte Analogon, obwohl jene in der Regel stärker als dieses ist, doch sind die Differenzen erheblich kleiner als bei der katalytischen Veresterung. In 24 Stdn. wurde *Zimtsäure*, Krystalle aus Bzl., F. 133°, zu 2,2%; β -*Phenylpropionsäure*, F. 48,5—49,5°, 18,2%; *Crotonsäure*, F. 72°, 1,4%; *Buttersäure*, Kp.₇₆₇ 163,5°, 9%; β -*Äthylacrylsäure* 0,8%; *n. Valeriansäure*, Kp.₇₆₈ 185,5—186,5°, 13,0%; β -*Dimethylacrylsäure*, F. 67,8—68,3°, 0,6%; *Isovaleriansäure*, Kp.₇₆₈ 176—176,5°, 4,6%; β -*Propylacrylsäure*, F. 32,1—32,3°, 3,3%; *n. Hexylsäure*, Kp.₇₆₁ 202—202,5°, 10,2%; *Phenylpropylidenessigsäure*, F. 102,5 bis 103°, 0,5%, verestert. Sind aber die SS. sehr verschieden stark, so wird die ungesättigte S. leichter verestert: *Saurer Maleinsäuremethylester* zu 21,8%; *saurer Bernsteinsäuremethylester*, F. 56,5—57,5°, 11,3%. β, γ -Ungesättigte SS., die meistens stärker sauer sind als die α, β -Säuren oder die gesättigten, werden leichter als die gesättigten verestert: β, γ -*Phenylcrotonsäure*, F. 86°, 39,4%; *Äthylidenpropionsäure*, Kp.₇₄₇ 191—192°, 22,6%; *Hydrosorbinsäure*, Kp.₉ 102—104°, 16,9%; γ, δ -ungesättigte SS. werden ungefähr so schnell wie gesättigte SS. verestert: *Äthyllessigsäure*, Kp.₇₇₀ 186,5—187,5°, 10,9%; *Cinnamonylpropionsäure*, F. 89—90°, 12,5%. *Sorbinsäure*, F. 133—134°, 2,9%, mit konjugierten Doppelbindungen verhält sich wie die α, β -ungesättigte S. Normale SS. werden leichter als solche mit verzweigter Kette verestert, doch sinkt der Einfluß der Verzweigung bei der Entfernung vom Carboxyl: *Isobuttersäure*, Kp.₇₈₅ 153—154,5°, 7,5%; *Isobutyllessigsäure*, Kp.₇₇₄ 197,5—198°, 10,8%. (Journ. Chem. Soc. London 101. 317—28. Februar. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Labb.) FRANZ.


Julius Wilhelm Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs*. VII. (VI. vergl. Ztschr. f. physik. Ch. 25. 577; C. 1898. II. 257.) Es wird untersucht, inwieweit bei stickstoffhaltigen Körpern komplizierterer Art, vorzugsweise ungesättigten, aber auch solchen, deren Struktur an die der aromatischen Verbb. erinnert und zum Teil sogar noch strittig ist, die spektrochemische Homologieregel gilt. Bei den aliphatischen Stickstoffverbb., den primären, sekundären und tertiären Aminen, den Nitrilen, Cyanamiden, Aldoximen und Ketoximen, Nitraten, Nitriten u. Nitroverbb., den Amidinen u. Urethanen, primären u. sekundären Nitramiden u. Nitromethanen, den Nitrosaminen, Hydrazinen etc. hat Vf. auf eine besondere numerische Darlegung der Gültigkeit der optischen Homologieregel verzichten dürfen. Es wird M_a und M_D bestimmt, d. h. die Molrefraktion: $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{P}{d}$ für die Wasserstofflinie α und die D-Linie, u. die Moldispersion $M_\gamma - M_a$, wo unter M_γ die Molrefraktion für die γ -Wasserstofflinie verstanden ist.

Das M_a -Refraktionsinkrement für CH_2 in der 1. Gruppe: *Pyrazin*, *Methylpyrazin*, *2,5-Dimethylpyrazin*, *2-, 5-, 3-Dimethyläthylpyrazin* ist 4,46—5,03, das M_D -Inkrement ist 4,49—5,07, das Dispersionsinkrement ist 0,12—0,23. Die entsprechenden Werte der 2. Gruppe: *Äthyläthylenamidin* und *n-Butenyläthylenamidin* sind 4,47, 4,50, 0,11; 3. Gruppe: *Dimethylfurazan*, *Äthylmethylfurazan* 4,57, 4,59, 0,11; 4. Gruppe: *Acetimidoäthyläther*, *Propionimidoäthyläther*, *Isoacpronimidoäthyläther* 4,39—4,46, 4,41—4,48, 0,10—0,11; 5. Gruppe: *Pyridin*, α -*Methylpyridin*, β -*Methylpyridin*, β -*Äthylpyridin* 4,59—4,86, 4,62—4,89, 0,12—0,18; 6. Gruppe: *Piperidin*, α -*Methylpiperidin*, β -*Methylpiperidin*, β -*Äthylpiperidin*, α -*Propylpiperidin*, α -*Iso-*

butylpiperidin 4,38—4,81, 4,35—4,84, 0,10—0,14; 7. Gruppe: Dimethylketazin, Äthylmethylketazin 4,62, 4,64, 0,11; 8. Gruppe: *v*-Methylpiperidin, *v*-Äthylpiperidin 4,61, 4,64, 0,13; 9. Gruppe: Propylpropylädenamin, Isoamylisoamylädenamin 4,71, 4,74, 0,12; 10. Gruppe: Triformalmethylamin, Triformaläthylamin, Triformalpropylamin 4,54—4,61, 4,57—4,62, 0,10—0,11; 11. Gruppe: Chinoxalin, Toluchinoxalin 4,79, 4,86, 0,41; 12. Gruppe: Methylmethenylphenylenamidin, Äthyläthenylphenylenamidin, Propylpropenylphenylenamidin 4,66—4,76, 4,69—4,79, 0,16—0,18; 13. Gruppe: Chinolin, Bz-1-Methylchinolin, Bz-2-Methylchinolin, Bz-3-Methylchinolin, Py-1-Methylchinolin 4,74—5,12, 4,79—5,05, 0,24—0,29; 14. Gruppe: Isochinolin, α -Methylisochinolin 4,58, 4,62, 0,20; 15. Gruppe: μ -Phenylloxazoln, β -Methyl- μ -phenylloxazoln 4,90, 4,93, 0,17.

Es ergibt sich, daß die alicyclischen Stickstoffverb., wie die Piperidine etc., sich ebenso wie die aliphatischen N-Verb. spektrochemisch gänzlich normal verhalten. Dasselbe gilt auch für die ungesättigten, homologen N-Verb. linearer Struktur, wie die Amidine, Imidoäther, Ketazine etc. Aber auch die ringförmigen ungesättigten Homologen verhalten sich, insofern sie einkernig sind, wie die Pyrazine, Furazane, Pyridine, völlig oder annähernd normal; sie sind in vollkommenerem Grad optisch regelmäßig als die einfachen aromatischen Körper. Die mit Bzl.-Resten kombinierten mehrkernigen N-haltigen Verb., wie die Chinoxaline, Phenylenamide, Chinoline etc. zeigen etwas erhöhte Refraktionsinkremente, namentlich aber merklich höhere Dispersionsinkremente für CH_2 .

Des weiteren ist der Einfluß verschiedenartiger Atomgruppierung auf die physikalischen Eigenschaften einer großen Reihe empirisch gleich zusammengesetzter N-Verb. experimentell geprüft worden. Es sind die Werte M_a , M_D und $M_\gamma - \alpha$ für folgende Gruppen bestimmt worden: 1. Gruppe $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$: Äthylendiamin, asymm. Dimethylhydrazin. Sowohl die Atomrefraktion wie -dispersion des Stickstoffs wird in den Aminen um so höher, je mehr seine Valenzen sich direkt mit Kohlenstoff absättigen. Die spektrochemischen Konstanten wachsen von den primären bis zu den tertiären Aminen. 2. Gruppe $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$: Propionaldoxim, Dimethylformamid. Der erste Körper besitzt die höhere optische Konstante. Das rührt von der optisch sehr wirksamen „Carbimbindung“ her, einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. 3. Gruppe $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$: Äthylencyamid, Pyrazin, Pyridazin. Die kleinste Konstante hat der erste, die größte der zweite Körper. Vf. weist aus den spektrochemischen Daten nach, daß die Formel  als die einzig mögliche für Pyrazin angesehen werden

kann, und die Formel  als wahrscheinlichste für Pyridazin. 4. Gruppe $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$: Sekundäres Butylamin, Isobutylamin, Tertiärbutylamin, Diäthylamin. Der allgemeinen Regel entsprechend ist bei dem „stammisomeren“ sekundären Diäthylamin die Konstante etwas höher als bei den primären Aminen.

5. Gruppe $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$: Isobutyraldoxim, Methyläthylketoxim, Dimethylacetamid, Acetimidoäthyläther. Das Amid hat infolge der Doppelbindung $\text{C}=\text{O}$ eine niedrigere Konstante als die Oxime. Aldoxim und Ketoxim sind „isospektisch“, d. h. sie haben gleiche Molrefraktion, bezw. -dispersion. Der Acetimidoäther hat annähernd dieselbe Molrefraktion wie das Acetamid, aber eine erheblich höhere Moldispersion. Außerdem ergibt sich hier sowohl als auch später in Gruppe 7 und 9, daß die in den Oximen mit Sauerstoff vereinigte Carbimgruppe $(\text{C}=\text{N})^{-\text{O}}$ optisch wirksamer ist als die in den Imidoäthern mit Wasserstoff kombinierte $(\text{C}=\text{N})^{-\text{H}}$. 6. Gruppe $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$: Isoamylamin, norm. Butylmethylamin. Das sekundäre norm. Butylmethylamin hat etwas höhere Konstanten als das stammisomere primäre Isoamylamin. 7. Gruppe $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$: Isovaleraldoxim, Diäthylketoxim, Methylpropylketoxim, Propion-

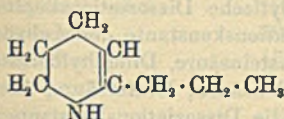
imidoäthyläther. 8. Gruppe: Nitroisopentan, Isoamylnitrit, Imidokohlensäureäthyläther. Es scheint, daß die Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung in den Imidoäthern auch geringere spektrochemische Inkremente verursacht als die Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung in den Salpetrigsäureestern. 9. Gruppe $C_8H_{13}N_2$: Norm. Butenyläthylenamidin, Dimethylketazin. Wie bei allen homocyclischen Gebilden Molrefraktion und Mouldispersion geringer sind als bei den isomeren olefinischen oder diolefinischen, so sind auch bei dem heterocyclischen Butenyläthylenamidin mit zwei N im Ring sämtliche spektrochemischen Konstanten viel kleiner als bei dem isomeren diolefinartigen Hydrazinderivat. Der Ringschluß erweist sich allgemein als spektrochemisch inert.

10. Gruppe $C_8H_{13}N$: α -Methylpiperidin, β -Methylpiperidin, ν -Methylpiperidin, Propylpropylidenamin. Bei den Ringkörpern ist die Molrefraktion und -dispersion kleiner als bei dem linearen ungesättigten Propylpropylidenamin. α - u. β -Methylpiperidin sind optisch nahezu identisch, während das isomere tertiäre ν -Methylpiperidin höhere optische Konstante zeigt. 11. Gruppe $C_8H_{13}ON$: Methylhexylketoxim, Önanthaldoximmethyläther, Isocapronimidoäthyläther. 12. Gruppe $C_{10}H_{13}N$: α -Methylchinolin, Bz-1-Methylchinolin, Bz-2-Methylchinolin, Bz-3-Methylchinolin, α -Methylisochinolin. Wie sämtliche Toluidine höhere Zahlenwerte als das „kernisomere“ Benzylamin aufweisen, so haben auch hier die Chinoline höhere Konstanten als das Isochinolin. Die größten spektrochemischen Unterschiede zeigen α -Methylisochinolin und α -Methylchinolin. Bestimmte, wenn auch nicht besonders hervorstechende Unterschiede im spektrochemischen Verhalten zeigt das α -Methylchinolin als Picolinverbindung gegenüber den Bz-Methylchinolinen mit Toluolcharakter. 13. Gruppe $C_{10}H_{13}N$: ac. Tetrahydro- β -naphthylamin, ar. Tetrahydro- α -naphthylamin, ν -Methyltetrahydrochinolin. Das ar. Tetrahydro- α -naphthylamin, dessen N direkt mit dem aromatischen Kern verbunden ist, hat bedeutend größere spektrochemische Werte als das ac.-Tetrahydro- β -naphthylamin, dessen N an der alicyclischen Seitenkette hängt. Die höchsten Werte aber weist das „stammisomere“ ν -Methyltetrahydrochinolin auf.

In ähnlicher Weise wird nun der Einfluß des mit Kohlenstoff doppelt verketteten Stickstoffatoms (Carbimstickstoff) an den spektrochemischen Konstanten nachstehender Verbb. untersucht. Carbimstickstoff $N=C$ in offenen Ketten nicht konjugiert. Aliphatische Oxime, Propylpropylidenamin, ν -Amylamylidenamin, Dipropylcarbimid, Acetimidoäthyläther, Propionimidoäthyläther, ν -Capronimidoäthyläther, Imidokohlensäureäthyläther, Chlorimidokohlensäureäthyläther, Bromimidokohlensäureäthyläther. Carbimstickstoff $N=C$ in offenen Ketten konjugiert. Dimethylketazin, Äthylmethylketazin, Isocyanatetabromid, Furlimidoäthyläther, Phenylisocyanat. Es zeigt sich, daß dem Stickstoff der Carbimgruppe in solchen offenen Ketten, in denen dieselbe mit keiner anderen ungesättigten Atomgruppe konjugiert ist, im allgemeinen kleinere Refraktions- und insbesondere kleinere Dispersionswerte zukommen als dem Stickstoff der konjugierten Carbimgruppe. Die Atomfunktionen des Stickstoffs nichtkonjugierter Carbimverbb. sind annähernd gleich bei den Ketoximen, Aldoximen, Alkylalkylidenaminen und Dialkylimiden, also in den Kombinationen $O=N=C$ und $C=N=C$. Ist dagegen die dritte Valenz des Carbimstickstoffs nicht durch Sauerstoff oder Kohlenstoff abgesättigt, sondern durch Wasserstoff, wie in den Imidoäthern, so sind die Atomfunktionen des Carbimstickstoffs der Form $H-N=C$ bedeutend kleiner, besonders hinsichtlich der Dispersion. Wird die dritte Valenz des Carbim-N durch Halogen befriedigt, wie in den Chlor- und Bromimidokohlensäureäthern, so steigen die optischen Funktionen des N gegenüber denjenigen in den Imidoäthern, und zwar wieder am auffallendsten in der Dispersion. Bei den konjugierten Carbimverbb. wird unter anderem gefunden, daß es nicht gleich-

gültig ist, ob zwei Carbingruppen miteinander oder eine solche mit einer Äthylen- gruppe konjugiert sind.

Ein besonderes Kapitel handelt dann noch vom *Ringschluß und seinen Folgeerscheinungen bei ungesättigten heterocyclischen Systemen (Heterocyclenen)*. Verglichen werden die spektrochemischen Konstanten von *Coniin*, γ -*Conicein*, *Diäthylamin*, *Pyrrol*, *Äthylsulfid*, *Thiophen*, *Osootriazol*, *Dimethylfurazan*, *Äthylmethylfurazan*, *Äthylenlählylenamidin*, *Butenyläthlylenamidin*. Die Ringschließung bei der B. des Coniins aus Dibutylamin erweist sich als spektrochemisch inert. Die Stickstoffatome besitzen ebenso wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den heterocyclischen Systemen der Piperidinverbb. die nämlichen spektrochemischen Funktionen wie im Diisobutylamin und den übrigen aliphatischen (offen kettenförmigen) sekundären Aminen. Daraus, daß die Atomfunktionen des N im γ -Conicein nicht nur nicht größer, sondern sogar sehr viel kleiner sind als diejenigen im Coniin, u.



die Dispersion sogar negativ wird, folgt in chemischer Hinsicht, daß dem γ -Conicein von den zwei möglichen nur die gebräuchliche Konstitutionsformel (s. nebensteh.) zukommt, in optischer Beziehung, daß den „heterocyclenen“ Stickstoffverbindungen kleinere Molfunktionen zukommen,

als die Berechnung mittels der bisherigen atomaren Zahlenwerte für ein ungesättigtes cyclisches Sekundäramin erwarten ließ.

Dasselbe Resultat findet sich auch bei dem pentacyclischen Pyrrol und dem Thiophen. Wie die Betrachtung der Verbb. vom Osootriazol bis zum Butenyläthlylenamidin lehrt, erweist sich allerdings unter gewissen Annahmen das optische Äquivalent der Carbimbindung in allen Fällen als recht nahe übereinstimmend. Schließlich aber ergibt sich noch, daß die spektrochemischen und insbesondere die refraktometrischen Äquivalente der Carbimbindung in offenen, kettenförmigen Gebilden größer sind als in heterocyclenen Systemen, und offenbar ist der deprimierende Einfluß der heterocyclenen Ringschließung auch viel stärker als derjenige etwaiger in dem Heterocyclen vorkommender Konjugationen mehrfacher Bindungen. Alle bei den Carbimbindungen gemachten Erfahrungen stehen somit bis ins einzelne in vollkommener Übereinstimmung mit dem früher nachgewiesenen Verhalten der Äthylenbindungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 1—54. 20/2. 1912. [17/11. 1911.] Heidelberg.)

LEIMBACH.

J. Böeseken, *Studien über die Konfiguration von Ringsystemen. II. Die Ringspannung*. (Forts. von S. 877.) Für die Betrachtung der in Ringsystemen herrschenden Spannungsverhältnisse kann man 3 verschiedene Hypothesen zugrunde legen: die Hypothese der festen Valenzen von BAEYER, die Hypothese von den auf die Oberfläche der Atome einwirkenden Attraktionszentren, u. die Theorie der allgemeinen Attraktion, bedingt durch den zwischen den verschiedenen Atomen bestehenden Gegensatz. Letztgenannte Theorie erscheint als die einfachste u. am leichtesten verständliche. Die um ein zentrales C-Atom gruppierten Atome verlieren teilweise ihren eigenen Gegensatz; die Winkel zwischen ihren Zentren und denen des zentralen Atoms sind nur dann einander gleich, wenn es sich um gleiche Atome handelt. Jede Änderung wird auch eine Änderung der Winkel verursachen; wenn die Atome gezwungen sind, einen Ring zu schließen, so wird eine gewisse Spannung eintreten, und diese Spannung wird sich ändern, so bald die an den Ring angeschlossenen Atome oder Atomgruppen irgendeine Änderung erliden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 80—85. 15/3. Delft.)

HENLE.

J. Böeseken, A. Schweizer und G. F. van der Want, *Studien über die Konfiguration von Ringsystemen. III. Die Geschwindigkeit der Hydratation der cyc-*

lischen Anhydride einiger zweibasischer Säuren. Es wurde die Geschwindigkeit der Hydratation des Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, cis- und trans-s-Dimethylbernsteinsäure- u. Acetyl- β -oxyglutarsäureanhydrids gemessen. Die für Bernsteinsäure- u. Maleinsäureanhydrid gefundenen Werte sind schon an anderer Stelle (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 495; C. 1911. I. 63) mitgeteilt worden. Für die Hydratationskonstante des *s*-Dimethylbernsteinsäureanhydrids vom F. 87° bei 25° wurde ermittelt 2,3025·0,110; für die des *s*-Dimethylbernsteinsäureanhydrids vom F. 42° bei 25° der Wert 2,3025·0,153; für die des

Acetyl- β -oxyglutarsäureanhydrids, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, bei 0° der Wert 2,3025·0,0117, bei 25° der Wert 2,3025·0,096. Vergleicht man die Konstanten und die für Methylbernsteinsäure-, Itaconsäure-, Citraconsäure-, Phthalsäure- und Glutarsäureanhydrid gefundenen Werte (VOERMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 265; C. 1905. I. 77; RIVETT und SIDGWICK, Journ. Chem. Soc. London 97. 1677; C. 1910. II. 1035) mit den Werten für die elektrolytische Dissoziationskonstante der betreffenden SS., so findet man, daß die Hydratationskonstante der Anhydride in den einzelnen Gruppen (Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Dimethylbernsteinsäuren; Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Phthalsäure; Glutarsäure, Acetyl- β -oxyglutarsäure) in ähnlicher Weise ansteigt wie die Dissoziationskonstante der SS. Die Leichtigkeit, mit welcher bei den cyclischen Anhydriden die Öffnung des Ringes erfolgt, scheint demnach weniger von der Ringspannung, als von der Dissoziation der sich bildenden S. abzuhängen. — Die Best. der Dissoziationskonstanten ergab für Acetyl- β -oxyglutarsäure K_{25} 0,0157; für *s*-Dimethylbernsteinsäure vom F. 208° K_{25} 0,0194; für *s*-Dimethylbernsteinsäure vom F. 128° K_{25} 0,0132. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 567—69. 8/12. [25/11.]* 1911; Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 86—100. 15/3. 1912. Delft. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

Paul Pascal, *Magnetochemische Untersuchungen*. (2. Mitteilung.) (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 5; C. 1910. I. 809.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1910. I. 246. 807; II. 60; 1911. I. 1497; II. 1316. 1851; 1912. I. 885.) Nachzutragen ist folgendes: Vf. beschreibt zunächst sehr eingehend die von ihm bei der Best. der spezifischen magnetischen Empfindlichkeit befolgte Arbeitsweise. Über das Verf. selbst ist bereits l. c. referiert worden; wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Magnetische Eigenschaften der organischen Verbb. Eine vierfache Bindung zwischen N und C, wie sie bei den Carbylaminen angenommen wird, ist ohne Einfluß auf die magnetische Empfindlichkeit des Mol. — Bei den Sauerstoffderivaten der cyclischen KW-stoffe, wie Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien, konstatiert man gewöhnlich, daß die tertiären u. quaternären C-Atome des Ringes in *p*-Stellung zum O-Atom einen geringeren Einfluß ausüben, als die analogen C-Atome der offenen Ketten. Bei den höheren Homologen des Ketohydrofurans machen sich die tertiären C-Atome in β -Stellung zur Ketogruppe überhaupt nicht bemerkbar. — Dem Phenanthrenchinon, in welchem zwei Benzolkerne durch einen Cyclohexanring verbunden sind, kommt unter Berücksichtigung dieses Cyclohexanringes und der zwei tertiären C-Atome in α - u. β -Stellung der Wert $-1119\cdot 10^{-7}$ zu, während ein solcher von $-1103\cdot 10^{-7}$ gefunden wurde. — Jede CH_3O -Gruppe erniedrigt die mol. magnetische Empfindlichkeit um $5\cdot 10^{-7}$. — Bei den Nitrosoverbb. besitzt der O die atomistische Empfindlichkeit $+36,5\cdot 10^{-7}$, bei den Monamiden diejenige von $-16\cdot 10^{-7}$, bei den Diamiden und Imiden diejenige von $-22\cdot 10^{-7}$, beim Harnstoff den Wert $-49,5\cdot 10^{-7}$.

Nachzutragen, bezw. richtig zu stellen sind folgende Werte: I. ist der gefundene, II. der berechnete Wert, beide mit dem Index -10^{-7} .

	I.	II.		I.	II.
Decan	1297	1297	α -Methylstyrol	834	825,5
Dicyclohexyl	1340	1340	α, β -Dimethylstyrol	945	949
Pyren, $C_{16}H_{10}$	1541	1542	Dihydronaphthalin	886	873
Fluoren, $C_{15}H_8$	1150	1147,5	Hydrinden, $C_{10}H_{10}$	817	810,5
Cyan	225	225	Propylcyanid	514	513,5
Anilin	651	650,5	Methylanilin	775	774
<i>o</i> -Toluidin	782	774	Dimethylanilin	897	897,5
Äthylanilin	895	897,5	Methylbenzylanilin	1376	1379
Phenylhydrazin	737	739	Azobenzol	1160	1160
Azotoluol	1407	1407	Aminoazobenzol	1233	1237,5
Aminoazotoluol	1481	1484,5	Chrysoidin	1315	1315
Chinolin	890	895,5	Acridin	1283	1270
Tetrahydrochinolin	926	923	Methylalkohol	228	227,5
Octylalkohol	1092	1097	Cyclohexanol	758	758
Isoamyläther	1340	1344	Methylal	492	487
Acetal	894	890	Anisol	756	751
Anisidin	839	832,5	Guajacol	824	814,5
Eugenol	1063	1067	Anethol	999	1005,5
Phenyläther	1125	1133	Eucalyptol	1211	1218
Acetaldehyd	230	229	Paraldehyd	897	895
Isoamylaldehyd	599	604,5	Önanthaldehyd	849	846,5
Furfuröl	492	496,5	Anisaldehyd	805	813,5
Dimethylketotetrahydrofuran	713	712	Tetramethylketotetrahydro-		
hydrofuran	1209	1217,5	furan	966	972,5
Isobuttersäure	592	590,5	Diphenylpentadienon	1462	1469
Methylacetat	455	448,5	Buttersäure	580	577
Methylpropionat	576	572	Methylformiat	324	325
Methyloxalat	581	589	Isobutylacetat	822	829
Methylmalonat	716	712,5	Methyl- α -methoxyisobutyrat	853	862
Octanonoxim	1069	1071,5	Äthyltartrat	1181	1189
Nitrosopiperidin	660	660	Nitrosodiäthylamin	631	634,5
Tetranitromethan	455	430,5	Nitrosobenzol	573	569
Äthylbenzalcyanacetat	1210	1208,5	Xanthon	1125	1116,5

Für Benzoylacetone wurde gefunden: $-989 \cdot 10^{-7}$, während sich für die Ketoform 841, für die Enolform 995,5 berechnen; der Körper besteht demnach zu ca. 88% aus der Enolform. Bei Dimethylcyclohexanon wurde gefunden: $-883 \cdot 10^{-7}$, berechnet: 872, bezw. 946, so daß der Körper ausschließlich aus der Ketoform bestehen dürfte. — Der für Fuchsin gefundene Wert $-2305 \cdot 10^{-7}$ entspricht ziemlich genau der ROSENSTIEHLSchen Formel ($-2255,5 \cdot 10^{-7}$), ist dagegen von der NIETZKISchen Formel ($-2000 \cdot 10^{-7}$) recht weit entfernt.

Für die gelbe und rote Modifikation des *p*-Azophenetols fand Vf. die D. 1,23, bezw. 1,20 und eine Umwandlungstemp. von ca. 94°. In der folgenden Tabelle bedeutet I. den gefundenen, II. den für die Azo-, III. den für die Chinonformel berechneten Wert.

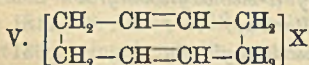
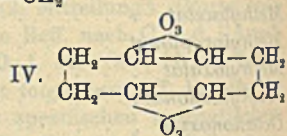
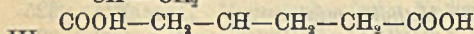
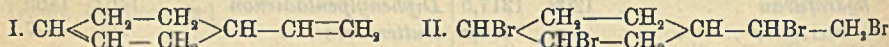
	I.	II.	III.
Oryazobenzol, geschmolzen	1037	1221,5	ca. 1000
<i>p</i> -Methoxyazobenzol, geschmolzen	1238	1345	ca. 1120
Benzolazo- β -naphthol, geschmolzen	1466	1601,5	ca. 1300

	I.	II.	III.
<i>p</i> -Azophenetol, gelb	1786	1777	ca. 1450
„ rot	1460	1777	ca. 1450
„ flüssig, rot	1460	1777	ca. 1450
<i>p</i> -Azoanisol, gelb	1536	1530	ca. 1200
„ orangegelb	1457	1530	ca. 1200
„ orange	1360	1530	ca. 1200
„ rot	1210	1530	ca. 1200.

(Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 289—377. März.)

DÜSTERBEHN.

S. Lebedew und N. Skawronskaja, *Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen mit zweifacher Doppelbindung. Die Polymerisation des Divinyls.* III. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 949; C. 1910. II. 1744.) Beim Erwärmen des Divinyls in Röhren auf 150° 10 Tage lang hat es sich völlig polymerisiert zu einer dickfl. M.: einer Lsg. des Polymeren im Dimeren. Aus dem Rohprod. destilliert im Kohlensäurestrom das dimere Prod. bei Kp_{100} 65—66° über; das polymere Prod. hinterbleibt als kautschukartige M. (14—15% von der Gesamtmenge). — Das dimere Prod. ist *Äthenyl-1-cyclohexen-3*, C_8H_{12} (I.), Kp_{100} 65—66°; Kp_{760} 129,5 bis 130,5°; D_4^0 0,8484; D_4^{20} 0,8320; $n_D^{20,1} = 1,46529$; farblose Fl. von senfartigem Geruch; oxydiert sich leicht an der Luft; gibt mit Tetranitromethan Gelbfärbung. — *Äthylcyclohexan*, C_8H_{16} , aus Äthenyl-1-cyclohexen-3 mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz; Kp_{760} 129—130°; D_4^0 0,7997; D_4^{20} 0,7840; $n_D^{30} = 1,43238$. — *Verbindung* $C_8H_{12}Br_4$ (II.), aus Äthenyl-1-cyclohexen-3 in äth. Lsg. mit Brom in der Kälte; F. 69,5—70,5°; Krystalle aus Ä. — Bei der Oxydation von Äthenyl-1-cyclohexen-3 zuerst mit $KMnO_4$ (8%ig) in wss. Acetonlsg., darauf mit Chromsäure-



gemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbade entsteht β -Carboxydipinsäure, $C_7H_{10}O_6$ (III.), F. 100—103°, aus Essigester krystallisiert; enthält Krystallessigester, der bei 75° weggeht; nach Entfernung des Essigesters ist der F. 111—113°; F. 116 bis 118°, Krystalle aus Bzl.-Aceton. — Die bei der Polymerisation des Divinyls hinterbliebene polymere Verb. wurde mit CCl_4 längere Zeit gekocht, wobei ein Teil in Lsg. ging, der beim Ozonisieren als gelatinöse M. anfällt. Letztere hinterbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels durch Lufteinblasen bei 30—40 mm als weißes Pulver, das beim Erwärmen heftig explodiert; Vf. gibt der *Verbindung* die Formel IV., die einem Diozonid des Cyclooctadien-1,5, $C_8H_{12}O_6$, entspricht. Unter den Zersetzungsprodd. des Ozonids mit W. wurde *Bernsteinsäure* nachgewiesen. Für die polymere Verb. wäre die Formel V. anzunehmen, wobei bei der Ozonisierung Entpolymerisation stattfindet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1124 bis 1131. 8/10. [August] 1911. Petersburg. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew, *Polymerisation der Äthylenkohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und Drucken.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1420—30. — C. 1911. II. 1777.) FRÖHLICH.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzalkali auf die tertiären Alkohole; neue Methode zur Diagnose der Alkohole.* (Vgl. S. 714. 888.) Die tertiären Alkohole

werden von KOH bei 230° kaum angegriffen; oberhalb dieser Temp. werden sie langsam unter Sprengung des Mol. zu den betreffenden SS. oxydiert. Die primären, sekundären und tertiären Alkohole verhalten sich also gegenüber KOH ganz verschieden. Um festzustellen, ob es sich um einen primären, sekundären oder tertiären Alkohol handelt, erhitzt man 3 ccm des Alkohols mit 3 g zuvor geschmolzenem KOH im Rohr 16 Stdn. auf 230°. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre unter W. und fängt die entweichenden Gase auf. Während bei primären und sekundären Alkoholen die Gasentw. eine beträchtliche ist, bleibt eine solche bei den tertiären Alkoholen häufig ganz aus, und nicht selten macht sich sogar ein Vakuum bemerkbar. Man behandelt den Röhreninhalt sodann mit W. Bei primären Alkoholen wird sich, da diese fast quantitativ in die korrespondierenden SS. übergehen, alles oder fast alles lösen, während bei den sekundären Alkoholen, welche in der Hauptsache zwei- und dreifach kondensierte Alkohole bilden, und bei den tertiären Alkoholen (s. o.) sich eine ölige Schicht abscheidet, deren Volumen demjenigen des angewandten Alkohols nahekommt.

Ausgeführt wurden die Verss. mit tertiärem Butylalkohol, Dimethyläthylcarbinol, Methyläthylpropylcarbinol und *Methylpropylisoamylcarbinol*. Letzterer, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{COH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, wird durch Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Methylpropylketon erhalten; farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 192°, D.° 0,8421. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 713—15. [11/3*].) DÜSTERBEHN.

H. Pariselle, *Studie über das Penten-1-ol-4*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$. Zur Darst. des Penten-1-ol-4 läßt man zu 24 g Mg in Ggw. von trockenem Ä. 10 g Allylbromid hinzutropfen, setzt dann unter guter Kühlung 4 g Acetaldehyd zu u. wiederholt diese Operationen, bis 120 g Bromid und ca. 50 g Aldehyd eingetragen sind. Man erhitzt zum Schluß 4—5 Stdn. auf dem Wasserbade, zers. die Reaktionsmasse mit etwas Eiswasser, säuert mit H_2SO_4 an und extrahiert mit Ä. Farblose Fl., Kp. 115—116°, D.²⁰ 0,840, $n_D^{20} = 1,425$, Mol.-Refr. 26,17, ber. 26,23, wl. in W. entfärbt Bronwasser und KMnO_4 -Lsg. Ausbeute 12—20%. — Acetat $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CH}_3$, Kp. 132—135°, D.²⁰ 0,899, $n_D^{20} = 1,413$, Mol.-Refr. 35,49, ber. 35,61. — *Chlorpenten* $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, aus dem Pentenol und der berechneten Menge PCl_5 bei 0° neben Dichlorpentan-2,4, Fl., Kp. 97—100°, D.¹⁵ 0,934, $n_D^{15} = 1,417$, Mol.-Refr. 23,12, ber. 27,96. — *Dichlorpentan-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, Fl., Kp. 147—150°, D.¹⁸ 1,063, $n_D^{18} = 1,447$, Mol.-Refr. 35,42, ber. 35,38. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 710—12. [11/3*].) DÜSTERBEHN.

Ernest Robert Marle, *Die Aryläther des Glycids, Glycerins und Glycerin- α -monochlorhydrins*. (Vgl. BOYD, MARLE, Journ. Chem. Soc. London 97. 1788; C. 1910. II. 1462.) *m-Tolylglycidäther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, farbloses Öl, Kp.₁₅ 139,5—140° (korr.). — *Symm. Tribromphenylglycidäther*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_3$, aus 3 g Epichlorhydrin, 10,8 g Tribromphenol und 2 g NaOH in 100 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. in mehreren Tagen, mkr. Nadeln aus A., F. 109—110° (korr.), wl. in PAe. — *p-Nitrophenylglycidäther*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, aus 23 g Epichlorhydrin, 34,7 g p-Nitrophenol u. 12,5 g NaOH in 400 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. in mehreren Tagen, gelbliche Krystalle aus A., F. 67° (korr.), wl. in sd. W. — *Carvacrylglycidäther*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, farbloses Öl, Kp._{14,5} 157° (korr.). — *Guajacylglycidäther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus Guajacol und Epichlorhydrin in Ggw. von wss. NaOH, Krystalle aus PAe., F. 36° (korr.), Kp.₂₀ 165° (korr.). — *α -Naphthylglycidäther*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, fast farbloses Öl, Kp.₁₅ 203 bis 203,5° (korr.).

Glycerindi-symm.-tribromphenyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_3$, aus 13 g Tribromphenol und 1,8 g Epichlorhydrin bei 2-stdg. Erhitzen mit 0,5 g Na in 20 ccm A., farblose mkr. Prismen aus Bzl., F. 200° (korr.), sl. in sd. A. — *Glycerindi-p-nitrophenyläther*,

$C_{15}H_{14}O_7N_2$, aus p-Nitrophenol und Epichlorhydrin beim Erhitzen mit $NaOC_2H_5$ in A., Nadeln aus Aceton, F. 145° (korr.), l. in Ä., A. — *Glycerindiacryl-äther*, $C_{23}H_{32}O_3$, farbloses Öl, Kp._{16,5} 268° (korr.). — *Glycerindiguajacyl-äther*, $C_{17}H_{20}O_5$, Krystalle aus A., F. $72,5^\circ$ (korr.). — *Glycerin-di- α -naphthyl-äther*, zähes Öl, Kp.₃ oberhalb 300° unter starker Zers., sll. in den meisten Fl.

Glycerinphenyl-äther, $C_9H_{10}O_3$, aus $23,5$ g Phenol und $27,1$ g Glycerin- α -monochlorhydrin bei 2-stdg. Erhitzen mit 10 g NaOH in 50 ccm W., farblose Krystalle aus Ä., F. 55° (korr.), Kp.₂₁ 194° (korr.); entsteht auch aus $6,45$ g Phenylglycidäther und $0,8$ g W. bei 180° in 12 Stdn. — *Glycerin-o-tolyl-äther*, $C_{10}H_{14}O_3$, aus molekularen Mengen o-Kresol und Glycerin- α -monochlorhydrin beim Erhitzen mit wss. NaOH, Krystalle aus Ä., F. 67° (korr.), Kp.₁₆ 195 – 196° (korr.), l. in A., Ä., sd. W. — *Glycerin-m-tolyl-äther*, $C_{10}H_{14}O_3$, F. 60° (korr.), Kp._{15,5} $198,5^\circ$. — *Glycerin-p-tolyl-äther*, $C_{10}H_{14}O_3$, Tafeln aus Ä., F. $71,5^\circ$ (korr.), l. in A., Ä., sd. Bzl., PAe., W. — *Glycerin-symm.-tribromphenyl-äther*, $C_9H_9O_3Br_3$, mkr. Prismen aus A., F. $103,5$ bis $104,5^\circ$ (korr.), wl. in k. A., sll. in sd. A., wl. in Ä., Bzl., PAe., W. — *Glycerinthymyl-äther*, $C_{13}H_{20}O_3$, aus $18,7$ g Thymol, 5 g NaOH in 5 ccm W. u. 11 g Glycerin- α -monochlorhydrin, Krystalle aus PAe., F. 57° (korr.), Kp.₂₁ $210,5^\circ$ (korr.), l. in h. W., A., Ä., PAe. — *Glycerincarvacryl-äther*, $C_{13}H_{20}O_3$, Krystalle, F. 42 – 44° (korr.), Kp.₂₀ 215° (korr.), l. in Aceton, Ä., Cblf., CS_2 . — *Glyceringuajacyl-äther*, $C_{10}H_{14}O_4$, rhombische Prismen aus Ä., F. $78,5$ – 79° (korr.), Kp.₁₉ ca. 215° , unl. in PAe., wl. in Ä., zl. in Bzl., sll. in A., sd. W. — *Glycerin- α -naphthyl-äther*, $C_{15}H_{14}O_3$, weiße Schuppen aus A., F. 95° (korr.).

γ -Chlor- β -oxy- α -m-tolyloxypropan, $C_{10}H_{13}O_2Cl$, farbloses Öl, Kp.₁₃ $167,5^\circ$ (korr.), gibt mit Phenylcarbimid das Phenylurethan, $C_{17}H_{18}O_3NCl$, Krystalle aus Ä., F. 108 bis $108,5^\circ$ (korr.). — γ -Chlor- β -oxy- α -symm.-tribromphenoxypropan, $C_9H_9O_3ClBr_3$, aus Natriumtribromphenolat und Epichlorhydrin in A. in 49 Tagen, Krystalle aus PAe., F. $49,7^\circ$ (korr.), gibt mit Phenylcarbimid das Phenylurethan $C_{16}H_{13}O_3NClBr_3$, Krystalle aus Äther, F. $122,5^\circ$ (korr.). γ -Chlor- β -oxy- α -p-nitrophenoxypropan, $C_9H_9O_4NCl$, aus $34,7$ g p-Nitrophenol und 23 g Epichlorhydrin in 20 ccm A. in Ggw. von $0,5$ g NaOH in 3 ccm W. und Zusatz von weiteren 11 g Epichlorhydrin nach 30 Tagen in 48 Tagen, zähes Öl, Kp.₁₅ 241 – 242° (korr.); Phenylurethan, $C_{16}H_{15}O_6N_2Cl$, rhombische Krystalle aus A., F. $117,2^\circ$ (korr.), wl. in Ä. — γ -Chlor- β -oxy- α -thymoxypropan, $C_{13}H_{16}O_2Cl$, aus Thymylglycidäther und konz. HCl, farbloses Öl, Kp._{14,5} $181,5^\circ$ (korr.); Phenylurethan, $C_{20}H_{24}O_3NCl$, Nadeln, F. $107,5^\circ$ (korr.). — γ -Chlor- β -oxy- α -carvacroxypropan, $C_{13}H_{16}O_2Cl$, aus 30 g Carvacrol, 23 g Epichlorhydrin und $0,5$ g NaOH in $1,25$ ccm W. in 15 Tagen, F. 35 – 36° (korr.), Kp._{13,5} $182,5^\circ$ (korr.); Phenylurethan, Krystalle, F. $92,25^\circ$ (korr.). — γ -Chlor- β -oxy- α -guajacyloxypropan, $C_{10}H_{13}O_3Cl$, Öl, Kp.₁₅ 183° ; Phenylurethan, $C_{17}H_{18}O_4NCl$, F. $120,5^\circ$ (korr.). — γ -Chlor- β -oxy- α -1-naphthoxypropan, Kp.₁₅ ca. 230° unter HCl-Abspaltung. (Journ. Soc. Chem. London 101. 305–17. Februar. Southampton. HARTLEY Univ. College. Chem. Department.)

FRANZ.

H. J. Backer, *Elektrochemische Reduktionen*. I. Mitteilung. *Reduktion primärer Nitraminverbindungen zu Hydrazinen*. Es wurde die elektrochemische Reduktion des Nitraminoameisensäuremethyl- und -äthylesters und des Nitrobarnstoffs studiert. — Die Elektroreduktion des in Sodalsg. gel. Nitraminoameisensäuremethyl-esters, $NO_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, führt zu Zers. und B. von $NH_2 \cdot NH_2$; bewirkt man aber die Reduktion in schwach essigsaurer Lsg., so entsteht in guter Ausbeute (88%) Hydrazinoameisensäuremethyl-ester, $NH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$. — Chlorhydrat, $C_2H_5O_2N_2 \cdot HCl$, farblose Krystalle. — Benzalverb., $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 147° , fast unl. in W., l. in A., Ä. — p-Nitrobenzalverb., $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 212° unter Gasentw, fast

unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., Bzl. — Die elektrochemische Reduktion des *Nitraminoameisensäureäthylesters*, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, in essigsaurer Lsg. und in Ggw. von Na-Acetat ergibt *Hydrazinoameisensäureäthylester*, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. — Benzalverb., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, Nadeln aus verd. A., F. 138°. — Unterwirft man eine Emulsion von *Nitroharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, in verd. H_2SO_4 u. Essigsäure der elektrochemischen Reduktion, so erhält man in guter Ausbeute (74%) *Semicarbazid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Anschließend wurde das Semicarbazon der *Brenztraubensäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, dargestellt: Nadeln aus W., F. ca. 200° unter Gasentw. — K-Salz, $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln aus verd. A. — Ba-Salz, $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 1—29. 15/3. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

W. Ipatjew und G. Balatschinski, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XXIX. *Hydrogenisation der Terpene*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1754—60. — C. 1912. I. 73.) FRÖHLICH.

W. Ipatjew und G. Balatschinski, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XXX. *Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupferoxyd und Zinkstaub*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1760—61. — C. 1912. I. 72.) FRÖHLICH.

Ramart-Lucas, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Pinakolin und Methylpinakolin*. (Vgl. P. LUCAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1058; C. 1910. II. 77.) Die durch Einw. von Alkylmagnesiumjodid auf Trimethylacetophenon erhältlichen tertiären Alkohole, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{R})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, lassen sich leicht und vollständig in die entsprechenden KW-stoffe verwandeln, wenn man sie mit einem Gemisch von je 2 Tln Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid bis zum Eintritt einer Färbung auf dem Wasserbade erhitzt, die M. darauf einige Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt, mit W. zers. und mit Ä. extrahiert. — 2,2-Dimethyl-3-phenyl-3-butanol liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. CO_2 , Trimethylacetophenon und Acetophenon, das sind die gleichen Prodd., welche auch bei der Oxydation des entsprechenden KW-stoffes gebildet werden, woraus Vf. folgert, daß das Carbinol vor der Oxydation durch CrO_3 , z. T. wenigstens, W. abspaltet. — Das 2,2-Dimethyl-3-phenyl-3-butanol entsteht auch durch Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Pinakolin; Ausbeute 60%. — Methylpinakolin liefert bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in einer Ausbeute von 20% 2,2-Dimethyl-3-phenyl-3-pentanol, welches letzteres bei der Oxydation mittels CrO_3 lediglich CO_2 und Trimethylacetophenon, aber kein Acetophenon bildet. — Dimethylpinakolin reagiert nicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. — Die Ggw. von Acetophenon unter den Oxydationsprodd. des Methylderivates läßt sich nur durch die Annahme eines Trimethylenringes in dem KW-stoff erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 708—10. [11/3*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Percy Hilditch, *Molekularrotation in normalen homologen Reihen*. Teil I. *Optisch-aktive Derivate der höheren aliphatischen Alkohole und Säuren*. Eine Zusammenstellung des in der Literatur vorhandenen, die Gültigkeit der TSCHUGAJEWSCHEN Regel (vgl. WALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 355; C. 1905. I. 793) betreffenden Materials ergibt, daß drei Fälle zu unterscheiden sind, je nachdem in homologen Reihen $[\text{M}]_D$ sehr schnell (n. Fettsäureamyl- u. -bornylester; Brucin- und Cinchoninsalze der n. Fettsäuren; Alkylderivate der Ricinoleinsäure und des Bornylamins; Acylderivate des Bornyl- und Menthylamins und des Äpfelsäureäthylesters), erst nach einigen Gliedern (Alkylderivate des Weinsäure- und

Äpfelsäureamids; n. aliphatische Ester der Glycerin-, Diacetyl-glycerin-, der Mono-methoxy- und Monoäthoxybernsteinsäure) oder gar nicht (Diacetylweinsäuredialkyl-ester) konstant wird. Diese Abweichungen sind wohl durch den Einfluß ungesättigter Gruppen bedingt, der besonders bei Konjugation (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 482; C. 1911. II. 1197) groß ist. Aus den Resultaten der polarimetrischen Unters. einiger höheren Glieder opt.-akt. homologer Reihen folgt nun, daß in vielen Reihen die *Molekularrotation* wirklich einen konstanten Wert erreicht, wobei die Zahl der vorhandenen asymm. Atome ohne Bedeutung ist.

Experimentelles. *Myristinsäurementhylester*, $C_{24}H_{46}O_2$, aus Myristinsäurechlorid mittels $SOCl_2$ aus der S. erhalten, u. Menthol bei 100° unter vermindertem Druck in 2 Stdn., farblose Prismen aus A., F. 32° , $[M]_D^{20} = -156,7^\circ$ (c = 5 in Chlf.), $[M]_D^{20} = -158,9^\circ$ (c = 5 in A.). — *Palmitinsäurementhylester*, $C_{36}H_{70}O_2$, Prismen aus A., F. 36° , $[M]_D^{20} = -156,8^\circ$ (c = 5 in Chlf.), $[M]_D^{20} = -158,2^\circ$ (c = 5 in A.). — *Stearinsäurementhylester*, $C_{38}H_{76}O_2$, kleine Tafeln aus A., F. 39° , $[M]_D^{20} = -154,9^\circ$ (c = 5 in Chlf.), $[M]_D^{20} = -159,2^\circ$ (c = 5 in A.). — Das verwendete *Menthol* zeigte $[\alpha]_D^{20} = -48,91^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Brucin*, $[\alpha]_D^{20} = -120,98^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.). — *Myristinsäures Brucin*, $C_{37}H_{54}O_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, cremefarbige, wachsartige Krystalle, F. $60-65^\circ$, schäumt bei 125° , $[M]_D^{20} = -246,8^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Palmitinsäures Brucin*, $C_{39}H_{58}O_6N_2 + 2H_2O$, weißes Krystallpulver, F. 70° , schäumt bei $100-105^\circ$, $[M]_D^{20} = -247,5^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Stearinsäures Brucin*, $C_{41}H_{62}O_6N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, weißes Krystallpulver, F. $70-72^\circ$, schäumt bei $110-115^\circ$, $[M]_D^{20} = -247,4^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Cinchonin*, $[\alpha]_D = +224,5^\circ$ (c = 0,5 in A.). — *Myristinsäures Cinchonin*, $C_{33}H_{50}O_8N_2$, wachsartige Krystalle, F. 215° (Zers.), $[M]_D^{20} = +697,1^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Palmitinsäures Cinchonin*, $C_{35}H_{54}O_8N_2$, weißes Krystallpulver, F. 230° (Schwarzfärbung), $[M]_D^{20} = +703,1^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Stearinsäures Cinchonin*, $C_{37}H_{58}O_8N_2$, weiße Prismen, F. 248° (Zers.), $[M]_D^{20} = +706,6^\circ$ (c = 5 in Chlf.).

Camphersäure, $[\alpha]_D^{20} = +48,67^\circ$ (c = 5 in A.). — *Saurer Camphersäurecetyl-ester*, $C_{26}H_{48}O_4$, aus Camphersäureanhydrid und Cetylalkohol bei 170° in 8 Stdn., weiße, wachsartige Warzen aus Chlf., F. 35° , $[M]_D^{20} = +86,6^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Saurer Camphersäuremyricylester*, $C_{40}H_{76}O_4$, Krystallpulver aus Chlf., F. $71-72^\circ$, $[M]_D^{20} = +88,6^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-säure*, $[\alpha]_D^{20} = +39,47^\circ$ (c = 5 in Chlf.), $[\alpha]_D^{20} = +23,95^\circ$ (c = 5 in W.). — *Campher- β -sulfochlorid*, $[\alpha]_D^{20} = +32,01^\circ$ (c = 5 in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-säurecetyl-ester*, $C_{36}H_{48}O_4S$, aus Cetylalkohol und viel Campher- β -sulfochlorid in 50%_{ig} wss. Pyridin bei 100° in 2 Stdn., Krystalle aus A., F. 52° , $[M]_D^{20} = +99,2^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-säuremyricylester*, $C_{40}H_{76}O_4S$, Krystalle aus Ä., F. 78° , $[M]_D^{20} = +99,5^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 101. 192—202. Februar. London. Univ. College. Org. Lab.)

FRANZ.

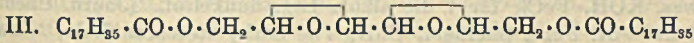
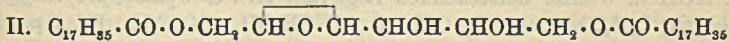
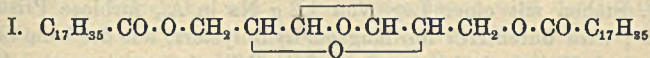
Harold Christopher und Thomas Percy Hilditch, *Molekularrotation in normalen homologen Reihen*. Teil II. *Die Menthylester der α -Bromfettsäuren*. Der Eintritt des mit Restaffinität begabten Br in die α -Stellung der Fettsäurementhylester stört das Erreichen eines konstanten Wertes der Molekularrotation (vgl. vorst. Ref.) in der homologen Reihe in hohem Maße. Im Anfang der Reihe läßt sich der steigende Einfluß des ungesättigten Substituenten deutlich erkennen; bei den nächsten Gliedern verschwindet die Differenz aber fast ganz, um schließlich nach weiteren Schwankungen einen konstanten Wert anzunehmen, der um $5,8^\circ$ höher ist als der der Fettsäurereihe. Ob diese Zahl die Bedeutung eines Substitutionswertes hat, kann erst die weitere Erfahrung lehren.

Experimentelles. *Bromessigsäurementhylester*, aus Bromacetyl-bromid in Chlf. und Menthol beim 1-stdg. Kochen, Öl, Kp.₄₀ $177-178^\circ$, $[M]_D^{20} = -175,1^\circ$ (c = 2,5

in Chlf.). — α -Brompropionsäurementhylester, Öl, $K_{p.30}$ 164°, $[M]_D^{20} = -166,3^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). — α -Brombuttersäurementhylester, Öl, $K_{p.30}$ 174°, $[M]_D^{20} = -163,4^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). — α -Bromvaleriansäurementhylester, aus α -Bromvaleriansäurechlorid (mittels $SOCl_2$ dargestellt) und Menthol bei 100° unter vermindertem Druck in 2 Stdn., Öl, $K_{p.25}$ 180–185°, $[M]_D^{20} = -164,3^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). — α -Bromhexylsäurementhylester, Öl, $K_{p.20}$ 185–190°, $[M]_D^{20} = 160,0^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). — α -Brommyristinsäurementhylester, farblose Tafeln aus A., F. 26°, $[M]_D^{20} = -162,2^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). — α -Brompalmitinsäurementhylester, $C_{28}H_{48}O_2Br$, weiße Krystalle aus Ä., F. 29–30°, $[M]_D^{20} = -160,8^0$ ($c = 2,5$ in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 101. 202–7. Februar. London. Univ. College. Org. Lab.) FRANZ.

Frederick Denny Farrow, *Die Viscosität wässeriger Natriumpalmitatlösungen und der Einfluß von Elektrolyten auf dieselbe*. Die Viscosität wss. Natriumpalmitatlsgg., die man im Original in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt findet, wird durch Zusatz von NaOH, NaCl oder KCl in fast gleicher Weise verändert, die der kolloiden Natur der Lsg. (Woudstra, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 73; C. 1911. I. 945) entspricht. Nimmt man an, daß wachsende Viscosität einer Abnahme des Dispersionsgrades entspricht, so kann die bei Zusatz der Elektrolyte zunächst eintretende Abnahme der Viscosität durch ein Schrumpfen der kolloiden Teilchen infolge von Dehydratation erklärt werden, während das dann folgende verstärkte Steigen durch die dem Aussalzen vorangehende B. von Aggregaten verursacht wird. Diese Unterss. dürften eine gewisse Bedeutung für das Verständnis einiger Vorgänge bei der technischen Seifenfabrikation haben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 347–57. Februar. Liverpool. Univ. The Muspratt Lab. of Phys. and Elektrochem.) FRANZ.

W. B. Bloor, *Kohlenhydratester höherer Fettsäuren*. Teil II. *Mannitester der Stearinsäure*. Beim Erwärmen von Mannit mit Stearinsäure und konz. H_2SO_4 auf 40° entsteht neben Mannidistearat (I.; Journ. of Biol. Chem. 7. 427; C. 1910. II. 726) noch eine in organischen Lösungsmitteln viel weniger l. Verb. von der Zus. $C_{43}H_{80}O_7$ (II.), ein Mannitandistearat: mkr. Nadeln aus h. A., F. 124°, swl. in k. A., Bzl.; $[\alpha]_D^{50} = +8^0$ (2 g in 50 ccm Chlf.). Bei der Verseifung mittels alkoh. Kalis liefert diese Verb. wieder Mannit und Stearinsäure; beim Erhitzen auf 200° verwandelt sie sich unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in Isomannidistearat, $C_{42}H_{78}O_6$ (III.), weiße, amorphe M. aus h. A., F. 61,5°, ll. in Ä., Bzl., h. A.; wl. in k. A.; $[\alpha]_D^{30} = +93,7^0$ (0,8536 g in 10 ccm Bzl.).



Bei Verss. betreffend die Einw. von Pankreaspräparaten u. von Kastorbohnenpulver auf Mannidistearat und auf Mannitandistearat zeigte sich, daß ersteres durch die Lipase der Kastorbohne angegriffen wird, letzteres aber nicht; durch die Pankreaspräparate wurden sowohl Mannid- wie Mannitandistearat angegriffen. — Wurde Mannitandistearat, in Baumwollsamöl gel., an Katzen verfüttert, so wurden ca. 40% der verfütterten Menge resorbiert und 60% in den Faeces wieder ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. 11. 141–59. März.) HENLE.

Jocelyn Field Thorpe; *Bildung und Reaktionen von Iminverbindungen*. Teil XVII. *Die Alkylierung von Iminverbindungen*. (Teil XVI.: Journ. Chem. XVI. 1.

Soc. London 99. 1684; C. 1911. II. 1854.) Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten von Iminoverbb. und Glutaconsäureestern (S. 656) läßt sich die Regel aufstellen, daß Verb. vom Typus $X_2C : C(R) \cdot CH_2 \cdot X$, in denen X ein negativer Substituent und R eine beliebige einwertige Gruppe ist, mit $NaOC_2H_5$ stets das Na-Derivat $X_2C : C(R) \cdot CHNa \cdot X$, in dem also das bewegliche H erhalten bleibt, liefern. In den hieraus erhaltenen Alkylderivaten $X_2C : C(R) \cdot CH(R')X$ muß nun bei Einw. von $NaOC_2H_5$ das bewegliche H ersetzt werden, was aber immer so geschieht, daß das Na die am meisten negative Stelle im System aufsucht, also die Verb. $X_2C(Na) \cdot CR : C(R')X$ liefert; die isomere Verb. $X_2C : CR \cdot C(Na)(R')X$ entsteht höchstens in untergeordneter Menge. In Übereinstimmung hiermit erhält man aus γ -Carbäthoxyglutaconsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, γ -Carbäthoxy- α -isopropylglutaconsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2C : CH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2C_2H_5$, dessen Konstitution mit der Überführung in α -Isopropylpropan- α, γ, γ -tricarbonsäure, $(CO_2H)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$, bewiesen ist. Die dieser Regel widersprechende Angabe, daß β -Imino- α -cyan- α, α' -dimethylglutarsäureester in ein Trimethylderivat (Journ. Chem. Soc. London 85. 1755; C. 1905. I. 595) verwandelt werden kann, hat sich als falsch erwiesen; tatsächlich wird die Dimethylverb. durch $NaOC_2H_5$ unter Abspaltung von Kohlensäureester (S. 656) in β -Imino- γ -cyan- α -methylvaleriansäureester, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, verwandelt, so daß also die β -Imino-derivate der α, γ -Dicarbonsäureester mit Natriumäthylat als Aminoglutaconsäureester in Rk. treten.

Experimentelles. γ -Brompropan- α, γ, γ -tricarbonsäureäthylester, $C_{12}H_{19}O_6Br = (CO_2C_2H_5)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus Propan- α, γ, γ -tricarbonsäureäthylester in Chlf. beim Erwärmen mit 2 Atomen Br, Fl., zers. sich beim Destillieren; gibt bei 3-stdg. Kochen mit 2 Volumen Diäthylanilin zu ca. 20% Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäureäthylester u. ca. 80% γ -Carbäthoxyglutaconsäureäthylester, $C_{12}H_{19}O_6 = (CO_2C_2H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farbl. Fl., Kp.₁₆ 183°, gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung, von denen der letztere der äth. Lsg. des Gemisches durch 10% ig. wss. KOH entzogen wird. — γ -Carbäthoxy- α -isopropylglutaconsäureäthylester, $C_{16}H_{24}O_6 = (CO_2C_2H_5)_2C : CH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 31 g γ -Carbäthoxyglutaconsäureäthylester, 2,3 g Na in 30 ccm A. gel., und 19 g Isopropyljodid bei ca. 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.₁₆ 200–201°, unl. in wss. Alkali; gibt bei der Reduktion mit 3% ig. Na-Amalgam und verd. A. im CO_2 -Strom α -Isopropylpropan- α, γ, γ -tricarbonsäureäthylester, Kp.₄₅ 208–210° (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 69. 1491). — β -Imino- γ -cyan- α -methylvaleriansäureäthylester, $C_9H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(CN) \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 13 g β -Imino- α -cyan- α, α' -dimethylglutarsäureäthylester bei 1-stg. Stehen mit einer Lsg. von 1,2 g Na in A., farblose Prismen aus A., F. 114–115°; wird durch HCl nur langsam hydrolysiert; aus der beim Schütteln mit wss. KOH in 5 Min. entstehenden Lsg. fällt HCl α' -Cyan- α -propionylpropionsäureäthylester, $C_9H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, Fl., Kp.₃₀ 135 bis 136°, ll. in wss. KOH, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelrot. (Journ. Chem. Soc. London 101. 249–57. Febr. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

Thomas Stewart Patterson und Elizabeth Findlay Stevenson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil XVII. Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Einfluß eines Lösungsmittels. (Teil XVI.: Journ. Chem. Soc. London 97. 2110; C. 1911. I. 204.) Anilin hat einen großen Einfluß auf die Drehung des Weinsäureäthylesters, da $[\alpha]_D^{20}$ von +7,66° bis +48,8° (bei unendlicher Verdünnung) wächst. Der Eintritt eines CH_3 in die NH_2 -Gruppe vermindert $[\alpha]_D^{20} = +37,7^\circ$ ($p = 10$ in Anilin) auf +23,65° ($p = 10$ in Methylanilin); noch stärker wirkt ein zweites CH_3 , denn $[\alpha]_D^{20} = +4,2^\circ$ ($p = 10$ in Dimethylanilin). Die Konzentration-Rotationskurven des Anilins

u. Dimethylanilins sind nach oben, die des Monomethylanilins nach unten konvex. In Diphenylamin ist die Rotation kleiner als in Anilin, in Methyldiphenylamin noch kleiner. In o-Toluidin ist bei unendlicher Verdünnung $[\alpha]_D^{20}$ um 6° niedriger, in m- und p-Toluidin um $14,2^\circ$ höher als in Anilin. Eine NO_2 -Gruppe im Anilin vermindert in o- und noch etwas mehr in m-Stellung die Drehung, während in p-Stellung eine erhebliche Steigerung eintritt. Die Drehung in Phenol u. Benzylalkohol wird durch Acetylierung oder Verätherung der Solvenzien vermindert. In der Reihe Phenol, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, γ -Phenylpropylalkohol nimmt die Drehung mit zunehmender Entfernung des OH vom C_6H_5 ab. Die Änderung von $[\alpha]_D$ mit der Temp. entspricht der früher abgeleiteten Regel, wonach bei Werten von 20° und darüber mit steigender Temp. eine Abnahme, sonst Zunahme eintritt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 241—49. Februar. Glasgow. Univ. Organ. Chem. Department.)

FRANZ.

U. Pralongo, *Über die Citrophosphatlösungen*. QUARTAROLI hat (vgl. S. 110C) die Unterss. des Vfs. angegriffen. Vf. gibt zu, daß er sich bezüglich des von ihm als Diammoniumcitrat bezeichneten Salzes geirrt habe. Doch ist dies ohne Bedeutung für die Frage, ob Doppel- oder Komplexsalze vorhanden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 363—64. 3/3.)

BYK.

Marcel Sommelet, *Über den γ -Äthoxyacetessigester*. Nur die Ameisen- und Oxalsäureester kondensieren sich mit den Bromessigestern in Ggw. von Zn unter B. von β -Ketoestern, dagegen liefert der Essigester nur Spuren einer β -Ketoverb. Vf. führt dieses verschiedene Verhalten des Essigesters auf den starken Säurecharakter der Essigsäure zurück. In der Tat reagiert der Ester der Äthoxyessigsäure, welch letztere S. annähernd die gleiche Acidität wie die Ameisensäure besitzt, wieder normal. — γ -Äthoxyacetessigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus gleichen Mol. Äthoxyessigester u. Bromessigester in Ggw. von Zn, zers. der komplexen Zn-Verb. durch W. und Reinigung des resultierenden β -Ketoesters über das Cu-Salz, farblose, sich an der Luft rasch färbende Fl., Kp.₁₁ 105 bis 106° , Kp.₂₀ 116— 117° , wird in alkoh. Lsg. durch FeCl_3 lebhaft rot gefärbt, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte langsam, in der Hitze rasch. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$)₂Cu, hellgrüne Nadeln aus sd. Bzl., F. 145— 146° , zers. sich mit sd. W. unter B. von Cu_2O . — Äthoxymethyl-3-pyrazolon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, aus dem Ester und Hydrazinhydrat, Nadeln aus sd. W., F. 148— $149,5^\circ$. — Durch k., wss., $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge wird der γ -Äthoxyacetessigester in CO_2 und Äthoxyaceton gespalten, mit Na-Äthylat bildet er in alkoh. Lsg. ein Na-Derivat, welches mit Benzylchlorid unter B. von α -Benzyl- u. α, α -Dibenzyl- γ -äthoxyacetessigester reagiert. — α -Benzyl- γ -äthoxyacetessigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp.₁₄ 185— 187° ; Pyrazolon, F. 119— 120° . Liefert beim Verseifen mittels alkoh. n.-Kalilauge Äthoxy-1-phenyl-4-butanon-2, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Kp.₁₉₋₂₀ 157° ; Semicarbazon, F. 103— 105° . — α, α -Dibenzyl- γ -äthoxyacetessigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Öl, Kp.₁₄ 143 bis 147° , wird durch alkoh. Kalilauge unter B. von Dibenzylessigsäure zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 706—8. [11/3.*])

DÜSTERBEHN.

J. Novák, *Über Alkylierung von Aminosäuren mit Dialkylsulfaten*. Der Vf. hat, um neue Bestimmungsmethoden der einzelnen Aminosäuren in den Eiweißspaltungsprodd. auszuarbeiten, die systematische Alkylierung der in Betracht kommenden SS. mittels Dimethylsulfat und Diäthylsulfat unter besonderer Berücksichtigung der Ausbeutebestimmungen ausgeführt. Das Verhalten des Dimethyl-

sulfates in alkal. Lsg. gegen *Glykokoll*, *Alanin* und *Leucin* ist analog jenem von CH_3J , besitzt aber vor diesem Vorzüge hinsichtlich der praktisch quantitativen Ausbeuten u. der Einfachheit des Alkylierens. *Asparaginsäure* wird mit Dimethylsulfat, ähnlich wie mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{KOH}$, in *Fumarsäure* übergeführt, wobei die Aminogruppe in Form von Trimethylamin abgespalten wird, das teilweise zum quaternären Ammoniumderivat weiteralkyliert wird. *Glutaminsäure* wird durch Dimethylsulfat in der Aminogruppe u. den Carboxylgruppen alkyliert; es entsteht wahrscheinlich der *Dimethylester der N-Trimethylglutaminsäure* in 91–92% Ausbeute. — Diäthylsulfat reagiert im allgemeinen mit den Aminosäuren bei gleichen Versuchsbedingungen weniger energisch als Dimethylsulfat unter B. von niederen Alkylierungsstufen. *Glykokoll* gibt ca. 15% *Triäthylbetain* neben ca. 12% *Äthylester der N-Diäthylaminoessigsäure* u. *N-Diäthylaminoessigsäure*. Bei der Alkylierung des *Alanins* mittels Diäthylsulfat werden der *Äthylester der N-Diäthylaminopropionsäure*, die *N-Diäthylaminopropionsäure* und die *N-Monoäthylaminopropionsäure* erhalten. *Leucin* reagiert mit Diäthylsulfat nur ganz unbedeutend. Die Einw. von Diäthylsulfat auf *Asparaginsäure* ist wenig energisch; nur ca. 20% der S. werden in *Fumarsäure* übergeführt; die abgespaltene Aminogruppe wird zu Diäthylamin alkyliert. Die Alkylierung der *Glutaminsäure* mit Diäthylsulfat gibt kein gut definiertes Prod.

Zur Alkylierung der Aminomonocarbonsäuren werden auf 1 Mol.-Gew. der S. $4\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Dialkylsulfat und $4\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. KOH genommen, bei den Aminodicarbonsäuren auf 1 Mol.-Gew. S. je 6, bezw. 8 Mol.-Gew. Dialkylsulfat u. KOH. Mit Dimethylsulfat wird meist bei gewöhnlicher Temp., mit Diäthylsulfat unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gearbeitet. Die bei der Alkylierung erhaltenen Sulfate werden zur weiteren Verarbeitung in die entsprechenden Hydrochloride übergeführt. (Vgl. die ausführliche Vorschrift im Original.) — Bei der Alkylierung des *Glykokolls* mit Dimethylsulfat entstehen 92,6%, bezw. 93,8% *Trimethylbetain* neben 1,3% *N-Trimethylaminoessigsäuremethylester*. — *Pt-Salz des Chlorhydrates des N-Trimethylglykokollmethylesters*, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Man zieht das bei der Methylierung des *Glykokolls* erhaltene Gemisch von Hydrochloriden mit k. absol. A. aus u. fällt mit PtCl_4 . Blaßgelbe Nadeln aus 90%ig. A., sl. in k. W., wl. in h. A. — Der in absol. A. unl. Rückstand enthält das salzsaure *Betain*. — *Glykokoll* und Diäthylsulfat. *Pt-Salz des salzsauren Triäthylbetains*, $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus dem bei der Äthylierung resultierenden Gemisch der Hydrochloride mittels PtCl_4 . Orangegelbe Blättchen (aus A.), F. 217 bis 218,5° (korr.) unter Zers. — Die aus dem Salz gewonnene freie Base löst beim Kochen ihrer wss. Lsg. kein $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf. — *Pt-Salz des salzsauren N-Diäthylaminoessigsäureäthylesters*. Wird aus den Mutterlaugen des eben beschriebenen Salzes erhalten. Tafeln, F. 140–142° (korr.). — Die aus dem Pt-Salz gewonnene freie Base löst in der Siedehitze $\text{Cu}(\text{OH})_2$. — *N-Diäthylaminoessigsäure*. Das Cu-Salz entsteht, wenn man das bei der Äthylierung entstehende Gemisch von salzsauren Salzen mit feuchtem Ag_2O behandelt und die erhaltene Lsg. mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aufkocht. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ultramarinblaue Nadeln aus W. — Die *Diäthylaminoessigsäure* ist mit Wasserdampf flüchtig.

d,l-Alanin und Dimethylsulfat geben 83,6% *Trimethylpropylbetain*. — *PtCl₄-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Orange Blättchen aus W., F. 210–212° (korr.) unter Zers. — d,l-Alanin und Diäthylsulfat. Die bei der Äthylierung entstehenden Chlorhydrate stellen einen teilweise krystallisierenden Sirup dar. Krystalle und sirupöse Mutterlauge werden getrennt untersucht. — *N-Diäthylaminopropionsäure*. Aus den festen Chlorhydraten mittels Ag_2O . — $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2$. Violettrote Blättchen, sl. in W., wl. in absol. A. — Bei der Zerlegung der sirupösen Chlorhydrate mit Ag_2O werden neben der eben erwähnten S. der *N-Diäthylamino-*

propionsäureäthylester u. die *N*-Monoäthylaminopropionsäure erhalten. — *N*-Diäthylaminopropionsäureäthylester. Kp_{18} 86°; wl. in W. — $(C_9H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$. Tafeln aus A., F. 114—116° (korr.). — $C_9H_{20}O_2NCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Krystalle. — *N*-Monoäthylaminopropionsäure. *Cu*-Salz, $Cu(C_8H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Krystalle aus W., sl. in W. u. absol. A.

d,l-Leucin und Dimethylsulfat geben 86,7% Trimethylisobutylacetobetain. — *Pt*-Salz, $(C_9H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen aus W., schm. wasserfrei bei 217—218° (korr.) unter Zers.; wl. in W., unl. in A. — *Au*-Salz. $C_9H_{20}O_2NCl, AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus 50%ig. A., F. 164—165° (korr.); wl. in h. W. — d,l-Leucin und Diäthylsulfat geben neben viel unverändertem Ausgangsmaterial geringe Mengen eines *Cu*-Salzes, in dem das Salz der *N*-Äthylaminoisobutylessigsäure vorliegen kann. — d,l-Phenylalanin und Dimethylsulfat liefern das Trimethylphenylpropiobetain (95,9%). — $(C_{12}H_{18}O_2NCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Tafeln aus W., schm. bei 195—196,5° (korr.) unter Zers., wl. in k. W. — $C_{12}H_{18}O_2NCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen aus 50%ig. A., F. 93—94° (korr.), wl. in k. W.

Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf l-Asparaginsäure in alkal. Lsg. entsteht quantitativ Fumarsäure neben den Salzen des Dimethylamins (9,2%), des Trimethylamins (65,8%) und des Tetramethylammonhydroxyds (21,6%). — Diäthylsulfat und l-Asparaginsäure geben nur 15,4% Fumarsäure neben Diäthylamin. — Bei der Alkylierung der Glutaminsäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. nimmt die S. 5 Methylgruppen auf; die entstehende Verb. ist vielleicht der Dimethylester der *N*-Trimethylglutaminsäure. $(C_{10}H_{20}O_4NCl)_2PtCl_4$. Nadeln mit 3 Mol. W. aus A. oder k. W.; krystallisiert aus h. W. auch mit 2 Mol. W.; schm. bei 201° unter Zers.; zwl. in h. A. — $C_{10}H_{20}O_4NCl, AuCl_3$. Gelbe Säulen aus absol. A., F. 125—128°; wl. in W. Neben dem eben beschriebenen Körper wird in geringer Menge eine Verb. $C_7H_{13}O_4N$ erhalten, in der vielleicht die *N*-Dimethylglutaminsäure vorliegt. Ihr Goldsalz, $C_7H_{14}O_4NCl \cdot AuCl_3$, stellt ein in W. wl., in A. ll. Öl dar, das sich beim Stehen zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 834—50. 23/3. [29/2.] Brunn. Chem. Versuchslab. d. landw. Landesversuchsanstalt.) SCHMIDT.

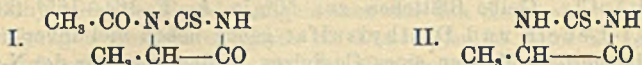
E. Schulze und G. Trier, *Zur Kenntnis des Glutamins*. III. Mitteilung. (II. vgl. SCHULZE, GODET, Landw. Vers.-Stat. 67. 313; C. 1907. II. 1736.) Etwas ausführlichere Publikation der nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 257 (vgl. S. 896) referierten Arbeit. (Landw. Vers.-Stat. 77. 1—12. 21/3.) BUSCH.

B. Tollens, *Über das spezifische Drehungsvermögen der Fructose*. WINTER (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1887. 796 u. LIEBIGS Ann. 244. 295 [1888]; C. 88. 661) und HERZFELD (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1883. 430 und LIEBIGS Ann. 244. 247 [1888]; C. 88. 661) haben bei Berechnung der spezifischen Drehung der Fructose aus den von ihnen experimentell gefundenen Werten in die Formel $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$ alle Fructosesirupe als reine Fructose eingeführt, während diese davon nur bei WINTER 77,505, 81,79 u. 70,19% u. bei HERZFELD 83,14% enthielten. Werden jeweils die %-Gehalte der untersuchten Fructosesirupe an Fructose in die Rechnung eingeführt, so findet man nach WINTER $[\alpha]_D = -92,22^\circ, -87,33^\circ$ und $-106,14^\circ$, nach HERZFELD $[\alpha]_D = -93,59^\circ$. Diese Zahlen stimmen so genau, wie zu erwarten ist, mit den heute als richtig anerkannten (rund -93°) überein. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 360—61. März.) RÜHLE.

A. Biltz, *Ureabromin*. Ureabromin (C. 1911. II. 1546) ist ein Doppelsalz von Calciumbromid u. Harnstoff, $CaBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, kleine, derbe, etwas hygroskopische

Kryställchen, F. 186°, ll. in A., sl. in W., unl. in Ä., PAe., Chlf., Geschmack kühlend, etwas bitterlich. (Pharm. Zentralhalle 53. 245—46. 7/3.) DÜSTERREHN.

Treat B. Johnson, *Über Hydantoine*. 9. Mitteilung. *Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Alanin*. (Forts. von S. 730; vgl. auch S. 1104.) Erhitzt man ein Gemisch von Alanin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und K-Thiocyanat mit Essigsäureanhydrid und Eg., so entsteht 2-Thio-3-acetyl-4-methylhydantoin (I), Prismen aus 95%ig. A., F. 166°; der gleiche Körper wird erhalten, wenn man Acetylalanin,



$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mit K-Thiocyanat erwärmt. Bei der Hydrolyse durch Erwärmen mit konz. HCl gibt die Verb. 2-Thio-4-methylhydantoin (II.), hexagonale Tafeln aus 95%ig. A., F. 161°. (Journ. of Biol. Chem. 11. 97—101. März. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Aage Kirschner, *Über die Löslichkeit des Silberrhodanids*. Die Löslichkeit wurde bestimmt durch Messen der Kette $\text{Ag} | 0,1\text{-norm. AgNO}_3 | 0,1\text{-norm. KSCN} | \text{AgSCN} | \text{Ag}$ teils bei 18° u. teils bei 25°. Die zwei Halbelemente sind durch eine konz. Lsg. von NH_4NO_3 verbunden. Es wurden gefunden für E bei $T = 18^\circ$ 0,586, bei $T = 25^\circ$ 0,578; Löslichkeitsprodd. $L_{18} = 0,49 \cdot 10^{-12}$; $\sqrt{L_{18}} = 0,70 \cdot 10^{-6}$; $L_{25} = 1,16 \cdot 10^{-12}$; $\sqrt{L_{25}} = 1,08 \cdot 10^{-6}$; Lösungswärme von Silberrhodanid $Q = -21300$ cal. in guter Übereinstimmung mit BERTHELOTs Zahl. Das Löslichkeitsprodd. stimmt mit dem von KÜSTER u. THIEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 33. 129; C. 1903. I. 129) u. von BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 521; C. 1904. I. 777) erhaltenen sehr gut überein. — Die Konzentration des komplexen Ions $\text{Ag}(\text{SCN})_2$ ist in gesättigter wss. Lsg. $3 \cdot 10^2$ -mal so klein als die des Rhodanions, also verschwindend klein. Die Löslichkeit des Silberrhodanids in $^{1/10}$ -n. Kaliumrhodanidlg. bei 18° ist $2,5 \cdot 10^{-4}$. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 245—47. 19/3. [5/1.] Chem. Univ.-Lab. Kopenhagen.) BLOCH.

P. Mesernitsky, *Beitrag zum Studium der Zersetzung der Harnsäure durch die Einwirkung der Radiumemanation*. Der Vf. hat einige Verss. zur Aufklärung des Mechanismus der Einw. der Radiumemanation auf die Löslichkeit der Harnsäure ausgeführt. Es wurde gefunden, daß Natriummonourat von Radiumemanation zers. wird. Diese Zers. ließ sich durch die Zunahme des Stickstoffgehaltes erkennen, die eine mit Na-Urat gesättigte, noch ungel. Salz enthaltende Lsg. nach Einw. der Emanation zeigte. 29 mg Na-Monourat sind nach 12-tägiger Einw. von 50 Millicurie Emanation vollständig zers.; die Zers. geht bis zur B. von NH_3 (ca. 34%). Die Natur der Zwischenprodd. konnte noch nicht ermittelt werden. Die Zers. des Monourats wird durch die α -Strahlen bewirkt, während die durchdringenden Strahlen ohne Einfluß sind. Der Sauerstoff spielt bei der Zers. des Salzes keine nennenswerte Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 770—72. [18/3.*]) BUGGE.

Ed. Bourgeois und P. Huber, *Über einige neue Derivate des Phenylsulfids*. Unterwirft man o-Mononitrophenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (S. 80), der Einw. von Sn und HCl, so entsteht o-Monoaminophenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, farblose Tafeln aus A., F. 35,5°, Kp.₂₅ 212°, Kp.₁₀₀ 257,5°; aus p-Mononitrophenylsulfid erhält man in gleicher Weise p-Monoaminophenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, weiße Nadeln, F. 96°, Kp.₂₅ 242,5°, Kp.₁₀₀ 282,3°. — Durch Diazotierung dieser Verbb. in

schwefelsaurer Lsg. erhält man *o*-Monooxyphenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot {}^1C_6H_4 \cdot {}^2OH$, zähe, gelbliche Fl. vom Kp. $_{66}$ 219°, und *p*-Monooxyphenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot {}^1C_6H_4 \cdot {}^4OH$, weiße Krystalle aus A. vom F. 25°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 30—32. 15/3. Lüttich. Univ.) HENLE.

Ed. Bourgeois und P. Huber, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Bromverbindungen. III. Einwirkung der Bromnitrobenzole auf Thio-phenolate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 33—39. 15/3. — C. 1912. I. 79.) HENLE.

H. Vermeulen, *Über einige Trinitroanisole.* (Ref. nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., s. S. 724.) Die Nitrierung des *2,3-Dinitroanisols*, $C_6H_4(OCH_3)(NO_2)_2$, mittels HNO_3 von der D. 1,5 + konz. H_2SO_4 bei 80° liefert *2,3,4-Trinitroanisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_3$, Krystalle aus A. oder Bzl., F. 155°, ll. in Aceton, wl. in A., Bzl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 101—4. 15/3. Assen.) HENLE.

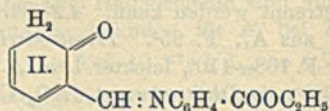
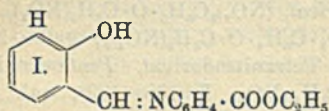
A. Mailhe und M. Murat, *Über die Nitroderivate des Phenyläthers.* Wird Phenyläther allmählich in abgekühlte, rauchende HNO_3 eingetragen, so bildet sich in lebhafter Rk. ein Gemisch folgender Nitroderivate, welches durch Ä., A. und CCl_4 getrennt werden kann. *4,2-Tetranitroderivat*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 95°. *Trinitroderivat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 108—110°, leichter l. in A., als das Tetranitroderivat. *Pentanitroderivat*, F. 86—88°. *p-Dinitroderivat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, F. 138—139°, unl. in A., wl. in Ä. *2,4,6-Hexanitroderivat*, F. 67°, unl. in A., ll. in Ä. — Behandelt man das Rohprod. der obigen Nitrierung mit einem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch, so gelangt man zum *Octonitroderivat*, F. 195°. — Wird der Phenyläther in Eg.-Lsg. mit rauchender HNO_3 bei 50° behandelt, so erhält man ein Gemisch von *p-Nitrophenyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$, klinorhombische Prismen, F. 56°, u. *o-Nitrophenyläther*, Fl., Kp. $_{65}$ 185°. Das *p-Nitroderivat* wird durch Fe u. Essigsäure zu *Phenyl-oxyanilin*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Krystalle, F. 82°, wird durch Chlorkalk beständig und intensiv rot gefärbt, reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 715—16. [11/3.*]) DÜSTERBEHN.

J. A. Siemssen, *Über die Einwirkung mehrwertiger Phenole auf Uransalze.* (Vgl. WEINLAND und BINDER, S. 574.) Mit den intensiv rot gefärbten Lsgg. von Uransalzen und Resorcin und anderen Phenolen wurden Färbeverss. sowohl mit Wolle, wie mit Leinen ausgeführt. Letzteres ließ sich nicht anfärben, trotzdem es vorher mit 10% Kaliumbisulfatlsg. angebeizt wurde; dagegen zeigte die Wolle einen intensiv gelben Farbenton, der mit NH_3 noch an Intensität zunahm. Die gefärbten Wollproben waren sehr beständig in der Kälte gegen Lauge und S., sowie gegen w. Seifen- und Sodalsgg. Die Färbung ist vollkommen lichtecht. Die erhaltene Verb. konnte noch nicht isoliert werden. (Chem.-Ztg. 36. 353—54. 30/3.) JUNG.

Wilhelm Manchot, *Über Phenol- und Chinonisomerie bei den Schiffischen Basen aromatischer Oxyaldehyde.* (Nach Verss. von Bertil Palmberg.) Vf. hat in früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3359; C. 1911. I. 219) gezeigt, daß das Kondensationsprod. aus Salicylaldehyd und *p*-Aminobenzoesäureäthylester in zwei chemisch verschiedenen Formen auftritt, u. daß die Dimorphie des *p*-Homosalicylidenanilins ebenfalls auf Isomerie beruht. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich damit, diese Isomerie näher zu charakterisieren und zugleich weitere analoge Isomeriefälle aufzufinden. Ein solcher neuer Isomeriefall ergab sich bei der Kombination von *p*-Homosalicylaldehyd mit *p*-Aminobenzoesäureäthylester. Auch hier er-

hält man, wie in den früheren Fällen, in der Hitze und in der Kälte durch die Synthese zunächst die gelbe Form, die sich dann beim Stehen mit dem Lösungsmittel allmählich in die rote Form umwandelt. Bei den analogen Prodd. aus p-Homosalicylaldehyd mit p-Aminobenzoesäuremethylester oder mit freier p-Aminobenzoesäure wurde keine wirkliche Isomerie beobachtet. Bei verschiedenen, in der Literatur angegebenen Isomeriefällen, so bei der *Salicyliden-o-aminobenzoesäure* u. bei dem *Anil des β -Naphthol- α -aldehyds*, konnte das Auftreten von Isomerie nicht bestätigt werden. Dagegen wurde bei der Kombination von β -Naphthol- α -aldehyd mit p-Aminophenol ein neuer Isomeriefall beobachtet.

Die Methyläther der drei o-Oxyaldehyde, bei denen Isomeriefälle beobachtet worden waren, lieferten keine isomeren Anile, sondern ganz oder fast farblose Prodd. Die Isomerieerscheinung ist also an die Ggw. eine labilen Hydroxylwasserstoffs gebunden. Danach ist es schon ziemlich sicher, daß keine Stereoisomerie, sondern eine Art Enol-Keto-Isomerie vorliegt. Dies wurde bei allen vier Isomeriepaaren durch die Rk. mit Eisenchlorid bestätigt. Damit dürfte sichergestellt sein, daß die beschriebenen Isomerieerscheinungen bei SCHIFFSchen Basen von o-Oxyaldehyden auf Entstehung von gelber Phenolform und roter Chinonform beruhen. Die gelben Verb. haben also die normale Phenolformel I., die roten etwa die Chinonformel II. oder eine andere mit I. tautomere Formel.



In den meisten Fällen kann man nur eine Form, und zwar meist nur die gelbe Form isolieren. Es gibt aber auch, obwohl seltener, SCHIFFSche Basen, von denen nur das rote Isomere faßbar ist. In manchen Fällen, wo nur eine Substanz faßbar ist, ist deren Farbintensität je nach den Bedingungen der Darst. sehr verschieden, was durch teilweise Umlagerung in die tautomere Form bedingt ist. Es liegt also der typische Fall derjenigen Erscheinung vor, die man früher als Tautomerie bezeichnet hat, die aber unter besonders günstigen Bedingungen als wirkliche Isomerie auftreten kann. Die Bedingungen, durch welche die tautomeren Formen zu getrennt erhältlichen Isomeren werden, lassen sich nicht angeben. Jedenfalls genügen sehr geringfügige, den chemischen Charakter des Moleküls kaum berührende Differenzen in dessen Zus., um die Stabilitätsverhältnisse vollkommen zu verschieben.

Bei denjenigen SCHIFFSchen Basen, deren Aminkomponente Aminophenol ist, scheint nicht das Aminophenolhydroxyl die Isomerieerscheinungen zu verursachen. Die bei den SCHIFFSchen Basen beobachteten Isomerien geben der Ansicht eine gewisse Stütze, daß auch die Oxyaldehyde selbst in Chinon- u. Phenolform existieren können, doch muß betont werden, daß bei der B. der SCHIFFSchen Basen der Aldehyd selbst nicht tautomer reagiert, sondern die Umlagerung erst bei den fertigen Basen eintritt.

Experimentelles. Derivate des β -Naphthol- α -aldehyds. β -Naphthol- α -aldehyd. Darst. aus β -Naphthol, Blausäure und Chlorzink. Gelbliche Nadeln aus A., F. 81°. — β -Oxy- α -naphthalanilin, $C_{17}H_{13}ON$, bildet nicht, wie von anderen Autoren angegeben wird, gelbe Nadeln oder rote Blättchen, sondern nur fast farblose, in größerer Menge gelbe, sechseckige Blättchen vom F. 92°. Die von GATTERMANN und HORLACHER beschriebenen gelben Nadeln sind wasserhaltig und haben die Zus. $C_{17}H_{13}ON + 2H_2O$. Im Exsiccator verlieren sie ihr W. leicht und verwitern auch an der Luft. Die von KNOEVENAGEL und SCHRÖTER beschriebenen roten Blättchen sind gar kein β -Oxy- α -naphthylidenanilin, sondern ein Oxydationsprod. desselben, eine Verb. $C_{17}H_{13}O_2N$ (?). Dieselbe entsteht am besten, wenn man

die alkoh. Lsg. des Anils nach Zusatz von etwas alkoh. KOH mit Sauerstoff schüttelt oder mit H_2O_2 erwärmt. Feine, rote Nadeln aus A., F. 265°; swl. in sd. W., zll. in Natronlauge. Ist vielleicht ein Dioxynaphthylidenanilin. Liefert bei der Spaltung anscheinend einen Aldehyd $C_{11}H_9O_3$. Gelbe Nadeln, F. 192°. — β -Oxy- α -naphthal-p-aminophenol, $C_{17}H_{13}O_2N$. Aus β -Oxy- α -naphthaldehyd und p-Aminophenol. Existiert in zwei isomeren Formen. Gelbe Form. Entsteht immer zunächst bei der Synthese. Gelbe Krystalle aus A. Fast farblose bis gelbe, zweispitzige Nadeln aus Amylalkohol, F. 222°. Rote Form. Aus der gelben Form durch Stehenlassen mit A. oder durch sehr langsames Umkrystallisieren. Orangefarbige, prismatische Krystalle, F. 226°. Geht beim Kochen mit A. und schnelles Auskrystallisieren wieder in die gelbe Form über. — β -Äthoxy- α -naphthaldehyd, Aus β -Naphtholäthyläther Blausäure u. Chlorzink. Gelbe Krystalle aus A., F. 112 bis 113°. — β -Äthoxy- α -naphthal-p-aminophenol, $C_{19}H_{17}O_2N$. Aus vorstehendem Aldehyd und p-Aminophenol. Existiert nur in einer Form. Fast farblose bis grünlichgelbe Prismen, F. 188°. — β -Oxy- α -naphthal-p-aminophenolmethyläther, $C_{18}H_{15}O_2N$. Gelbe bis orangegelbe Nadeln aus A. oder Amylalkohol, F. 108°. Existiert nur in einer Form. — β -Oxy- α -naphthal-p-aminobenzoessäureäthylester, $C_{20}H_{17}O_3N$. Existiert nur in einer Form. Sehr feine gelbe Nadeln, F. 140°. — β -Äthoxy- α -naphthal-p-aminobenzoessäureäthylester, $C_{22}H_{21}O_3N$. Farblose bis grünstichig gelbliche Nadeln oder Blättchen, F. 103,5°. — β -Oxy- α -naphthal- α -naphthylamin, $C_{21}H_{15}ON$. Existieren nur in einer Form. Orangerote bis intensiv rote Krystalle, F. 178°. — β -Oxy- α -naphthal- β -naphthylamin, $C_{21}H_{15}ON$. Orangegelbe, prismatische Nadeln, F. 140°.

Derivate des p-Homosalicylaldehyds, $(CH_3)_2C_6H_3(OH)(CHO)^2$. — 1-Methyl-4-oxy-3-benzal-p-aminobenzoessäureäthylester, $C_{17}H_{17}O_3N$. Aus p-Homosalicylaldehyd und p-Aminobenzoessäureäthylester. Existiert in zwei Formen. Gelbe Form. Entsteht bei der Synthese immer zuerst. Sechseckige, farblose bis gelbe Tafeln oder dicke Zwillingskrystalle. Wird gegen 80° rötlich, schm. bei 90°, erstarrt sogleich wieder und schm. dann bei 101°. Rote Form. Aus der gelben Form beim Stehenlassen mit Lösungsmittel. Gelbe bis orangerote, rechtwinklig abgeschnittene Krystalle. Verblaßt gegen 90°, F. 101°. — $C_{17}H_{17}O_3N, HCl$. Gelbe Krystalle. Die Hydrochloride beider Formen sind sich äußerst ähnlich. Sintern bei 169°, F. 191°. Das Hydrochlorid der gelben Form rötet sich gegen 150°. — $C_{17}H_{17}O_3N, HBr$. Gelbe Form F. 207°. Rote Form F. 215—216°. — 1-Methyl-4-oxy-3-benzal-p-aminobenzoessäuremethylester, $C_{16}H_{15}O_3N$. Analog erhalten. Existiert nur in einer Form. Farblose bis orangegelbe, sechseckige Tafeln, F. 162°. — 1-Methyl-4-oxy-3-benzal-p-aminobenzoessäure, $C_{15}H_{13}O_3N$. Existiert nur in einer Form. Farblose bis orangegelbe, sechseckige Tafeln oder Nadeln, F. 265°. — 1-Methyl-4-methoxy-3-benzal-p-aminobenzoessäureäthylester, $C_{18}H_{19}O_3N$. Weiße, unbestimmte Krystalle, F. 68°. — 1-Methyl-4-oxy-3-benzal-p-aminophenol, $C_{14}H_{13}O_2N$. Aus p-Homosalicylaldehyd und p-Aminophenol. Existiert nur in einer Form. Intensiv orangerote Krystalle, F. 171°. — 1-Methyl-4-oxy-3-benzal-p-aminophenolmethyläther, $C_{15}H_{15}O_2N$. Aus p-Homosalicylaldehyd und Anisidin. Farblose bis gelbliche, sechseckige Blättchen, F. 122°. — 1-Methyl-4-methoxy-3-benzal-p-aminophenol, $C_{15}H_{15}O_2N$. Farblose Krystalle, F. 190,5°. — 1-Methyl-4-methoxy-3-benzal-p-aminophenolmethyläther, $C_{16}H_{17}O_2N$. Aus p-Homosalicylaldehydmethyläther und Anisidin. Farblose bis gelblichgrünliche Nadeln, F. 90°.

Derivate des Salicylaldehyds. o-Oxybenzal-o-aminobenzoessäure, $C_{14}H_{11}O_2N$. Scheint in zwei Formen zu existieren. Blaßgelbe, undeutliche Krystalle, F. 196 bis 197°. Rote, rechtwinklig abgeschnittene Krystalle, F. 202—203°. — o-Oxybenzal-p-aminophenol, $C_{13}H_{11}O_2N$. Existiert nur in einer Form. Sechseckige, gelbe bis orangegelbe Krystalle, F. 140°. — o-Oxybenzal-p-aminophenolmethyläther, $C_{14}H_{13}O_2N$. Aus Salicylaldehyd und Anisidin. Farblose bis gelbliche, sechseckige Blättchen,

F. 84°. — *o*-Methoxybenzal-*p*-aminophenol, $C_{14}H_{13}O_2N$. Aus Salicylaldehydmethyläther und *p*-Aminophenol. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 168°.

Alle hier untersuchten SCHIFFEchen Basen werden durch freies Hydroxylamin gespalten. — *1*-Methyl-4-*oxy*-3-benzalanilin. Beide Formen liefern mit Cyankalium die gleiche Verb. $C_{15}H_{14}ON_2$. Gelbe Krystalle aus A., F. ca. 144°. (LIEBIGS Ann. 388. 103—35. 2/4. [29/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

C. G. Derick, *Beziehung zwischen Ionisation und Struktur. II. Negativ substituierte Benzoesäuren.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1181; C. 1911. II. 1762.) Der Einfluß aller Systeme im Molekül auf die Ionisation wird definiert als proportional $\frac{1}{\log K}$, wo K die Massengesetzkonstante ist. Das Verhältnis des Einflusses auf die Ionisation der Atome in der Salicylsäure zu dem Einfluß in der Benzoesäure ist dann gleich:

$$\frac{1}{\log K (\text{Salicylsäure})} : \frac{1}{\log K (\text{Benzoesäure})} = \frac{-4,17457}{-2,98297} = \frac{1,399}{1}$$

Der Einfluß der *o*-Hydroxylgruppe auf die Ionisation der *Benzoesäure* oder ihr „Platzfaktor“ ist demnach $1,399 - 1,000 = 0,3990$. Entsprechend wird berechnet der Platzfaktor für $CH_3CO_2-o = 0,200$, $m = 0,0425$, $p = 0,0462$; für $HCO-o = -0,0606$; für $C_6H_5CO-o = +0,216$; für $Br-o = 0,471$; für $CO_2H-o = 0,431$, $m = 0,180$, $p = 0,092$; für $CO_2CH_3-o = 0,311$; für $CO_2C_2H_5-o = 0,281$; $Cl-o = 0,450$, $m = 0,486$, $p = 0,0355$; für $CN-m = 0,128$; für $F-m = 0,0832$; für $(OH)-o = 0,399$, $m = 0,0233$, $p = 0,0800$; für $J-o = 0,458$, $m = 0,0997$; für $CH_3O-o = 0,0204$; für $NO_2-o = 0,897$, $m = 0,205$, $p = 0,229$; für $CH_2OH-o = 0,0917$. Zwischen den *o*-, *m*- und *p*-Platzfaktoren für dasselbe Radikal, das in die Benzoesäure substituiert wird, besteht keine einfache Beziehung. Bei mehrfach substituierten Benzoesäuren addieren sich die Platzfaktoren der einzelnen Substituenten.

Es werden mittels der eben gefundenen Platzfaktoren die Ionisationskonstanten einer ganzen Reihe substituiertes Benzoesäuren berechnet und stimmen mit den experimentellen Befunden meist sehr gut überein. Besonders zeigt sich die Übereinstimmung da, wo die Ionisationskonstanten in mehreren Unters. bestimmt worden sind. So ist es denn auch möglich, aus der Ionisationskonstante die Stellung der Substituenten am Ring zu erkennen. Ein Beispiel erläutert das: Bei einer Dihydroxybenzoesäure hat sich aus der Ionisationskonstante $3,3 \times 10^{-5}$ als Summe der Platzfaktoren $-0,068$ berechnet. Da sich nun als Summe der Platzfaktoren für das *m*-(OH) $0,023$ und das *p*-(OH) $-0,80$ der Wert $-0,057$ ergibt, während alle anderen Faktorenkombinationen deutlich andere Werte aufweisen, so handelt es sich hier um eine 3,4-Dihydroxybenzoesäure. Stellung 3 und 5 sind für die Ionisationsbeeinflussung der COOH-Gruppe in Stellung 1 gleichwertig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 74—82. Januar 1912. [28/10. 1911.] Urbana, Ill. Lab. of organic Chem., Univ. of Illinois.) LEIMBACH.

John Joseph Sudborough und Margaret Kathleen Turner, *Die Veresterungskonstanten einiger substituiertes Essig- und Benzoesäuren.* Bei der durch HCl katalysierten Veresterung (Journ. Chem. Soc. London 95. 318; C. 1909. I. 1561) von Essig- und Benzoesäuren mit Methylalkohol wurden bei 15° die folgenden auf *n*-HCl korrigierten Werte von $K = 1/t \log a/a-x$ erhalten: *Phenyllessigsäure* 23,00; *Chloressigsäure* 16,09; *Bromessigsäure* 16,70; *Jodessigsäure* 13,18; *Cyanessigsäure* 1,48; *Phenoxyessigsäure* 17,3; *Dichloressigsäure* 2,70 (20°); *Trichloressigsäure* 0,406; *Nitroessigsäure* 4,01; *Benzoesäure* 0,122; *o*-Toluylsäure 0,0398; *o*-Äthylbenzoesäure

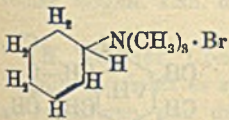
0,0243; *o*-Propylbenzoesäure 0,210; Diphenyl-1-carbonsäure 0,0223; *o*-Salicylsäure 0,00560; *o*-Phenoxybenzoesäure 0,2056; Acetophenon-*o*-carbonsäure 3,39; *o*-Chlorbenzoesäure 0,0463; *o*-Brombenzoesäure 0,0370; *o*-Jodbenzoesäure 0,0282; *o*-Nitrobenzoesäure 0,00381; *o*-Benzoylbenzoesäure 0,106 (20°); *o*-Naphthoylbenzoesäure 0,0374 (20°). Hieraus folgt, daß Substituenten in α - oder *o*-Stellung in der Regel eine Verzögerung der katalytischen Veresterung bewirken, die aber für die einzelnen Substituenten je nach der Stellung verschieden ist; auch ist die Reihenfolge der Substituenten nach der Größe ihrer Wrkg. für die beiden Stellen verschieden. Bemerkenswerte Ausnahmen bilden Acetophenon-*o*-carbonsäure und *o*-Phenoxybenzoesäure, die beide schneller als die Benzoesäure verestert werden. — Mit 0,0447 n. HF erhält man für Phenylessigsäure bei 15° $K = 0,0114$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 237—40. Februar. Aberystwith. The EDWARD DAVIES Chem. Labb. Bangalore. Indian Inst. of Science.)

FRANZ.

W. Ipatjew und N. Dowgelewitsch, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXVIII. Zersetzung des Hexans und Hexamethylens; Isomerisation des Hexamethylens.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1431—36. — C. 1911. II. 1779.)

FRÖHLICH.

C. Harries, *Neues über das $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexadien.* Wie der Vf. in Gemeinschaft mit SPLAWA-NEYMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 693; C. 1909. I. 1159) gezeigt hat, ist das aus 1,2-Dibromcyclohexan mittels Chinolin gewonnene Cyclohexadien nicht einheitlich, sondern enthält reichliche Mengen Cyclohexen. Zu dem gleichen Ergebnis ist auch CROSLY (vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1403; C. 1904. II. 1736) nach einer Mitteilung an den Vf. gekommen. Dagegen erhalten ZELINSKY und GORSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2312; C. 1911. II. 1338) ihre Ansicht aufrecht, daß das von ihnen dargestellte Cyclohexadien im wesentlichen rein ist. Der Vf. hat versucht, nach den von der genannten Autoren gegebenen Vorschrift ein Dihydrobenzol von den l. c. mitgeteilten physikalischen Konstanten darzustellen, konnte aber keinen von Cyclohexen freien KW-stoff erhalten. Es wurde daher ein neues Verf. zur Abspaltung von HBr aus dem 1,2-Dibromcyclohexan ausfindig gemacht. Erhitzt man das Dibromid mit einer alkoh. Lsg. von Trimethylamin im

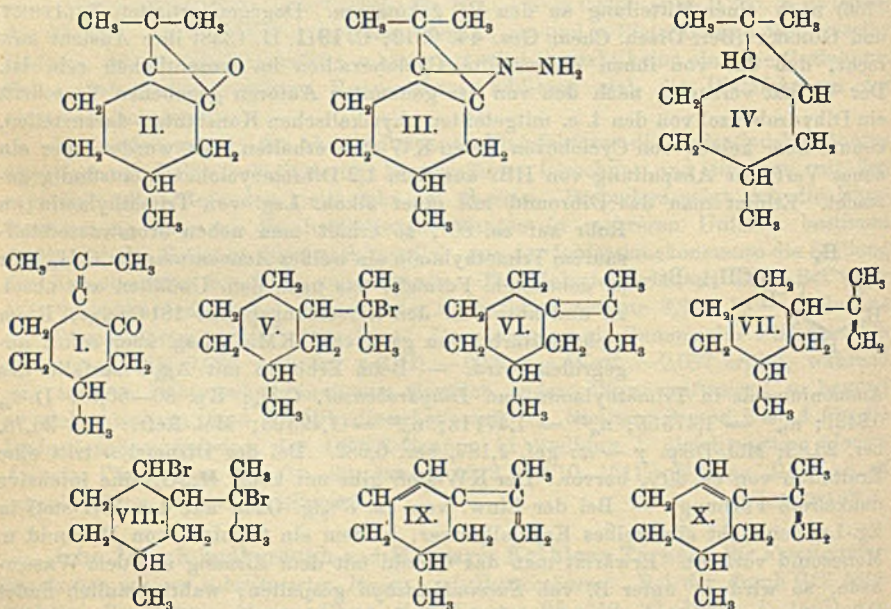


Rohr auf ca. 80°, so erhält man neben bromwasserstoffsaurem Trimethylamin ein weißes Ammoniumsalz, $C_6H_{10}NBr$ (s. nebensteh. Formel), das nach dem Umfällen aus absol. A. und absol. Ä. den Zersetzungspunkt 181° zeigt, Brom nicht entfärbt, von ganz verd. $KMnO_4$ -Lsg. aber sofort angegriffen wird. — Beim Erhitzen mit Ag_2O zerfällt das

Ammoniumsalz in Trimethylamin und Dihydrobenzol, C_6H_8 ; Kp. 80—80,5°; D_4^{20} 0,8421; $n_D^{20} = 1,47555$; $n_A^{20} = 1,47113$; $n_\gamma^{20} = 1,49593$; Mol.-Refr.: gef. 26,76, ber. 26,83; Mol.-Disp. $\gamma - \alpha$: gef. 1,187, ber. 0,982. Bei der Dispersion tritt eine Exaltation von ca. 20% hervor. Der KW-stoff gibt mit konz. H_2SO_4 eine intensive dunkelrote Färbung. — Bei der Einw. von ca. 8%ig. Ozon auf den KW-stoff in Eg.-Lsg. entsteht ein weißes Krystallpulver, in dem ein Gemisch von Diozonid u. Monozonid vorliegt. Erwärmt man das Ozonid mit dem Eisessig auf dem Wasserbade, so wird es unter B. von Succindialdehyd gespalten; wahrscheinlich findet sich unter den Spaltungsprodd. auch der Halbaldehyd der Bernsteinsäure. — Läßt man auf das Dihydrobenzol in Chlf. Br (2 Mol.) einwirken, so erhält man das Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$. Prismen aus Ä., F. 87—89°. — Bromiert man in der gleichen Weise den nach ZELINSKY und GORSKY dargestellten KW-stoff, so erhält man ein krystallinisches und ein öliges Prod. (vgl. dazu ZELINSKY, GORSKY, l. c.). Aus dem festen Tetrabromid wird durch fraktionierte Krystallisation aus Ä.

ein höher bei ca. 140° schm., etwas schwerer l., in Nadeln krystallisierender, und ein niedriger, bei ca. 87—89° schm. Körper gewonnen, von denen der letztere mit dem oben beschriebenen Tetrabromid identisch ist. Der F. der höher schm. Form wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf 155—156° gebracht. Die beiden Tetrabromide stehen wahrscheinlich im Verhältnis der cis- u. trans-Isomerie. Aus dem öligen Anteil läßt sich durch fraktionierte Dest. das 1,2-Dibromcyclohexan isolieren, das mit dem von ZELINSKY u. GORSKY erhaltenen, nicht weiter bromierbaren Öl vom Kp.₁₄ 105° identisch ist. Hiernach haben ZELINSKY und GORSKY ein Gemisch von mindestens 2 KW-stoffen in Händen gehabt. Ein weiterer Beweis hierfür wird dadurch erbracht, daß das Tetrabromid vom F. 87—89°, welches aus dem nach dem ZELINSKY-GORSKYschen Verf. dargestellten Dihydrobenzol gewonnen wird, bei der Reduktion mit Zinkstaub in methylkoh. Lsg. ein KW-stoff gibt, der nicht die Eigenschaften des Ausgangsmateriales zeigt, sondern mit dem oben beschriebenen Dihydrobenzol identisch ist. — Das Butylendibromid spaltet mit Trimethylamin quantitativ 1 Mol. HBr ab und gibt neben sehr wenig des Salzes $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}) \cdot \text{CH}_3$ hauptsächlich ein ungesättigtes Bromid, wahrscheinlich $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 809—16. 23/3. [8/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Kishner und A. Sawadowski, Über die Zersetzung der Alkyliidenhydrazine; Übergang des Pulegons in einen bicyclischen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Auf Grund von Verss. muß dem Einwirkungsprod. (III.) von Hydrazin auf Pulegon (I.) eine besondere Struktur zugeschrieben werden, die einer hypothetischen Struktur des Pulegons (II.) entspricht:



Pulegonhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$, aus 150 g Hydrazinhydrat (50%) in 370 ccm A. mit 150 g Pulegon; zum Schluß Erwärmen auf dem Wasserbade; Kp.₂₃ 131—132°; Kp.₂₅ 143—144°; farblose Fl. D.²⁰₄ 0,9602; n_D = 1,4943; [α]_D = -5,55°; ll. in W.; oxydiert sich an der Luft. — Mit Salzsäure entsteht ein vasinartiges Salz. — *Thioharnstoffverbindung*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$, aus Pulegonhydrazin und Phenylsenfö; flache

Rhomben aus Methylalkohol; F. 176°; $[\alpha]_D = -114,06^\circ$ in Benzollsg. — Beim Stehen einer Lsg. von 24 g Pulegonhydrazin in 100 cem W. an der Luft findet langsame Oxydation zu *Pulegon* statt. — *Verbindung* (Caran), $C_{10}H_{18}$ (IV.), durch Dest. von Pulegonhydrazin mit festem KOH; Kp.₇₅₉ 169,5°; D.₂₀^o 0,8411; $n_D = 1,4567$; $[\alpha]_D = +57,64^\circ$. — *Bromid*, $C_{10}H_{18}Br$ (V.), aus Caran mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Kp.₂₉ 123—124° unter geringer Zers.; D.₂₀^o 1,1691; $n_D = 1,4893$; $[\alpha]_D = +5,37^\circ$.

m-Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen, $C_{10}H_{18}$ (VI.), aus dem Bromid (V.) mit alkoh. KOH-Lsg. in der Wärme 5 Stdn. lang; Kp.₇₆₇ 172,5—174,5°; D.₂₀^o 0,8247; $n_D = 1,4577$; $[\alpha]_D = -0,51$. Bei der Oxydation des KW-stoffes mit $KMnO_4$ -Lsg. wurden *Aceton*, *1,3-Methylcyclohexanon* u. *β-Methyladipinsäure*, F. 90—92°, isoliert. — *m-Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen*, $C_{10}H_{18}$ (VII.), aus dem Bromid (V.) durch Erhitzen mit Anilin; Kp.₇₆₁ 171—172°; D.₂₀^o 0,8194; $n_D = 1,4580$; $[\alpha]_D = +3,99^\circ$; bei wiederholter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Dest. mit Anilin steigt die Aktivität, so daß die erhaltene Verb. wohl ein Gemisch von VI. und VII. darstellt; *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen* entstand gleichfalls aus *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen* bei abwechselnder Behandlung mit HBr und Anilin; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ -Lsg. entstehen *Methylcyclohexanon* u. *i-* sowie *d-Methyladipinsäure*.

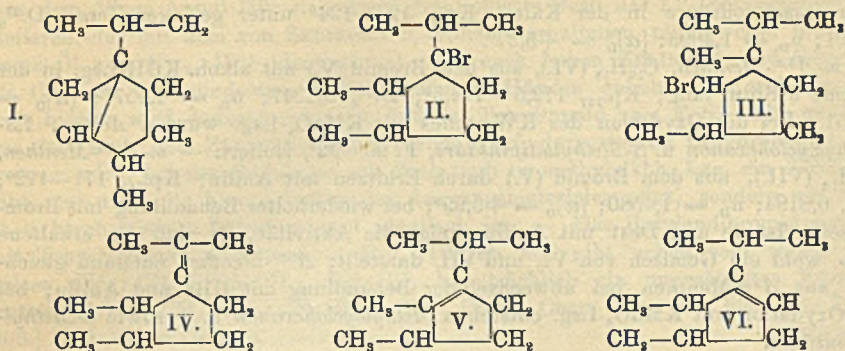
Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen gibt mit rauch. Jodwasserstoffsäure ein *Jodid*, das beim Kochen mit alkoh. KOH *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen* liefert, Kp.₇₆₁ 172,5—174,5°; D.₂₀^o 0,8215; $n_D = 1,4582$; $[\alpha]_D = -1,62^\circ$. — *m-Menthan*, $C_{10}H_{20}$, entsteht bei der Reduktion des Carans nach SABATIER bei 175° (nicht einheitlich), sowie bei der Reduktion des Jodids (aus *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen* mit rauchender HJ) mit Jodwasserstoffsäure bei 200° 12 Stdn. lang; Kp.₇₄₉ 167,5—168°; D.₀^o 0,8078; D.₂₀^o 0,7938; $n_D = 1,4358$; $[\alpha]_D = -0,28^\circ$. — Bei der Reduktion des Jodids (aus *Δ⁸⁽⁹⁾-Menthen* mit rauchender HJ) mit Jodwasserstoffsäure bei 200° 7 Stdn. lang entsteht eine *Verbindung*, $C_{10}H_{20}$, Kp.₇₄₈ 167,5—168°; D.₂₀^o 0,7956; $n_D = 1,4355$; $[\alpha]_D = -0,30^\circ$.

Das Caran (IV.) addiert in Lsg. von Eisessig leicht Brom und gibt die *Verbindung* (VIII.), $\alpha = +22,58^\circ$ (1 dem-Rohr); bei der Dest. des Bromids (VIII.) mit Chinolin entsteht eine *Verbindung*, $C_{10}H_{16}$ (*Menthadien*, IX. oder X.); Kp. 180—183°; D.₂₀^o 0,8471; $n_D = 1,4890$; $[\alpha]_D = -27,60^\circ$ in Chlf.; bei der Dest. über Na wird die Verb. inaktiv. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1132—48. 8/10. [17/8.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Techn. Inst.) FRÖHLICH.

N. Kishner, *Über einige Umwandlungen des Thujans*. Zur Darst. von reinem *Thujan* empfiehlt es sich, Thujylidenhydrazin in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam zu reduzieren und darauf das rohe Thujylamin mit rotem Blutlaugensalz zu oxydieren; Ausbeute 32 g Thujan aus 100 g Thujylhydrazin. Kp.₇₄₆ 157—157,5°; D.₂₀^o 0,8171, $n_D = 1,4412$, $[\alpha]_D = +62,29^\circ$; beim Erhitzen des Thujans mit verd. Schwefelsäure (1:6) 5 Stdn. lang tritt keine Änderung desselben ein; beim Erhitzen im Rohr mit verd. H_2SO_4 auf 140° 8 Stdn. lang verringert sich nur der Drehwert.

Verbindung $C_{10}H_{18}Br$ (II.), aus 17,5 g Thujan (I.) mit 100 cem rauchender Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur 2 Monate lang; Ausbeute 21 g; Kp.₁₉ 111 bis 112°; D.₂₀^o 1,1812, $n_D = 1,4897$; für dieses gegen alkoh. KOH-Lsg. beständige Bromid nimmt Vf. die Formel II. an, obgleich auch III. möglich ist. — Bei der Reduktion des Bromids (II.) mit Kupfer-Zinkpaar in alkoh. Lsg. (80%) auf dem Wasserbad entsteht die *Verbindung* $C_{10}H_{20}$, Kp.₇₄₆ 157°, D.₂₀^o 0,7923, $n_D = 1,4377$. — *Verbindung* $C_{10}H_{18}$, durch Dest. des Bromids (II.) mit Chinolin. Kp.₇₅₅ 162 bis 164°, D.₂₀^o 0,8108, $n_D = 1,4527$; gibt mit Eisessig eine rote Färbung. — 9 cem Thujan mit 40 cem rauchender Bromwasserstoffsäure geben nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemp. eine *Verbindung* $C_{10}H_{19}Br$, die unbeständig ist und sich zum öligen, isomeren Bromid (II.) verhält wie cis-trans-Isomere zueinander; dieses

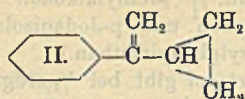
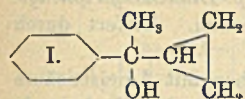
Bromid gibt mit alkoh. KOH in der Wärme eine *Verbindung* $C_{10}H_{18}$, Kp_{755} 163 bis 164° , D_{165} 0,8131, $n_D = 1,4540$, $[\alpha]_D = +2,88^\circ$; gibt mit Eisessig auch Rotfärbung. — Eine dritte *Verbindung* $C_{10}H_{18}$ entsteht aus dem Jodid (aus Thujan mit rauchender Jodwasserstoffsäure) beim Erwärmen mit alkoh.-wss. KOH-Lsg.; Kp_{743} 162 bis 163° , D_{20} 0,8105, $n_D = 1,4529$, $[\alpha]_D = +0,22^\circ$; gibt mit Eisessig Rotfärbung. —



Alle drei KW-stoffe sind sich recht ähnlich, so daß eine von den Formeln (IV., V. oder VI.) in Betracht kommen könnte. — *Verbindung* $C_{10}H_{18}Br_2$, aus Thujan oder Brom in Eg-Lsg., leicht zers.; dieses Bromid gibt beim Kochen mit alkoh. KOH eine *Verbindung* $C_{10}H_{18}$, Kp_{760} 162— 164° , D_{20} 0,8163, $n_D = 1,4520$, $[\alpha]_D = +23,62^\circ$; die Verb. ist obigen KW-stoffen ähnlich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1157 bis 1163. 8/10. [22/8.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Techn. Inst.) FRÖHLICH.

N. Kishner, *Über die Einwirkung von Trimethylencarbonsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$* . Die PERKINSche Methode zur Darst. von Benzoyltrimethylen wurde verbessert, indem statt Äthylenbromid Chlorbromäthylen angewandt wurde. Aus 192 g Benzoylessigester wurden 63 g *Benzoyltrimethylencarbonsäureester* erhalten, $Kp.$ 285— 295° , der beim Verseifen *Trimethylencarbonsäure*, $F.$ 148° , gab. Aus 37 g der S. wurden 27 g *Benzoyltrimethylen* erhalten: Kp_{760} 247,3°, $F.$ 5° ; D_{20} 1,0561, $n_D = 1,5530$; *Semicarbazon*, $F.$ 185° , Nadeln aus A. — *Verbindung* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, aus Benzoyltrimethylen und HBr in essigsaurer Lsg.; das Robprod. wird mit W. gefällt; $F.$ $30,5^\circ$, Nadeln aus PAe. oder Methylalkohol. — *Benzoyltrimethylen*, aus 60 g Trimethylencarbonsäurechlorid, 555 g Benzol und 90 g $AlCl_3$ bei 60° ; nach Beendigung der Rk. wird auf Eis gegossen, mit W. u. KOH-Lsg. gewaschen und das überschüssige Benzol mit Wasserdampf entfernt; der Rest wird 1 Stde. lang mit alkoh. KOH-Lsg. erwärmt und nach Verdunsten des A. das Prod. destilliert; Kp_{760} 248,5— 249° , $F.$ 5° , D_{17} 1,0577, $n_D = 1,5529$, Ausbeute 65 g. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in H_2SO_4 *Benzoessäure* und *Oxalsäure*. — *Semicarbazon*, $F.$ 184° . — *Oxim*, $C_{10}H_{11}NO$, $F.$ 86— 89° , an der Luft zersetzlich. — *Chlorhydrat des Oxims*, $C_{10}H_{13}NOCl$, $F.$ 118— 119° . Bei der Zers. des Oxims mit verd. HCl entsteht *Benzoyltrimethylen*; $F.$ 7— 9° . — *Verbindung* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus obigem Benzoyltrimethylen und HBr in Eisessiglsg.; $F.$ 35° . — Beim Behandeln des Bromids in der Wärme mit alkoh. KOH entsteht Benzoyltrimethylen zurück. — *m-Nitrobenzoyltrimethylen*, $C_{10}H_9ONO_2$, durch Lösen von Benzoyltrimethylen in rauchender HNO_3 (D. 1,52) in der Kälte; Tafeln aus Methylalkohol; $F.$ 77° ; gibt bei der Oxydation mit verd. HNO_3 *m-Nitrobenzoessäure*. — Bei der Reduktion von *m-Nitrobenzoyltrimethylen* mit Zinn und Salzsäure entsteht eine *Verbindung* (Base) vom $F.$ 97— 98° . — *Verbindung* $C_{10}H_{11}NH_2$, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$. Durch Re-

duktion des Oxims mit Natriumamalgam; Kp_{740} 234,7—235°; D_4^{20} 0,9996, D_4^{20} 0,9843; $n_D^{20} = 1,5353$. — $C_{10}H_{11}NH_2 \cdot HCl$, Nadeln aus W.; F. 220—221°. — $(C_{10}H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, Krystalle aus W.; F., Zers. 177°. — *Thioharnstoffverb.*, $C_{17}H_{18}N_2S$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 124°. Durch Oxydation der Base mit $KMnO_4$ -Lsg. entsteht *Benzoyltrimethylen*. — *Cyclopropylmethylphenylcarbinol*, $C_{11}H_{14}O$ (I.), aus Benzoyltrimethylen,



Mg und Methyljodid nach GRIGNARD; Kp_{51} 151—152°, Kp_{761} 241—242°; dickflüssige M., D_4^{20} 1,0316, $n_D^{20} = 1,5350$. — *Phenylcyclopropyläthylen*,

$C_{10}H_{12}$ (II.). Durch Kochen von Cyclopropylmethylphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stde. lang; Kp_{758} 211—213°; D_4^{19} 0,9553; $n_D^{20} = 1,5497$; mit konz. H_2SO_4 entsteht Gelbfärbung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1163—73. 8/10. [21/8.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Techn. Inst.) FRÖHLICH.

C. J. Enklaar, *Das ätherische Öl der Kätzchen des Mäusedorns (Myrica Gale)*. Durch Dest. von 5 kg dieses Materials mit Wasserdampf wurden 20 g eines wohlriechenden äth. Öls gewonnen, das hellgelb gefärbt war, D_4^{15} 0,899, $\alpha_D^{20} = -5^\circ 36'$, zeigte, und in welchem sich ein Pinen, Phellandren, Cineol und ein Sesquiterpen nachweisen ließen. (Chemisch Weekblad 9. 219—22. 16/3. 's Gravenhage.) HENLE.

Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz, *Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole*. III. (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4423; C. 1909. I. 369.) Gewisse methoxyhaltige Triphenylcarbinole lassen sich schon durch kurzes Aufkochen mit alkoh. HCl unter B. von Acetaldehyd in Triphenylmethanderivate verwandeln. Doch ist dieses Verf. nicht allgemein anwendbar, da bisweilen, durch Kondensation des Acetaldehyds veranlaßt, Verharzung eintritt. Vf. haben nun in der *Ameisensäure* ein *Reduktionsmittel* aufgefunden, das namentlich in rein präparativer Hinsicht jedem anderen vorzuziehen ist. Die Ameisensäure wird hierbei zu CO_2 oxydiert und erlaubt daher, den Verlauf der Rk. an Hand des entweichenden CO_2 zu verfolgen. Bei manchen Carbinolen erfolgt die CO_2 -Entw. sehr rasch, bei anderen wieder äußerst langsam. — Durch sd. A. vollzieht sich die Reduktion nur, wenn die Fl. stark sauer ist; die HCl läßt sich durch H_2SO_4 oder H_3PO_4 ersetzen; HNO_3 ist wenig geeignet, Essigsäure völlig wirkungslos. Die Ergebnisse der ausgeführten Vers. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. In o-Stellung zum Zentral-C begünstigt das Methoxyl die Reduzierbarkeit in hohem Grade. In p-Stellung übt es nur geringen fördernden Einfluß aus, der jedoch mit der Anzahl der Methoxyle wächst. In m-Stellung hat das Methoxyl keine deutliche, vielleicht sogar eine schwach hindernde Wrkg. Die OH-Gruppe verhält sich wie Methoxyl. Halogene im Kern scheinen die Wrkg. der Methoxyle nicht in ausgesprochener Weise zu beeinflussen. — Triphenylmethanfarbstoffe, wie Fuchsin, Malachitgrün, Rosolsäure u. Fluorescein, werden durch alkoh. HCl gar nicht oder nur in äußerst geringem Grad reduziert; auch Chloranil wird nicht verändert. Reduzierbarkeit und basische Eigenschaften laufen bei den Triphenylcarbinolen nicht parallel.

Vf. beschreiben die für die *Reduktionen* mit *alkoh. HCl* und mit Ameisensäure benutzte Apparatur. Das *Triphenylcarbinol* reduziert sich nach beiden Methoden nur sehr träge zu Triphenylmethan. — *o-Methoxytriphenylcarbinol*, durch Methylieren von o-Oxytriphenylcarbinol mit Dimethylsulfat; durch Einw. von o-Jodanisolmagnesium auf Benzophenon; Krystalle aus A.; F. 128°. Die Reduktion zum *o-Methoxytriphenylmethan* (Krystalle aus A.; F. 114°) erfordert nur wenige Minuten. — *m-Methoxytriphenylcarbinol*, aus m-Methoxybenzoesäureester und Brombenzolmagnesium; farblose Blättchen aus Bzl.-Lg.; F. 88°; ll. außer in Lg. Löst sich in

konz. H_2SO_4 , alkoh. HCl und Ameisensäure mit orangegelber Farbe. Schwer reduzierbar zu *m*-Methoxytriphenylmethan, $C_{20}H_{18}O$; Blättchen aus A.; F. 86°; ll. in Ä., Bzl. und Chlf., schwerer in A. und Eg. In konz. H_2SO_4 löst es sich gelb. — *p*-Methoxytriphenylcarbinol, aus *p*-Methoxybenzophenon und Brombenzomagnesium; F. 84°. Geht durch halbstdg. Kochen mit Ameisensäure in *p*-Methoxytriphenylmethan über; Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol. — *p,p'*-Dimethoxytriphenylcarbinol, aus *p*-Methoxybenzophenon und *p*-Jodanisolmagnesium. Liefert durch Kochen mit Ameisensäure Dianisylphenylmethan.

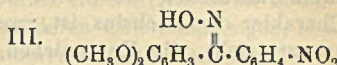
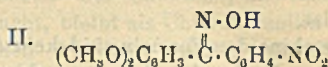
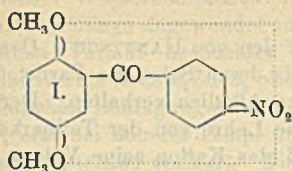
p,p',p''-Trimethoxytriphenylcarbinol gibt bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Ameisensäure lange, weiße Nadeln von Trianisylmethan. — *o,p*-Dimethoxytriphenylcarbinol wurde nach verschiedenen Methoden reduziert; mit Eg + Zinkstaub dauert die Reduktion $\frac{1}{4}$ Stde., mit Ameisensäure 5 Min. Das entstandene *o,p*-Dimethoxytriphenylmethan bildet Krystalle aus A. vom F. 124°. — *o,p'*-Dimethoxytriphenylcarbinol, $C_{21}H_{20}O_3$, aus *p*-Methoxybenzophenon und *o*-Jodanisolmagnesium; farblose Blättchen aus Lg. oder A.; F. 115°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und Eg. Löst sich in konz. H_2SO_4 dunkelrot. — *o,p'*-Dimethoxytriphenylmethan, $C_{21}H_{20}O_2$, aus dem Carbinol durch Kochen mit Zinkstaub + Eg. (15 Min.), alkoh. HCl oder Ameisensäure (5 Min.); Krystalle aus A.; F. 94°; ll. in den meisten Mitteln; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. — *m,p*-Dimethoxytriphenylcarbinol zeigt erschwerte Reduzierbarkeit; man erhält beim Kochen mit alkoh. HCl, bezw. Ameisensäure *m,p*-Dimethoxytriphenylmethan; Krystalle aus A.; F. 110°.

o,o',p'-Trimethoxytriphenylcarbinol, $C_{22}H_{22}O_4$, aus 2,4-Dimethoxybenzophenon u. *o*-Jodanisolmagnesium; farblose Körner aus A.; F. 119°; swl. in Lg., sonst meist ll. Die Eg.-Lsg. ist in der Kälte gelb, in der Hitze rot; die Lsg. in H_2SO_4 ist dunkelrot. Wird durch Ameisensäure leicht zu *o,o',p'*-Trimethoxytriphenylmethan, $C_{22}H_{22}O_3$, reduziert; farbl. Blättchen aus A.; F. 118°. — *o*-Oxytriphenylcarbinol, aus Salol, sowie aus Salicylresorcin; das durch Reduktion erhaltene *o*-Oxytriphenylmethan schm. (aus Bzl. durch Lg.) bei 124°. Das von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 658) aus Salicylsäure und Resorcin gewonnene und als ein 2,2',4'-Trioxybenzophenon aufgefaßte Salicylresorcin ist nichts anderes als der Resorcinester der Salicylsäure; F. 139° (nicht 133—134°). — *p*-Oxytriphenylcarbinol verharzte bei der Reduktion ($\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen), desgleichen *o,p'*-Dioxytriphenylcarbinol (5 Min.). — 2,4-Dimethoxy-5-bromtriphenylcarbinol, $C_{31}H_{19}O_3Br$, durch Bromieren von 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol in CS_2 oder konz. H_2SO_4 ; farblose Prismen aus Bzl. und Eg.; F. 186°; ll. in Chlf. und CS_2 , schwerer in Ä., Bzl. und h. A.; wl. in Lg. Die Lsg. in Eg. ist weinrot, in konz. H_2SO_4 dunkelrot. Wird sehr leicht zu 2,4-Dimethoxy-5-bromtriphenylmethan, $C_{31}H_{19}O_2$, reduziert; farblose Blättchen aus A.; F. 176°; l. in H_2SO_4 (gelb). — 2,4-Dimethoxy-5-chlortriphenylcarbinol, $C_{21}H_{19}O_3Cl$, durch Kochen von 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol und PCl_5 in Chlf. und Zers. mit W.; farblose, prismatische Krystalle aus A.; F. 182°; wl. in Ä., A. und Lg.; Lsg. in H_2SO_4 dunkelrot. — 2,4-Dimethoxy-5-chlortriphenylmethan, $C_{21}H_{19}O_2Cl$, aus dem Carbinol durch alkoh. HCl oder Ameisensäure; farblose, tafelförmige Krystalle aus A.; F. 159°; wl. in A. und Lg.; Lsg. in H_2SO_4 gelb. Die Verb. kann auch aus 2,4-Dimethoxytriphenylmethan durch Einw. von PCl_5 in Chlf. gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 766—76. 23/3. [1/3.] Stuttgart. Techn. Hochschule.)

JOST.

Hugo Kauffmann und Albrecht de Pay, Über das *p*-Nitro-2,5-dimethoxybenzophenon. Diese Verb. zeigt, obgleich sie konstitutiv unveränderlich ist, intensiv gelbe Farbe, ein neuer Beweis dafür, daß die gelbe Farbe von Nitrokörpern auch ohne Umlagerung zustande kommen kann. Da sowohl *p*-Nitrobenzophenon, wie 2,5-Dimethoxybenzophenon farblos sind, so ist nach der Auxochromtheorie anzunehmen, daß in vorliegendem Körper Auxochrom und Chromophor im Valenz-

ausgleich stehen (vgl. Formel I). — Im Gegensatz zum 2,5-Dimethoxybenzophenon bildet das Keton mit PCl_5 kein Ketonchlorid. Dagegen liefert es zwei Oxime, deren jedes sein Benzoat bildet. — Bemerkenswert ist, daß das Phenylhydrazon der Verb. in drei Modifikationen auftritt. Die üblichen Vorstellungen über geometrische Isomerie dürften nicht ganz zutreffend sein; auf Grund der Teilbarkeit

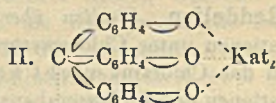
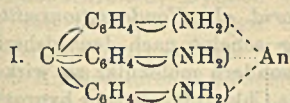


der Valenz läßt sie sich noch in ganz anderer Weise erklären, als durch die Annahme einer durch die Doppelbindung festgelegten Ebene. Die 3 Formen des Phenylhydrazons sind beliebig ineinander umwandelbar, was mit der üblichen stereochemischen Vorstellung schwer in Einklang zu bringen ist.

p-Nitro-2,5-dimethoxybenzophenon; man gibt zu einer Lsg. von *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Hydrochinondimethyläther in CS_2 unter Kühlung AlCl_3 u. zers. schließlich mit Eiswasser; Ausbeute 36% der Theorie; gelbe, körnige Krystalle aus A.; F. 126°; ll. in Bzl., Chlf.; mäßig l. in A., Eg., CS_2 ; wl. in Ä.; fast unl. in Lg. Fällt aus der intensiv roten Lsg. in H_2SO_4 unverändert wieder aus (Halochromie). — Oxim, Darst. in Ggw. von Na-Acetat. Hochschm. Oxim, Krystalle aus A.; F. 195°; ll. in Eg.; wl. in A. und Chlf.; fast unl. in Ä. und Lg. Die Toluollsg. liefert bei längerem Kochen die niedrige Form; F. 145°; leichter l. als die hochschm. Form. Beide Oxime sind in Alkali gelb l., das vom F. 145° jedoch leichter; ihm ist daher wohl die Formel (II.) zuzuweisen, dem vom F. 195° die Formel (III.). — Benzoat des hochschm. Oxims, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$, aus dem Oxim durch Benzoylchlorid in NaOH; blaßgelbe Krystalle aus A.; F. 150°. — Benzoat des niedrige Form. Oxims, weiße Blättchen aus A.; F. 153°; wl. in A., fast unl. in Ä.; sl. in Eg. u. Bzl. — Phenylhydrazon des Nitrodimehoxybenzophenons, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$, drei Formen: große, rote Krystalle vom F. 165°; feinere, gelbrote Krystalle vom F. 145°; leichter l.; roter Körper vom F. 81°. Die letztere Form entsteht aus jeder der beiden anderen durch Erhitzen bis zum Schm. und läßt sich in beide Formen zurückverwandeln, nämlich in die hochschm. durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad, in die niedrige Form durch Krystallisieren aus A. Um die bei 165° schm. Substanz in die vom F. 145° überzuführen, taucht man sie im Reagensrohr in ein 175° heißes Ölbad und krystallisiert sofort aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 776—80. 23/3. [1/3.])

Josr.

Hugo Kauffmann, *Über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe*. Wendet man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz auf die Triphenylmethanfarbstoffe an, so erhalten diese eine der älteren überlegene Formulierung. Als Beispiel betrachtet Vf. Parafuchsin (I.) und Aurin (II.). An und Kat, = Anion und Kation,



bedeuten einwertige Ionen; jede der punktierten Linien stellt ein Bündel Valenzlinien dar. Den Formeln liegen folgende Überlegungen und Tatsachen zugrunde. Die drei Benzolringe sind einander völlig gleichartig. Von der ROSENSTIEHLSchen unterscheidet sich die neue Formulierung dadurch, daß vom Anion des Fuchsin

nicht nur dem Zentralkohlenstoff, sondern auch den Auxochromen Valenzlinien zulaufen. Beide Formeln gehen ineinander über, wenn das Auxochrom dem Anion keine Linien mehr zuwendet, d. h. wenn es extrem schwach ist. Die Zersplitterung der Valenz, und damit der farbige Zustand, tritt umso leichter ein, je mehr Valenzlinien das Auxochrom dem Anion zusenden kann, je stärker also das Auxochrom ist.

Die chinoiden Formeln sind kein Ausdruck für den von HANTZSCH u. OSSWALD erbrachten Nachweis, daß die farbigen Basen, als deren Salze die Farbstoffe der Fuchsinreihe anzusehen sind, sich als sehr starke Alkalien verhalten. Der stark alkal. Charakter des Fuchsins ist, wenn man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz zurate zieht, ein Kennzeichen dafür, daß das Kation seine Valenz gegen das Anion in vielen getrennten Bündeln betätigt. Aus der neuen Formulierung ist ersichtlich, daß das Anion seine Valenzlinien dem Auxochrom nicht nur von einem Ring, sondern von allen dreien zuschickt. — Fuchsin löst sich in Pyridin ohne Farbenumschlag. Wäre die chinoide Formel zutreffend, so müßte nicht nur W., sondern erst recht Pyridin die S. aus dem Farbsalz herausholen, und letzteres leicht in ein Fuchsonimin verwandeln. Pyridin würde eine wesentliche Farbaufhellung bewirken. Daß Fuchsin und seine Phenylderivate sich in Pyridin ohne Farbenumschlag lösen, beweist die Abwesenheit des Carbinchromophors.

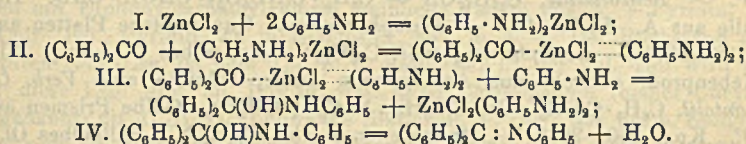
Zwischen der Farbe der Fuchsinfarbstoffe und der Halochromie der Triphenylcarbinole besteht kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied; beide Erscheinungen haben denselben Ursprung. Das Triphenylcarbinol ist das eine, die Fuchsinfarbstoffe das andere Ende einer Reihe halochromer Stoffe. Es hat sich zeigen lassen, daß, wie es die neue Formulierung verlangt, innerhalb dieser Reihe Abstufungen bestehen. Man erzielt solche Abstufungen, indem man einerseits die Auxochrome möglichst variiert, andererseits sie in wechselnder Zahl und Stellung einführt. Zum Beispiel schnürt jedes neu eintretende Methoxyl ein Bündel Valenzlinien ab, und erhöht die Zersplitterung dieses Valenzfeldes, das heißt verstärkt den basischen Charakter der Farbbase. Diese Wirkung des Methoxyls ist nicht in allen Stellungen die gleiche; am wirksamsten ist die p-Stellung, dann folgt o-, schließlich m-Stellung. Bei 2 Methoxylen ist die o,p-(Resorcin-)Stellung besonders wirksam. — o,p,o',p'-Tetramethoxytriphenylcarbinol (mit F. KIESER) färbt schon ganz verd. SS. rotviolett, Wolle schwach rotviolett. Die intensiv rotviolette Eg.-Lsg. des o,p,o',p',o'',p''-Hexamethoxytriphenylcarbinols behält die Farbe auch bei starkem Verdünnen mit W. bei. — Die Abstufung des Halochromins zeigt sich auch, wenn man z. B. im Rosanilin die auxochromen Funktionen der NH₂-Gruppe durch Acylierung schwächt. — Neigung zur Halochromie und Farbe der Halochromie laufen einander nicht parallel. Die Farbe gehorcht den allgemeinen Auxochromregeln. Dies verlangt die Übertragung der allgemeinen Formulierungen der Auxochromtheorie auf die Halochromie der Triphenylcarbinole, eine Betrachtungsweise, die wieder zu den obigen Formeln führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 781 bis 786. 23/3. [1/3.]) JOST.

G. Reddelien, *Studien über das Zinkchlorid als Kondensationsmittel*. Bei Kondensationen unter Chlorwasserstoffabspaltung scheint nach den bisherigen Erfahrungen das Chlorzink nicht katalytisch, sondern molekular zu wirken. Bei Kondensationen unter Wasserabspaltung kann das Chlorzink als sehr hygroskopische Substanz wasserbindend wirken. Auffallend erscheint nun, daß bei einigen Rkk. die gewünschte Kondensation nicht unter Wasserbindung, sondern unter Wasserdampftw. vor sich geht. Dies läßt vermuten, daß das Chlorzink außer durch seine Hygroskopizität auch durch andere Eigenschaften, vielleicht durch katalytische Wirksamkeit sich wasserabspaltend betätigen kann. Vf. hat eine Reihe solcher

Rkk. bei der Kondensation aromatischer Ketone mit Aminen beobachtet u. näher studiert.

Benzophenon, Fluorenon, Benzil oder Benzoin reagieren bei 160° nicht mit Anilin, bei Ggw. von wenig Chlorzink entstehen aber die Ketonanile unter stürmischer Wasserdampfentw. in guter Ausbeute. Das Chlorzink, das hierbei nur in geringer Menge angewendet zu werden braucht, bleibt als Chlorzinkanilin zurück. Denselben Verlauf beobachtet man bei allen Aminen, welche mit Chlorzink Additionsverb. (Amin)₂ZnCl₂ bilden, während mit denjenigen Aminen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen keine Chlorzinkverb. liefern (Nitranilin u. a.), die Rk. träger, erst bei höherer Temp. und nur mit größeren Chlorzinkmengen, sowie ohne Wasserdampfentw. verläuft. Die Chlorzinkaminverb. scheinen also für die katalytische Wrkg. des Chlorzink von Bedeutung zu sein. In der Tat erhält man die gleichen Reaktionserscheinungen, wenn man anstatt Chlorzink eine kleine Menge Chlorzinkaminverb. zusetzt. Das Doppelsalz kann beliebig oft benutzt werden und bleibt unverändert. Da die Doppelsalze sehr stabil und gar nicht hygroskopisch sind, erscheint der Wasseraustritt als ein sekundärer Vorgang.

Wie nachgewiesen ist, verläuft die Rk. zwischen Aldehyden oder Ketonen mit Aminen in zwei Phasen, indem zunächst eine hydroxylhaltige Additionsverb. beider Komponenten entsteht, die dann W. abspaltet. Bei der angewendeten hohen Temp. muß die zweite Phase sehr rasch verlaufen, die Reaktionsbeschleunigung durch die Zinkverb. muß sich also nur als Beschleunigung der Aminanlagerung abspielen. Das Chlorzinkamin spaltet beim Erhitzen Amin ab und nimmt es bei niedrigerer Temperatur wieder auf. Das Chlorzink kann sich aber auch mit den Ketonen zu wohlcharakterisierten Additionsverb. verbinden, die sehr zersetzlich sind und bei 160° mit Anilin lebhaftere Wasserdampfentw. und B. von Ketonanil zeigen, während äquivalente Mengen von freiem Keton und Chlorzinkanilin kein Anil bilden, sondern nur bei Ggw. von überschüssigem Anilin. Vf. nimmt an, daß eine Verb. von Chlorzink mit Keton und Anilin als Zwischenprod. auftritt und durch überschüssiges Anilin zerlegt wird. Die katalytische Rk. zwischen *Benzophenon* und Anilin geht also wahrscheinlich nach folgendem Schema vor sich:

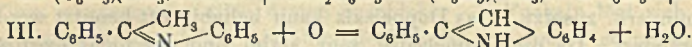
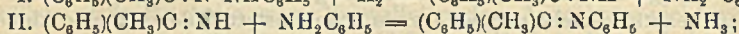
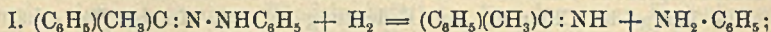


Die B. des Ketonanils ist nie vollständig, indem sich offenbar zwischen diesem und seinen Komponenten ein Gleichgewicht einstellt.

Daß bei der Chlorzinkwirkung nicht etwa eine Wrkg. vorhandener oder entstehender Salzsäure vorliegt, zeigt sich daran, daß *Acetophenon* sich mit Anilin weder ohne Kondensationsmittel, noch mit den gewöhnlichen Kondensationsmitteln wie Chlorzink oder Anilinechlorhydrat zum Anil kondensiert, sondern nur Prodd. der Selbstkondensation, Dypnon und Triphenylbenzol liefert, während bei Verwendung von geringen Mengen Chlorzinkanilin als Katalysator die Darst. des Acetophenonanils glatt gelingt. Die Tatsache, daß das Acetophenon durch Zusatz der beiden Katalysatoren Anilinechlorzink und Anilinechlorhydrat in zwei ganz verschiedenen Richtungen reagiert, wird am besten durch die Annahme erklärt, daß bei der Anilbildung die Ketoform $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, im anderen Falle die Enolform $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ reagiert.

Phenylhydrazin bildet mit Chlorzink ebenfalls ein komplexes Salz $(\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZnCl}_2$, das als Katalysator bei der Kondensation zwischen Ketonen u. Phenylhydrazin wirken kann. Vf. versuchte daher, dies Salz für die Darst. solcher Hydr-

azone zu verwenden, die sonst infolge sterischer Hinderung nicht entstehen. — *Mesitylphenylketon* bildet aber auch unter diesen Bedingungen kein Hydrazone, sondern das Phenylhydrazin zersetzt sich unter der Einw. von Chlorzink oder Chlorzinkphenylhydrazin unter Ammoniakentw. Ein anderer Teil des Hydrazins oder auch andere vorhandene Substanzen müssen natürlich gleichzeitig oxydiert werden. Dieser Vorgang gibt eine Erklärung für die bekannten FISCHER'Schen Indolsynthesen aus Hydrazonen mit Chlorzink. Ebenso wie Phenylhydrazin bei Ggw. von Chlorzink in Anilin und Ammoniak zerfällt, wird ein Teil des Hydrazons in Anilin und Ketonimid gespalten (I.), wobei es auf andere Substanzen oxydierend wirkt. Ketonimid liefert mit Anilin Ketonanil (II.), und dieses wird durch die eben erwähnte Oxydationswirkung zum Indol oxydiert (III.):



Katalytische Wirksamkeit anderer Metallsalze. Da sich die Komplexamine alle sehr leicht gegenseitig verdrängen, braucht man die einzelnen entsprechenden Komplexsalze nicht erst darzustellen, sondern kann von beliebigen Komplexaminsalzen ausgehen. Man kann also auch Zinkchlorid-Ammoniak verwenden. Vf. hat nun gefunden, daß außer den Chloriden noch Brom-, Jod- und Rhodansalze katalytisch wirksam, alle anderen Salze aber ganz unwirksam sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden vergleichend gemessen. Im übrigen zeigte sich, daß die Zinksalze die stärkste Wirkung haben; bei den Cadmiumsalzen zeigt sich ein Wachsen des katalytischen Effekts mit dem Molekulargewicht; Cadmiumjodid wirkt also am stärksten. Bei den anderen Metallsalzen ist bisher keine Regelmäßigkeit erkennbar. HgCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 und AlCl_3 zeigen überhaupt keine katalytische Wirkung.

Experimentelles. *Benzilanil*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus den Komponenten mit etwas Chlorzinkanilin bei 160–180°. Krystalle aus A. F. 105°. — *Benzoinanil*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelbe Krystalle aus Ä. F. 98–99°. — *Acetophenonanil*. Quadratische Platten aus PAe. Kp.₁₂ 166–167°. — *Acetophenon-p-tolil*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. Hellgelbes Öl. Kp.₁₆ 181–183°. Als Nebenprod. entsteht aus Acetophenon und p-Toluidin eine *Verb.* $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ [*Dyponntolil*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ (?)]. Gelbe Prismen aus PAe. F. 110°. Kp.₁₆ 260–265°. — *Acetophenon-m-tolil*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}$. Hellgelbes Öl. Kp.₁₃ 181–182°. — *m-Toluidinchlorzink*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2\text{ZnCl}_2$. Feine, weiße Nadeln. — *Acetophenon-p-anisidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. Gelbe Krystalle. F. 86°. Kp.₂₈ 225°; ll. in Äther, zwl. in Alkohol. — *Benzophenon-p-anisidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. Derbe, gelbe Krystalle aus Methylalkohol. F. 70°. Kp.₁₃ 248°. Entsteht auch aus Diphenylmethylen-p-aminophenol und Dimethylsulfat. — *Anisidinchlorzink*, $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{ZnCl}_2$. Weiße Nadelchen; wl. in k. W. — *Acetophenonphenetidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. Gelbe Krystalle aus A. F. 88°. — *Phenetidinchlorzink*, $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ZnCl}_2$. Weiße Nadeln. — *Benzophenonphenetidin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. Gelbe, kryst. M. Kp.₂₀ 257–260°.

Fluorenonchlorzink, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$, ZnCl_2 . Schwarzrote Nadeln aus Eg. F. 333–334° unter Zers. — *Benzophenonchlorzink*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, ZnCl_2 . Gelbbraunes Öl. — *Anilinchlorzink*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{ZnCl}_2$, zerfällt in sd. Anilin teilweise unter Abgabe von Anilin. — *Phenylhydrazinchlorzink* zersetzt sich beim Erhitzen teilweise in Bzl., Anilin u. Ammoniak. — *Acetophenonanil* liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazinchlorzink *2-Phenylindol*.

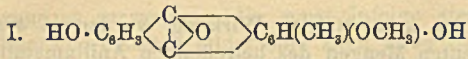
Zur vergleichenden Bestimmung der katalytischen Wirkung wurden je 4 g Benzophenon und Anilin mit äquivalenten Mengen des betreffenden Anilinnitfallsalzes ($ZnCl_2 \cdot A_2$ etc., $A =$ Anilin) 30 Min. auf 170° erhitzt und die Ausbeute an Benzophenonanil bestimmt:

Katalysator	Ausbeute	Katalysator	Ausbeute	Katalysator	Ausbeute
$ZnCl_2 \cdot A_2$. . .	37 $\frac{1}{2}$ o	$CdCl_2 \cdot A_2$. . .	4 $\frac{1}{2}$ o	$MnCl_2 \cdot A_2$. . .	14 $\frac{1}{2}$ o
$ZnBr_2 \cdot A_2$. . .	35 „	$CdBr_2 \cdot A_2$. . .	13 „	$CoCl_2 \cdot A_2$. . .	16 „
$ZnJ_2 \cdot A_2$. . .	35 „	$CdJ_2 \cdot A_2$. . .	30 „	$NiCl_2 \cdot A_2$. . .	2 „
$Zn(CNS)_2 \cdot A_2$. .	15 „			$CuCl_2 \cdot A_2$. . .	7 „

$Zn(CN)_2$, ZnF_2 , $ZnSO_4 \cdot A_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot A_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot A_2$, $HgCl_2 \cdot A_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ u. $AlCl_3$ waren ohne katalytische Wrkg. *Zinkrhodanid-Anilin*, $Zn(CNS)_2(C_6H_5NH_2)_2$. Feinkristallinischer Nd.; wl. in k. W. (LIEBIGS Ann. 388. 165–99. 2/4. [14/2.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) POSNER.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, *Die Bestandteile des Chrysarobins des Handels*. (Vgl. OESTERLE, JOHANN, Arch. der Pharm. 248. 476; C. 1910. II. 1660.) Die Droge *Chrysarobin*, ein Extrakt des Araroba- oder Goapulvers, zeigt eine vielfach wechselnde Zus., die wohl eine Folge verschiedener Extraktionsmethoden ist; es wurde daher Ararobapulver einer erschöpfenden Extraktion mit A. unterworfen und der Extrakt untersucht. Bei der Behandlung mit Wasserdampf wurden keine flüchtigen Stoffe erhalten; in W. löste sich nur eine kleine Menge Emodinmonomethyläther und etwas Zucker; Tannin war nicht vorhanden. Der größte Teil des Extraktes löst sich bei der Behandlung im Soxhlet in PAe., ist darin aber nur swl. bis auf eine kleine Menge Fettsäuren und eine Spur eines KW-stoffes; der Lsg. des aus PAe. abgeschiedenen Anteiles in Chlf. entzieht wss. Na_2CO_3 Emodin, orange Nadeln aus verd. Pyridin, F. 252° . — Emodintridiphenylurethan, $C_{51}H_{37}O_8N_3 = CH_3 \cdot C_{14}H_9O_5[CO \cdot N(C_6H_5)_2]_3$, aus Emodin in Pyridin beim Erhitzen mit Diphenylcarbamylchlorid, gelbliche Nadeln aus A. + Pyridin, F. 193° , ll. in Chlf., Bzl., Pyridin, wl. in Essigester, swl. in A. — Der Rückstand der eingedampften Chlf.-Lsg. ist zum Teil in h. Essigester l.; der unl. Teil wird in Chlf. gelöst; diese Lsg. gibt an 1,5 $\frac{1}{2}$ o ig. wss. KOH Chrysophanol (bisher Chrysophansäure genannt) ab, $C_{15}H_{10}O_4$, tieforange Blättchen, F. 191° ; aus der h. Essigesterlsg. scheidet sich Emodinmonomethyläther, tieforange Blättchen, F. 200° , ab; letztere Lsg. wird eingeengt, mit viel Ä. versetzt, filtriert, mit 1,5 $\frac{1}{2}$ o ig. KOH u. dann mit 5 $\frac{1}{2}$ o ig. KOH ausgezogen; letzteres gibt beim Ansäuern eine neue Verb. Ararobinol, $C_{23}H_{16}O_5$, gelbe Krystalle aus Essigester + Eg., zers. sich bei ca. 225° , ll. in Eg., wl. in anderen Fl., unl. in 1,5 $\frac{1}{2}$ o ig. wss. KOH, ll. in 10 $\frac{1}{2}$ o ig. wss. KOH mit gelber Farbe; löst sich in H_2SO_4 mit unbeständiger blauer Farbe. — Triacetyl-ararobinol, $C_{29}H_{22}O_8 = C_{12}H_{13}O_5(C_2H_3O)_3$, aus Arabinol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von d-Campfersulfosäure, farblose Prismen, zers. sich bei ca. 225° . — Dihydroararobinol, $C_{23}H_{18}O_5$, aus Ararobinol bei mehrstdg. Erhitzen mit HJ (D. 1,7) und Eg., grünlichgelbe rechtwinklige Tafeln aus Eg., zers. sich bei ca. 180° . — Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure liefert Ararobinol Chrysophanol

Zur Isolierung des Chrysophanolanthranols, $C_{15}H_{12}O_3$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 199° , wurde Ararobapulver mit PAe. extrahiert und der in Essigester unl. Teil des Extraktes in Chlf. mit 1,5- und 2 $\frac{1}{2}$ o ig. wss. KOH gewaschen; Chrysophanolanthranol würde sich erst in 5 $\frac{1}{2}$ o ig. KOH lösen; eine völlige Trennung von Ararobinol gelang nicht. — Der in PAe. unl. Teil des alkoh. Extraktes wird mit Ä. extrahiert, wobei man neben schon erwähnten Stoffen Dehydroemodinanthranolmono-



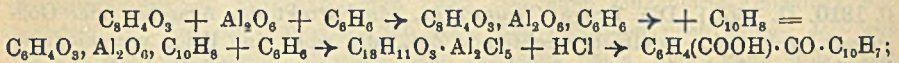
methyläther erhält, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (I.), gelbliche Nadeln aus Eg., F. 265° (Zers.), swl. u. unl. in den meisten

Fll., wl. in w. Tetrachloräthan; liefert beim Erhitzen mit HJ und Eg. CH_3J und *Emodinanthranol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$, gelbe Blättchen aus Eg. + Essigester, zers. sich bei ca. 255°; liefert bei 3-stdg. Kochen mit CrO_3 und Eg. Emodinmonomethyläther.

Die von JOWETT und POTTER beschriebene Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ wurde nicht beobachtet; das von denselben beschriebene Dichrysarobin und sein Methyläther sind nicht einheitlich gewesen. — *Dichrysarobinmethyläther* ist vielmehr ein Gemisch von Chrysophanolanthranol und Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, während *Dichrysarobin* ein Gemisch von Chrysophanolanthranol und Emodinanthranol ist; diese Gemische sind durch fraktionierte Krystallisation kaum zu trennen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 290—304. Febr. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

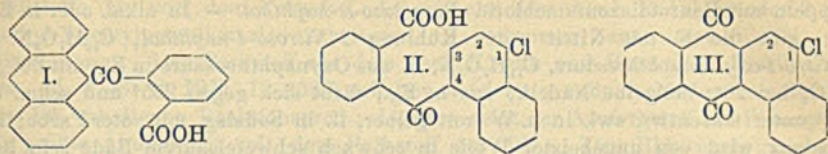
Gustav Heller, *Über die Friedel-Craftssche Reaktion. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3627; C. 1908. II. 1927.) Die B. der *Naphthoylbenzoesäure* aus Phthalsäureanhydrid, Naphthalin u. AlCl_3 in Bzl. (vgl. I. c.) stellt sich schematisch folgendermaßen dar:



d. h. daß aus dem primären Zwischenprod. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{C}_6\text{H}_6$ das Bzl. durch Naphthalin verdrängt wird; bei der Einw. von Naphthalin auf das aus Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 und Bzl. fertig gebildete Kondensationsprod. jedoch fand ein Austausch des KW-stoffs nicht statt (vgl. HALLA, Monatshefte f. Chemie 32. 637; C. 1911. II. 1344). — Wurden 25 g Phthalsäureanhydrid mit 50 g AlCl_3 und 108 g Bzl. zur Rk. gebracht und nach beendigter Umsetzung zur erkalteten M. 24 g (1 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben, so entstand nach dem Erwärmen auf 60—75° die *Doppelverbindung von Diphenylphthalid mit Aluminiumchlorid* $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2, \text{AlCl}_3$, farblose Krystalle, ll. in k. Chlf., verändert bis 300° nicht ihre Form u. zeigt nur geringe Sinterungserscheinung; ist sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit; wird von wasserhaltigen Lösungsmitteln sofort unter Abscheidung von Tonerde und Diphenylphthalid zers. — Die Erklärung der Hauptrk. ist so, daß das komplexe Zwischenprod. der Benzoylbenzoesäure selbst weder kondensierende, noch katalytische Wrkgg. auszuüben vermag, vielmehr seinerseits von Benzoylchlorid zur Angliederung eines weiteren Moleküls Bzl. unter B. von Diphenylphthalid veranlaßt wird. Als Nebenprodd. bei dieser Rk., deren B. zum Teil vielleicht geringen Mengen nicht verbrauchten AlCl_3 zuzuschreiben ist, wurden Benzoesäure, Benzophenon, über 300° sd. Substanzen, und Krystalle vom F. 120—123° neben Benzoylbenzoesäure erhalten. — Durch Halogenalkyle wurde, wie aus einem Vers. mit Bromäthyl hervorgeht, das komplexe Zwischenprod. der Benzoylbenzoesäure nicht beeinflußt. — Bei der Einw. gleicher Moleküle Phthalsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf AlCl_3 und Bzl. entstanden 75,9% der theoretischen Menge an *Benzoylbenzoesäure* neben Benzophenon.

Anthroylbenzoesäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (I.) (mit Erich Grünthal), B. aus 25 g Phthalsäureanhydrid, 45 g Anthracen, 120 g Bzl. und 50 g AlCl_3 , citronengelbe Prismen, aus Bzl., F. 242—243° (nach dem Trocknen auf dem Wasserbade), enthält Krystallbenzol, im allgemeinen ll. Gibt in Eg. mit Chromtrioxyd Anthrachinon, woraus sich der Eintritt des Phthalsäurerestes am meso-Kohlenstoff ergibt. Gibt mit der 15-fachen Menge konz. H_2SO_4 blaugrüne, dann grüne Färbung, Entw. von SO_2 u. B. von Anthracen. K-Salz: hellgelbe Blättchen, aus h. W. — *Phenanthroylbenzoe-*

säure konnte nicht kristallisiert erhalten werden; das Rohprod. ist II. in organischen Lösungsmitteln, außer in Lg.; wl. in überschüssigem Alkali; Ba- und Ca-Salz sind unl. — *1-Chlor-4-naphthoyl-o-benzoesäure*, $C_{18}H_{11}O_3Cl + \frac{1}{2}C_6H_6$ (II.), B. aus α -Chlor-naphthalin; farblose Nadeln, aus h. Bzl.; F., trocken, 172—174°; II. in A., Aceton, Ä., schwerer in Bzl., swl. in CCl_4 und CS_2 . Gibt mit $KMnO_4$ eine einheitliche, chlorhaltige S. Gibt bei der Kalischmelze (250—255°) *1-Oxy-4-naphthoesäure* (vgl.



die folgende Abhandlung). — *1-Chlor-3,4-naphthanthrachinon*, $C_{18}H_9O_2Cl$ (III.), B. aus II. mit konz. H_2SO_4 bei 60—70°; intensiv gelbe Nadeln, aus Eg., F. 180,5 bis 181,5°; I. in Bzl., A., Aceton. — *2-Chlor-3-naphthoyl-o-benzoesäure*, $C_{18}H_{11}O_3Cl$ (analog II.), B. mit β -Chlornaphthalin; derbe, lichtbrechende Körner, aus Eg., F. 226 bis 227°; zll. in h. A., Aceton, wl. in Bzl., Chlf. Ein Anhalt für die Konstitution ließ sich durch die Kalischmelze nicht bringen, da gegen 200° Abspaltung von Chlornaphthalin und Rückbildung von Phthalsäure erfolgte. Gibt in der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 mit 1 Mol. Nitriersäure unter Eiskühlung eine *Nitrosäure* $C_{18}H_{10}O_2NCl$; farblose Nadelbüschel, aus absol. A., färbt sich gegen 240° dunkel, schm. gegen 257° unter Gasentw. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ läßt sich die 2-Chlor-3-naphthoyl-o-benzoesäure zu einer chlorhaltigen S. abbauen, wobei der Naphthalinring aufgespalten (Näheres siehe Diss. GRÜNTAL, Weida i. Th., 1910) wird. — *2-Chlor-3,4-naphthanthrachinon*, $C_{18}H_9O_2Cl$ (analog III.), B. aus 2-Chlor-3-naphthoyl-o-benzoesäure mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 bei 60—70°; stark gelb gefärbte Nadeln, aus Eg., F. 233—234°; zwl. in Bzl., Eg. Wird ebenso wie III. durch Schütteln mit NaOH und Natriumhydrosulfit leicht mit tieferer Farbe in Lsg. gebracht, welche als Küpe verwendet werden kann und auf Baumwolle nach dem Verhängen an der Luft reine gelbe Färbungen ergibt. Im Reagensglase findet dagegen durch Sauerstoff nur sehr langsame Rückoxydation statt, sofortige aber mit Ferricyankaliumlg. unter Rückbildung des Chinons. Gibt mit 18%ig. Oleum auf dem Wasserbade, wobei die Farbe von Dunkelrot nach Blauviolett umschlägt, die *Sulfosäure*; orangefarbene Nadeln, wl. in Mineralsäuren; ihr Na-Salz, $C_{18}H_9O_2ClSNa$, bildet aus Eg. dunkelgelbe Nadeln. — Die von ULLMANN und SONE (LIEBIGS Ann. 380. 338; C. 1911. I. 1637) schon beschriebene *Brombenzoylbenzoesäure* erhält man mit Phthalsäureanhydrid ziemlich quantitativ, wenn man $1\frac{1}{2}$ —2 Mol. Brombenzol ohne Verdünnungsmittel nimmt. Die Kondensation zum β -Bromanthrachinon erfolgt am besten mit der 8-fachen Menge 20%ig. Oleum bei 120°; aus Eg., F. 207°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 665—73. 9/3. [22/2.] Leipz. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.) BUSCH.

Gustav Heller, *Über 1,4-Oxynaphthoesäure*. Als bestes Ausgangsmaterial für diese S. erwies sich der *1,4-Oxynaphthaldehyd*. Von Oxydationsmitteln kamen Chromsäure u. Permanganat nicht in Betracht, da sie Naphthalin u. noch leichter Naphthole tiefgreifend oxydieren. — In einer Anmerkung teilt Vf. mit, daß 250 g Naphthalin beim Rühren mit 5,5 l W., 900 g Natriumbichromat und 1350 g konz. H_2SO_4 , zuerst beim Erhitzen auf 40°, dann auf 50° (ca. 15 Stdn.), 70° und nach Beendigung der CO_2 -Entw. auf höhere Temp. *Phthalsäure* gibt. — Als geeignet erwies sich aber die Kalischmelze (bei 250°); die erhaltene S. ist identisch mit der aus der 1-Chlor-4-naphthoyl-o-benzoesäure (vgl. vorstehende Abhandlung) gewonnenen.

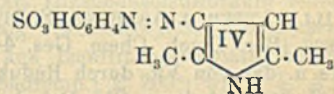
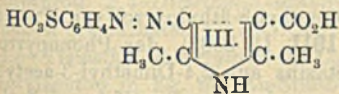
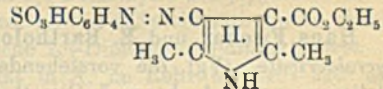
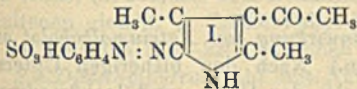
Experimenteller Teil. (Mit Hans Ruhtenberg.) *1-Oxynapththoesäure*, $C_{11}H_8O_3$, gelbliche Nadeln, aus Ä. + Lg., F. 183—184° unter Gasentw.; ll. in k. A., Ä., Aceton, w. Eg., wl. in Chlf., Bzl., kaum l. in Lg. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen schokoladenbraunen Nd.; sie spaltet bei längerem Kochen mit W. CO_2 ab. — *1-Acetoxy-4-napththoesäure*, $C_{13}H_{10}O_4$, verwachsene Nadeln, aus Toluol, F. 178 bis 179°; ll. in Aceton, A., mäßig l. in Chlf., Ä. — Die S. gibt in Sodalsg. beim Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid *Benzolazo- α -napththol*. — In alkal. oder in Eg.-Lsg. gibt die S. mit Nitrit unter Kühlung *1-Nitroso-4-napththol*, $C_{10}H_7O_2N$. — *2-Nitro-1-oxo-4-napththoesäure*, $C_{11}H_7O_5N$, B. aus Oxynapththoesäure in Eg. mit 66%ig. HNO_3 bei 20°; hellgelbe Nadeln, aus h. Eg., färbt sich gegen 255° und schm. bei 258° unter Gasentw.; swl. in h. W. mit gelber, ll. in Sodalsg. mit roter Farbe; 1% Substanz wird von ungebeizter Wolle in schwach schwefelsaurem Bade sehr bald bei 50—60° ausgezogen und grünstichig gelb aufgefärbt. Chromgebeizte Wolle färbt sich in neutralem Bade sehr bald braunstichig orange an. Metallgebeizte Baumwolle hat wenig Affinität, nur Cr, Fe und Ce werden mäßig lebhaft braun gefärbt. — *2-Amino-1-oxo-4-napththoesäure*, Bildung aus der Nitrosäure in wss. NaOH mit Natriumhydrosulfidlg.; F. 143° unter Aufschäumen; wl. in h. W. mit roter Farbe, die beim Stehen in Violett übergeht; eine alkoh.-wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung; die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft intensiv grün; ll. in h. A., Aceton, sonst wl. Das salzsaure Salz $C_{11}H_{10}O_3NCl$ ist wl. in überschüssiger HCl; hygroskopisch; die wss. Lsg. scheidet beim längeren Kochen mit verd. H_2SO_4 Nadeln ab, die sich beim Umkrystallisieren aus W. färben. — *1,2-Napththochinon-4-carbonsäure*, $C_{11}H_6O_4$, B. aus Aminooxynapththoesäure mit 38%ig. HNO_3 bei Wasserkühlung; gelbrote Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 164—165° unter Gasentw.; ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Chlf., Ä., swl. in Bzl. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Anilin rot unter B. von *Oxynapththochinonanilid*, wird von 240° ab weich und schäumt gegen 260° auf. — *1,2-Dioxynapththalin-4-carbonsäure*, $C_{11}H_6O_4$, B. aus Napththochinoncarbonsäure in wss. Suspension mit Bisulfid; farblose Nadeln, aus h. W., sintert bei 180°, F. gegen 195° (Zers.); ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Chlf., Bzl. — *1,4-Oxynapththo-2-sulfosäure*, $C_{11}H_6O_6S$, B. aus der Oxynapththoesäure mit konz. H_2SO_4 ; aus W. + HCl, F. 153° unter Aufschäumen; ll. in A., h. Eg., Aceton. Die wss. Lsg. wird mit $FeCl_3$ blau in der Aufsicht, in der Durchsicht grün, dann aber schnell schmutzigrot; sie gibt in K_2CO_3 mit Benzoldiazoniumchlorid denselben roten Azofarbstoff, wie die 1-Napththol-2-sulfosäure. Die freien Farbsäuren, Nadeln, aus Toluol, l. sich in h. A., Aceton und Chlf. mit rotoranger, in Eg. mit violetter Farbe, desgleichen in konz. H_2SO_4 ; die roten, wss. Lösungen ändern durch Zusatz von Alkali die Farbe nicht. — *Napththopikrinsäure*, *2,4,5-Trinitro-1-napththol*, $C_{10}H_5O_7N_3$, B. aus Oxynapththoesäure durch Überführen in die Sulfosäure und Zufügen von 1 Mol. HNO_3 in Form von Nitriersäure unter Eiskühlung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 674—79. 9/3. [22/2.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.)

BUSCH.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Über Azofarbstoffe substituierter Pyrrole*. Vff. haben die Azofarbstoffbildung bei substituierten Pyrrolen studiert, speziell wegen der Bedeutung, die diese Farbstoffe für die Erkennung von Blut- u. Gallenfarbstoffderivaten haben können. — Das Diazobenzolchlorid, mit dessen Hilfe MARCHLEWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 276; C. 1909. II. 1250 etc.) einen Farbstoff des Hämopyrrols erhielt, dessen Analyse keine klare Auskunft darüber gab, ob ein Mono- oder Diazofarbstoff vorlag, ersetzten Vff. durch Diazobenzolsulfosäure, wobei sie die freien Azofarbstoffsulfosäuren erhielten. In der Reaktionsfähigkeit der α - oder β -Stellung von Pyrrolderivaten wurde kein Unterschied beobachtet; auch wenn zwei freie CH-Gruppen im Pyrrolderivat vorhanden waren, trat es nur

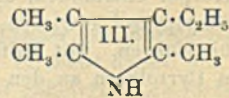
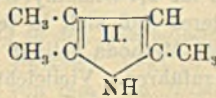
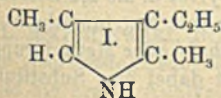
mit einem Mol. der Diazoverb. in Rk. Die erhaltenen Farbstoffe gaben nicht mehr die Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd. Tetrasubstituierte Pyrrole und 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure reagierten nicht mit Diazobenzolsulfosäure. — Während Vff. mit dem nach dem NENCKISCHEN Verf. hergestellten, durch fraktionierte Dest. gereinigten Hämopyrrol sehr schlechte Erfahrungen machten, erhielten sie von dem aus dem krystallisierten Pikrat in Freiheit gesetzten Hämopyrrol einen Farbstoff, der von dem Farbstoff, den sie aus dem durch Reduktion des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolketazins erhaltenen Öl gewonnen hatten (vgl. S. 251), verschieden war. Der Farbstoff aus dem nach KNORR und HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 1536) erhaltenen Öl ist grundverschieden von dem von den Vff. erhaltenen Reaktionsprod.; dagegen zeigt der Azofarbstoff aus Phonopyrrol die größte Ähnlichkeit mit dem Farbstoff der Vff. — Den Rkk. nach gleicht der Hämopyrrolfarbstoff am meisten dem aus 2,4-Dimethylpyrrol.

Experimenteller Teil. *Verbindung* $C_{14}H_{15}O_4N_3S$ (I.), B. aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol in A. mit Diazobenzolsulfosäure in W. u. Versetzen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl; rotglänzende Nadeln, aus $\frac{1}{10}$ -n. NaOH + $\frac{1}{10}$ -n. HCl; wl. in organischen Lösungsmitteln. — *Verbindung* $C_{15}H_{17}O_5N_3S$ (II.), B. aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäure-ester; grünolive Nadelchen, Rhomben, u. Mk., aus $\frac{1}{10}$ -n. NaOH + $\frac{1}{10}$ -n. HCl; l. in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit dunkelroter Farbe. — *Verbindung* $C_{13}H_{13}O_5N_3S$ (III.), B. aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäure; gelbbraune Nadelchen. — *Verbindung* $C_{12}H_{13}O_5N_3S$ (IV), B. aus 2,5-Dimethylpyrrol; u. Mk. orangefarbene Nadelchen. — *Monoazofarbstoff* aus 2,4-Dimethylpyrrol, $C_{12}H_{13}O_5N_3S$, gelbbraune Nadeln. — *Azofarbstoff* aus Hämopyrrol, $C_{14}H_{17}O_5N_3S$ (vgl. die Einleitung); orangegelbe Nadelchen, ist gegen SS. kaum empfindlich, während der aus 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol gewonnene rote Azofarbstoff der gleichen Zus. (vgl. S. 251) in sodaalkal. Lsg. mit SS. nach Rot umschlägt; in konz. H_2SO_4 ist letzteres mit rotstichig-gelber, der Hämopyrrolfarbstoff mit grüngelber Farbe l. — Als F. des *Hämopyrrolpikrats* haben Vff. jetzt 124° (korr. 125°) gefunden; er hängt jedoch von der Art des Erhitzens ab.

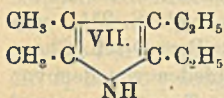
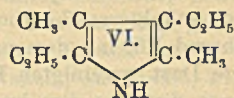
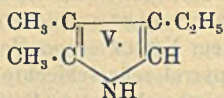
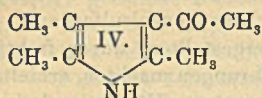


In einer Anmerkung betonen Vff. mit bezug auf die Mitteilung von WILLSTÄTTER, ASAHINA (vgl. S. 347), daß sie die Richtigkeit der Resultate von KNORR und HESS (l. c.) nicht bezweifelt, sondern nur festgestellt haben, daß sie unter den von letzteren publizierten Bedingungen das Hydrazon des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols nicht erhalten konnten, sondern nur das Ketazin. Weiter, daß sie nicht trotz, sondern wegen der Differenz im F. die von ihnen erhaltene Base für verschieden vom Hämopyrrol gehalten haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 478—85. 19/2. 1912. [28/12. 1911.] II. med. Klinik zu München.) BUSCH.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Synthesen des Phyllopyrrols. Ein Beitrag zur Hämopyrrolfrage.* Der von den Vff. früher (S. 251) als Bestandteil



des NENCKISCHEN Hämopyrrols beobachtete Körper vom F. 69° ist inzwischen von WILLSTÄTTER und ASAHINA (S. 349) unter dem Namen Phyllopyrrol beschrieben



worden, für das sie die Formel III. aufstellten. Vff. haben gefunden, daß bei der Einw. von Natriummethylat, bezw. -äthylat auf substituierte Pyrrole in alkoh. Lsg. bei höherer Temp. glatt Methylierung, bezw. Äthylierung am C-Atom eintritt und haben auf diese Art das Phyllopyrrol III. aus

I., II., IV. und dem Hämopyrrol V. dargestellt (vgl. die folgende Abhandlung).

Experimenteller Teil. *Phyllopyrrol* (III.), B. durch Reduktion von Häm in und entsprechender Aufarbeitung des Pyrrolgemisches (vgl. Original); aus Hämopyrrol (V.) mit Natriummethylat in Methylalkohol im Rohr bei 210–220°; aus 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol (I.) auf dieselbe Weise; aus 2,4,5-Trimethylpyrrol (II.) mit Natriumäthylat in A. im Rohr bei 210–220°; harte, viereckige Platten, bei der Sublimation im Vakuum bei ca. 80°, F. 69°; zers. sich sehr leicht an der Luft. *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$: F. 104–105°. — 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol (VI.), B. aus 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol (I.) mit Natriumäthylat in analoger Weise; das *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$, schm. bei 88–90°. — Beim Erhitzen von *Hämopyrrol* (V.) mit Natriumäthylat wurde ein anderes Dimethyldiäthylpyrrol (VII.) erhalten, dessen *Pikrat* den F. 102–103° zeigte. — *Azofarbstoff* aus 2,4,5-Trimethylpyrrol, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, B. aus dem Pyrrol in A. mit Diazobenzolsulfosäure in W. (1:100) unter Zusatz von HCl; leuchtend rote, wetzsteinförmige Gebilde, aus $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, W. und HCl (1:3). Der Farbstoff zeigt große Ähnlichkeit mit dem aus 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol (vgl. vorstehende Abhandlung) gewonnenen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 466–71. 24/2. [10/2.] München. II. Medizin. Klinik.) BUSCH.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Einwirkung von Natriumalkoholat auf Pyrrolderivate*. (Vgl. die vorstehenden Arbeiten.) Nach den bisherigen Unters. existieren zurzeit 4, bezw. 5 Dimethyläthylpyrrole, das Häm- und Isohämopyrrol von WILLSTÄTTER u. ASAHINA (S. 349), das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol von KNORR und HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 2537), das Phonopyrrol PILOTYS u. das von Vff. durch Reduktion des Ketazins aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol (S. 251) erhaltene Öl. Bei den vier ersten war kaum zu zweifeln, daß sie eine CH_3 - und eine C_2H_5 -Stellung in β -Stellung hatten, trotzdem aber nach ihren Eigenschaften verschieden sein mußten. — Vff. haben nun an einer Reihe substituierter Pyrrole Erfahrungen gesammelt u. die Beobachtung gemacht, daß trialkylierte α -Azofarbstoffe (mit Diazobenzolsulfosäure) mit Säuren nicht umschlagen, während β -Azofarbstoffe bei gleicher Verdünnung nach Rot umschlagen. — Nach diesen Reaktionen mußten der von den Vff. erhaltene Farbstoff, ebenso wie der Phonopyrrolfarbstoff, dessen Analysen keine sichere Entscheidung zulassen, ob Phonopyrrol Trimethylpyrrol oder Dimethyläthylpyrrol ist, als β -Farbstoffe angesprochen werden, die beiden letzten Pyrrole also eine andere Konstitution besitzen. Vff. unterzogen deshalb ihr Reduktionsverf. nochmals einer Bearbeitung. Dabei ergab sich, daß bei der Reduktion des Ketazins des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols zwei Körper entstanden, die sich als 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol u. als 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol erwiesen. Ersteres ließ sich in letzteres mit Natriumäthylat bei 220° überführen. Mit Hilfe dieser Methode gelingt es, Äthyl- oder Methylgruppen in den Pyrrolkern an den C einzuführen. Vielleicht findet dabei erst Substitution

am N statt u. dann Wanderung an den C. Auch hier zeigt sich das verschiedene Verhalten der α - und β -Stellung der Pyrrole, indem letztere der Einführung der CH_3 - oder C_2H_5 -Gruppe erheblichen Widerstand leistet, im Gegensatz zur α -Stellung. — Aus der B. der oben erwähnten zwei Körper aus dem Ketazin des 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrols folgt, daß bei der Reduktion mit Natriumäthylat entweder der Ketazinrest in Stellung 3 abgesprengt worden ist, oder daß erst Reduktion eingetreten und dann die entstandene C_2H_5 -Gruppe in die bevorzugte α -Stellung gewandert ist. Um diese Frage zu prüfen, haben Vff. das 2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrol dargestellt, bei dem eine Wanderung von Alkylgruppen nicht anzunehmen ist; bei Einw. von Natriumäthylat auf das hieraus mit Hydrazin erhaltene Reaktionsprod. wurde in der Tat der Ketazinrest zum Teil abgesprengt, Trimethylpyrrol konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, wohl aber Phyllopyrrol und ein Nebenprod., das ein Pikrat vom F. 143° gibt.

Experimenteller Teil. *2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol*, B. aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolketazin durch Reduktion mit Natriumäthylat; reagiert nicht mit Dimethylaminobenzaldehyd, kuppelt nicht mit Diazobenzolsulfosäure, entfärbt sodaalkal. Permanganatlg.; *Pikrat* $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$, dasselbe entsteht durch Eintragen von Pikrinsäure direkt in die feuchtätherische Lsg.; häufig tritt nur nach dieser Methode die Pikratbildung bei Pyrrolen ergiebig ein; gelb, Prismen, aus A., F. 89 bis 90° bei schnellem Erhitzen, ll. in A. — Neben dem Dimethyldiäthylpyrrol entsteht auch das *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol*, das mit Diazobenzolsulfosäure den früher (l. c.) beschriebenen Azofarbstoff lieferte. Das 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol gewannen Vff. auch synthetisch aus Isonitrosomethylpropylketon u. Acetessigester nach KNORR, HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2759; C. 1911. II. 1536); dasselbe Prod. haben schon KNORR und HESS erhalten, aber irrtümlich als 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol bezeichnet; auch dieses Pyrrol gibt mit Pikrinsäure kein Pikrat, wie scheinbar alle trisubstituierten Pyrrole, die eine freie β -Stellung haben. Mit Diazobenzolsulfosäure gibt es einen *Azofarbstoff* $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, rote Nadelchen, der vollständig dem früher (S. 251) aus dem Reduktionsprod. des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolketazins erhaltenen gleicht. — 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol gibt mit Natriumäthylat in absol. A. im Rohr bei 210—220° das oben beschriebene 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol.

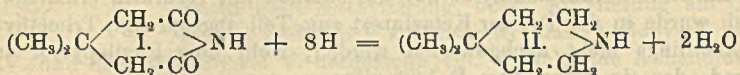
2,4-Dimethylpyrrol gibt mit Natriumäthylat in A. im Rohr bei 210—220° als Hauptprod. *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol*, das mit Diazobenzolsulfosäure einen rotbraunen Azofarbstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ gibt, u. wenig *2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol*. — *2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrol*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$, B. aus Isonitrosomethyläthylketon und Acetylaceton in Eg. mit Zn-Staub bei Wasserbadtemp.; F. 209°; wl. in k. A., Bzl., Toluol, Eg., ll. in der Wärme; swl. in Ä., Aceton. Gibt in A. mit Dimethylaminobenzaldehydsg. eine gelbe Färbung, erst beim Kochen wird die Lsg. rot; das Spektrum zeigt einen verwaschenen Streifen im Grün; reagiert nicht mit Diazobenzolsulfosäure, ist luft- und lichtbeständig. — Es gibt in A. mit Hydrazinhydrat und 3%ig. Essigsäure bei 140—150° unter Rückfluß ein Gemisch von Ketazin und Hydrazon, das mit Natriumäthylat in A. im Rohr bei 210—220° das *2,4,5-Trimethyl-3-äthylpyrrol*; (*Phyllopyrrol*) (vgl. vorst. Abhandl.) liefert. — *2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol* gibt ein Pikrat vom F. 139° und mit Diazobenzolsulfosäure unter Zusatz von HCl einen *Azofarbstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, der dem Hämopyrrolfarbstoff sehr ähnlich ist. Bei der Darst. des 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrols nach KNORR u. HESS (l. c.) tritt auch das 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 185—201. 18/3. [4/2.] München. II. Mediz. Klinik.)

BUSCH.

L. Marchlewski, *Bemerkung zu der Abhandlung von Fischer und Bartholomäus: „Über Azofarbstoffe substituierter Pyrrole“*. (Vgl. S. 1468.) Vf. weist darauf hin, daß bereits die ersten Analysen des von ihm vom Hämopyrrol gelieferten *Azofarbstoffs*

(vgl. GOLDMANN, HETPER u. MARCHLEWSKI, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 45. 176; C. 1905. II. 488) die Monoazokonzepktion vollständig ausschließen. Das Hämopyrrol bildet auch einen Monoazofarbstoff mit Benzoldiazoniumchlorid (orangegelbe Nadeln), der aber sehr bald unter dem Einflusse des Überschusses des Diazoniumsalzes in die rotbraunen Nadeln des Diazofarbstoffes umgewandelt wird. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 77. 247—48. 18/3. [28/2.]) BUSCH.

Gust. Komppa, *Über das γ,γ -Dimethylpiperidin*. Dasselbe wird durch Reduktion von β,β -Dimethylglutarsäureimid entsprechend der Gleichung:



erhalten. — β,β -Dimethylglutarsäureimid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (I.), B. durch Leiten von NH_3 über das auf 180° erhitze Anhydrid der β,β -Dimethylglutarsäure (dargestellt durch Einw. von Acetylchlorid auf die entsprechende Säure). Es sublimiert und bildet aus W. Nadeln vom F. 146° , ll. in A., zll. in h., wl. in k. W. — γ,γ -Dimethylpiperidin, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ (II.), B. aus I. bei der Reduktion mit Na und absol. A., wobei ein Überschuß von Na oder Imid zu vermeiden ist, bei Wasserbadtemp. Kp. 145 bis 146° , riecht stark nach Piperidin, ist mit W. mischbar. — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$; farblose Nadeln, aus Ä. + trockenem HCl, zieht sich unter Bräunung bei 213° zusammen und schm. bei 220 — 221° , sl. in W. — $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$; in W. ll., gelbe Prismen mit scheinbar triklinischen Endflächen. — $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl})\text{AuCl}_3$; schwach gelbe, durchsichtige Blättchen, zieht sich bei 150° zusammen, bräunt sich bei 157° und ist bei 168° vollständig geschm.; fast unl. in k. W., zerfällt in w. W. — γ,γ -Dimethylpiperidylphenylsulfonstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$, flache Nadeln, aus A., F. 136° . (*Annales Academiae Scientiarum Fennicae Serie A.* 3. Nr. 1. [14/10.* 1911.] Sep. v. Vf. 8 Seiten. Helsingfors. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) BUSCH.

V. Hasenfratz, *Über die Apoharmincarbonsäure, das Apoharmin und einige Derivate dieser Base*. (Vgl. S. 828.) Während O. FISCHER (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22. 640) direkt vorschreibt, höchstens $0,5$ g Harminsäure auf einmal der Dest. im Vakuum zwecks Überführung in Apoharmin zu unterwerfen, gelang es dem Verf., in folgender Weise 24 g Harminsäure auf einmal zu verarbeiten, wobei er die beiden COOH -Gruppen dieser S. nacheinander abzuspalten vermochte. Man füllt 3 Glasröhren von 80 cm Länge und 2 cm lichter Weite mit je 8 g Harminsäure derart, daß diese einen Raum von 45 cm Länge einnimmt, bringt sie in einen Schmelzblock derart, daß ca. 30 cm einer jeden Röhre herausragen, evakuiert die Röhren und erhitzt sie eine Stde. auf 250 — 280° . Hierbei verliert die Harminsäure ein Mol. CO_2 und geht in die Apoharmincarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{COOH}$, farblose Blättchen aus sd. W., über, die ihrerseits bei 330° unter B. von Apoharmin ein weiteres Mol. CO_2 abspaltet. Erhitzt man die Harminsäure in der oben angegebenen Weise auf über 330° , so erhält man direkt das Apoharmin, F. 186° , in einer Ausbeute von 75% .

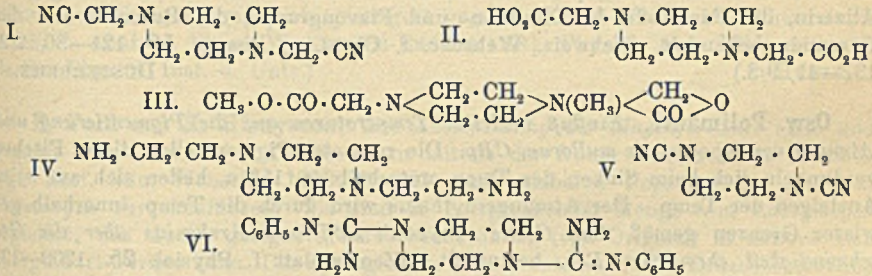
Jodapoharmin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{J}$, aus Apoharmin und Jodjodkaliumlsg. in Ggw. von Kalilauge, farblose Nadeln aus verd. A., F. 158° , unl. in W., ll. in A., wird durch naszierenden H in Apoharmin zurückverwandelt. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{J} \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{J} \cdot \text{HCl}$) $_2\text{PtCl}_4$. — Methyljodapoharmin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{JCH}_3$, aus Jodapoharmin und CH_3J und Zers. des entstehenden Jodhydrats durch Kalilauge, farblose Nadeln aus verd. A., F. 155 — 156° , swl. in W., ll. in A. — Apoharminsulfonylsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$, aus Apoharmin und k. konz. H_2SO_4 , farblose Prismen aus W., wird durch sd. konz. HCl in Apoharminchlorhydrat zurückverwandelt. — In analoger Weise entsteht Harminsulfonylsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{SO}_3\text{H}$, goldgelbe Nadeln, wl. in W. mit intensiv blauer

Fluorescenz, wird durch sd. konz. HCl gleichfalls in Harmalinchlorhydrat zurückverwandelt.

Die SO_3H -Gruppe der Apoharminsulfonsäure dürfte am N haften. — Das Jodapoharmin ist eine sekundäre Base; das Jod hat also ein H-Atom des Kohlenstoffringes ersetzt. — Die Harminsäure dürfte die beiden COOH -Gruppen in α, β -, die Apoharmincarbonsäure die COOH -Gruppe in β -Stellung zu dem einen N-Atom des Apoharmins enthalten. Die Harminsäure ist also die α, β -Apoharmindicarbonsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 704—6. [11/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. P. N. Franchimont und E. Kramer, *Über einige Piperazinderivate*. (Kurzes Ref. nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., s. C. 1910. I. 1532.) Piperazino-*N*-diacetonitril (I.) liefert ein Chlorhydrat von der Zus. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$: weiße Schuppen aus h. A., Zers.-Punkt 200° . — Piperazino-*N*-diessigsäure (II.) liefert ein Sulfat von der Zus. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: farblose Krystalle, unl. in A., zwl. in k. Wasser. — Piperazino-*N*-diessigsäurediäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, liefert ein Chlorhydrat von der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (prismatische Krystalle aus W.), ein neutrales Sulfat von der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (Schuppen aus alkoh. H_2SO_4), u. ein unbeständiges saures Sulfat mit 2 Mol. H_2SO_4 .

Piperazino-*N*-diessigsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, gibt bei Behandlung mit CH_3J in Benzollsg. ein Jodmethylat von der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$: farblose Krystalle



aus CH_3OH , F. $142\text{--}143^\circ$; unter der Einw. von AgCl in methylalkoh. Lsg. verwandelt sich dies in das entsprechende Chlormethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$: farblose Krystalle aus CH_3OH , F. 109° , unl. in Bzl., ll. in CH_3OH . Das Jodmethylat liefert ein in W. l., in Bzl. u. Ä. unl. Chlorhydrat vom F. $158\text{--}160^\circ$ unter Zers.; das Chlormethylat liefert ein in A. und W. l., in Ä. und Bzl. unl. Jodhydrat vom F. 130° unter Zers.; beide Salze wurden nicht in reinem Zustand erhalten, scheinen aber voneinander verschieden zu sein. Durch Erhitzen des Jodmethylats mit CH_3J und H_2O im Rohr auf 100° erhält man ein Dijodmethylat von der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$: Krystalle aus W., wl. in CH_3OH u. k. W. — Löst man das Monojodmethylat in CH_3OH und digeriert mit Ag_2O , so entsteht Piperazino-*N*-essigsäuremethylester-*N*-methylbetain (III.), farblose Krystalle aus CH_3OH , F. 235° , ll. in W., CH_3OH , unl. in Ä., Bzl.

Piperazino-*N*-diäthylenamin (IV.) ist ll. in A., W., unl. in Ä.; sein Oxalat, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus h. W., ist unl. in A., Ä., wl. in k. W.; das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, schmilzt bei 220° unter Zers.; das Chloroplatinat, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist ein blaßgelbes, unl. Pulver; das Dibenzoylderivat, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$, Krystalle aus A., hat F. $207\text{--}208^\circ$, und ist unl. in Ä., ll. in A. — *N*-Dicyanpiperazin (V.) addiert leicht 4 Mol. HCl; bei der Reduktion mit Na und A. liefert es lediglich Piperazin u. NH_3 u. nicht, wie früher (l. c.) auf Grund von Analysen unreiner Verb. irrtümlich angegeben wurde, Piperazino-*N*-dimethylamin. Die Darst. letztgenannter Verb. ist bisher nicht gelungen. — Durch Erhitzen von *N*-Di-

cyanpiperazin mit Anilinchlorhydrat erhält man *Di-N-phenylamidinopiperazin* (VI), Blättchen aus h. A., F. 221—222°, unl. in Bzl., wl. in Ä., ll. in h. A. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{22}N_6 \cdot 2HCl + 5H_2O$, Krystalle aus h. W.; krystallisiert aus h., konz. Lsg. mit 4 Mol. H_2O , aus schwach salzsaurem Lsg. mit 6 Mol. H_2O . — Pt-Salz, $C_{18}H_{22}N_6 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, orangefarbige Nadeln. — $HgCl_2$ -Doppelsalz, $C_{18}H_{22}N_6 \cdot 2HCl + HgCl_2$, Nadeln. — Pikrat, $C_{18}H_{22}N_6 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 230 bis 235°, unl. in Ä., Bzl., ll. in h. A. — Die Reduktion des Di-N-phenylamidinopiperazins in alkoh. Lsg. mit Al ergibt Piperazin, NH_3 und Anilin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 40—75. 15/3. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

S. P. L. Sørensen und E. Jürgensen, *Über die Hitzeoagulation der Proteine I. Wird die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung durch die Koagulation geändert?* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 1—51. 30/3. 1912. [Dez. 1910.] — C. 1911. I. 1863.) BUSCH.

Physiologische Chemie.

O. A. Oesterle, *Über Pflanzenfarbstoffe*. Vortrag über die Konstitution und Synthese der im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffe, gehalten am 15. Dez. 1911 vor dem Kant. Bernisch. Apotheker-Verein, in welchem Vf. u. a. das Indigo, das Alizarin, die Farbstoffe der Xanthon- und Flavongruppe, des Rufenols und das Curcumin behandelt. (Schweiz. Wehsehr. f. Chem. u. Pharm. 50. 121—30. 2/3. 137—41. 9/3.) DÜSTERBEHN.

Osw. Polimanti, *Einfluß niedriger Temperaturen auf die Pigmentierung und Atmung von Apogon rex mullorum CBp*. Die rosaroten Pigmentzellen dieses Fisches verdunkeln sich beim Sinken der Temp. unterhalb ca. 15° u. hellen sich auf beim Ansteigen der Temp. Der Atmungsrythmus wird durch die Temp. innerhalb gewisser Grenzen gemäß dem Gesetz von van't Hoff und Arrhenius über die Geschwindigkeit chemischer Rkk. beeinflusst. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 1209—13. 16/3. [20/2.] Neapel. Physiol. Abt. der zoolog. Station.) GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Blutdruck und Ungerinnbarkeit des Blutes bei der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe B. 727—38. 12/7.* 1911. — C. 1912. I. 1035.) RONA.

M. Bürger, *Über Iso- und Autohämolyse im menschlichen Blutserum*. Blutunterss. bei paroxysmaler Hämoglobinurie, hämolytischer Diathese, bei Carcinom-erkrankungen ergaben in zahlreichen Fällen das Auftreten von Isohämolyse, in 3 Fällen den Nachweis von Autohämolyse. Über das Auftreten dieser Körper und über den klinischen und diagnostischen Wert ihres Nachweises vgl. das Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 191—221. 24/2. Altona. Med. Abt. des städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

J. Courmont und A. Rochaix, *Antityphöse Immunisierung des Menschen auf intestinalem Wege. Spezifische Veränderungen des Serums*. Durch rektale Zufuhr von Kulturen des Bac. Eberth, welche bei 53° abgetötet waren, gelang es ungefähr 3 Wochen nach dem 1. Klyma im Blute normaler Versuchspersonen agglutinierende, bakteriolytische u. baktericide Eigenschaften mit individuell schwankender Intensität hervorzurufen. Die Existenz von *Antikörpern für Typhusbacillen* kann noch nach 6 Monaten nachgewiesen werden, späterhin sind sie fast völlig verschwunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 611—13. [26/2.*]) GUGGENHEIM.

Hans Ritz, *Über die Rolle hypertotonischer Salzlösungen bei der Anaphylaxie.* Durch Injektionen von hypertotonischen Salzlsgg. konnte eine erhebliche Schutzwirkg. bei aktiver Anaphylaxie, sowie gegenüber der Anaphylatoxinwirkg. erzielt werden. Auch gegenüber der Peptonwirkg. besitzt hypertotonische NaCl-Lsg. einen gleichen, wenn auch vielleicht etwas schwächeren Schutz. Daraus ergibt sich, daß durch erhöhte Salzkonzentration bei der Anaphylaxie die Wirkg. des giftigen Prinzips gehemmt wird. Die Frage, ob außerdem durch den gleichen Faktor auch der Vorgang der Giftbildung verhindert werden kann, ist auf Grund des bisher vorliegenden Materials nicht zu entscheiden. Die gleichsinnige Wirkg. hypertotonischer NaCl-Lsg. bei der aktiven Anaphylaxie und Anaphylatoxin- und Peptonvergiftung stellt ein weiteres Charakteristikum dar für die engen Beziehungen zwischen aktiver Anaphylaxie und Anaphylatoxinwirkg. einerseits, zwischen aktiver Anaphylaxie und Peptonvergiftung andererseits. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 644—56. 27/3. 1912. [22/12. 1911.] Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therap.)

PROSKAUER.

Ludwig Haberlandt, *Über den Gaswechsel des markhaltigen Nerven.* Mit Hilfe des THUNBERG-WINTERSTEINschen Mikrorespirometers gelang es, im dauernd erregten Nervus ischiadicus des Frosches eine Steigerung des Gaswechsels direkt nachzuweisen: sowohl die O-Aufnahme wie die CO₂-Abgabe war im Zustand der tetanischen Erregung merklich gesteigert gegenüber den Werten im Ruhezustand. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1911. 419—32. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.)

HENLE.

E. Fald und K. Hirayama, *Die Ausscheidung der Magenfermente (Lab und Pepsin) durch den Urin.* Die im Harn mittels der früher beschriebenen Methode (vgl. Berl. klin. Wehschr. 1910. Nr. 23) nachweisbaren Pepsinwirkgg. sind auf Pepsinogen zurückzuführen. Sie sind in entsprechender Menge von Labzymogen begleitet, das durch geeignete Versuchsanordnung (vgl. Original) in aktives Lab übergeführt werden kann. Das Zymogen des Harnes entstammt den Drüsenschläuchen des Magens, von welchen es durch innere Sekretion in den Kreislauf aufgenommen wird. Diese innere Sekretion findet im Gegensatz zur äußeren Sekretion der gleichen Drüsen kontinuierlich statt u. im wesentlichen unabhängig vom Nahrungsreiz, welcher nur zu einer Verstärkung führt. Der Gehalt der Faeces an Pepsin ist unbedeutend. Noch weniger läßt sich im Blut Pepsin, weder in freier, noch cacherter Form, nachweisen. Aktives Pepsin kann in den Harn übertreten, wenn der Organismus auf parenteralem (peritonealem) Wege mit solchen überschwemmt wird.

Bei Carcinomerkrankungen besteht ein Stadium der Apepsie des Urins. Diesem muß, nach Auffassung der Vf., ein Rückgang des Pepsintiters vorausgehen. Die Feststellung eines solchen Rückganges kann bei der Carcinomdiagnose wertvoll sein. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 248—78. 24/2. Berlin. Exper.-biol. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

J. J. Blanksma, *Sternschnuppengallerte.* Hierunter versteht man im Volk die Eileiter vom Frosch, die von Reihern und anderen Vögeln, welche Frösche verzehren, zurückgelassen werden. In W. ist dieser Stoff unl., dagegen löst er sich beim Erwärmen mit verd. S. unter Abspaltung von Galaktose. (Chemisch Weekblad 9. 177. 24/2. Amsterdam.)

HENLE.

Hugo Schulz, *Über den Kieselsäuregehalt der menschlichen Nabelschnur. 3. Mitteilung.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 131. 447; C. 1910. I. 1154.) Vf. kommt

auf Grund seiner Unterss. zu dem Schluß, daß die Kieselsäure in den Grundsubstanzen der Nabelschnur in einer Weise enthalten ist, die es gestattet, daß schon durch Auskochen mit W. der größte Anteil an Kieselsäure herausgezogen werden kann. 1 kg Trockensubstanz der Nabelschnur enthielt 0,1512 g SiO₂. Bei der Verteilung der Kieselsäure in der Nabelschnur spielen die Gefäße nicht die Hauptrolle. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 346—49. 1/3. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Louis Backmann und J. Runnström, *Der osmotische Druck während der Embryonalentwicklung von Rana temporaria*. Vff. stellen eine Änderung des osmotischen Druckes von *Rana temporaria* während der Embryonalentw. fest, die wahrscheinlich bei allen oder bei einem großen Teil der Tiere vorzusetzen ist, die im Süßwasser laichen und im Süßwasser ihre Embryonalentw. durchmachen. Die beobachtete Reduktion des osmotischen Innendruckes des Froscheies beruht wahrscheinlich auf einer die Befruchtung, sowie die hypertonische Behandlung begleitenden und durch sie bedingten Gelumwandlung von Eikolloiden und auf einer damit zusammenhängenden Adsorption von Krystalloiden. Die osmotische Drucksteigerung während der fortschreitenden Embryonalentw. ist wahrscheinlich durch einen Übergang von Gelen in Sole, eine Entbindung von Krystalloiden, eine Zers. von Dottermaterial und — vom 14. Tage an — durch eine Nahrungsaufnahme von außen bedingt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 287—345. 1/3. Stockholm. Anat. Abt. d. Carolinischen Inst. v. Upsala. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

E. J. Lesser, *Die Anoxybiose der Tiere*. Übersicht über den Stand unserer Kenntnisse über das Leben ohne Sauerstoff. (Naturw. Rundsch. 27. 117—21. 7/3. Mannheim.) RONA.

E. Graf v. Schönborn, *Über die Oxydationsprozesse bei der Regeneration und Heteromorphose von Tubularia*. Der O₂-Verbrauch bei *Tubularia* mit Hydrant ohne Stolo verhält sich zu dem O₂-Verbrauch von Stammstücken ohne Hydrant wie 2:1. Während der Regeneration und unmittelbar nach der Neubildung des oralen Hydranten sind die Oxydationen am niedrigsten. Der O₂-Verbrauch der Tiere nach der Regeneration mit oralem Hydranten beträgt die Hälfte des Verbrauchs der Tiere mit oralem und aboralem Hydranten. (Ztschr. f. Biologie 58. 97—109. 23/3. [15/1.] Neapel. Zool. Stat.) RONA.

R. H. Kahn, *Weitere Untersuchungen zur Adrenalinämiefrage*. Die „Froschaugenmethode“ allein ist für Unterss. von Blutserum auf geringe Mengen von Adrenalin nicht zu gebrauchen. Mit der bisher zur Verfügung stehenden Methodik ist eine Adrenalinämie nach dem Zuckerstiche nicht nachzuweisen. — Nach dem Abklingen der Blutdrucksteigerung als Folge intravenöser Adrenalingaben läßt sich ein ganz erheblicher Adrenalinegehalt des Blutes im Sinne der Verss. von WEISS u. HARRIS, EHRMANN u. a. nachweisen, falls die ursprüngliche Dosis von Adrenalin nicht zu klein (mindestens 0,5 mg) ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 396—410. 1/3. Prag. Physiolog. Inst. d. deutsch. Univ.) RONA.

Hugo Schulz, *Die quantitative Ausscheidung der Kieselsäure durch den menschlichen Harn*. Die mit der Nahrungsaufnahme in den Organismus gelangende Kieselsäure wird zu einer ansehnlichen Menge resorbiert u. durch den Harn ausgeschieden. Gefunden wurden bei gemischter Kost 0,0434—0,1572 g im Liter, bzw. 0,1046 bis 0,2594 g pro Tag. Über experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 350—60. 1/3. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Wilhelm Völtz, August Baudrexel und Walter Dietrich, Über die Resorption des Alkohols durch die Harnblase. Die Verss. der Vff. zeigen, daß A. von der Blase resorbiert wird. Unter den von den Vff. gewählten Versuchsbedingungen wurde rümd $\frac{1}{3}$ des gesamten Stoffumsatzes innerhalb der ersten 2 Std. nach der Alkoholzufuhr durch den von der Blase resorbierten A. gedeckt. Aus den in die Blase gebrachten wss. alkoh. Lsgg., bezw. dem von den Nieren sezernierten alkoholhaltigen Urin, gelangt der A. höchstwahrscheinlich als absol. A. zur Resorption durch die Harnblase. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 186—209. 28/3. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe d. Landwirtsch. Hochschule.)
RONA.

Wilhelm Völtz, August Baudrexel und Walter Dietrich, Über die vom tierischen Organismus unter verschiedenen Bedingungen ausgeschiedenen Alkoholmengen. 3. Mitteilung. Einfluß des Füllungszustandes des Magen-Darmkanals auf die Alkoholausscheidung in Harn und Atmung. (Versuche an Menschen und an Hunden.) Je nach dem Füllungszustand des Magen-Darm-Kanals wird ein wechselnder Prozentsatz des genossenen A. in Urin wieder ausgeschieden. Die Maximalwerte beobachtet man dann, wenn die alkoh. Lsg. direkt in den leeren Magen gebracht worden war. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 210—28. 28/3. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe der Landwirtschaftlichen Hochschule.)
RONA.

Otto Weiss, Die Resorption des Fettes im Magen. Die Unterss. zeigen, daß die Eigenschaft des Magenepithels, Nahrungsfett zu resorbieren, die bei niederen Wirbeltieren das ganze Leben hindurch besteht, sich bei höheren Wirbeltieren (Hund, Katze) in der Periode des Lebens findet, in der sie noch in der Entw. sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 540—43. 18/3. Königsberg. Physiologisches Inst.)
RONA.

P. B. Hawk, Eine Abänderung der Wohlgemuthschen Methode zur quantitativen Untersuchung der Pankreasfunktion. Vor einiger Zeit hat WOHLGEMUTH (Berl. klin. Wehschr. 47. 92. [1910]) eine Methode zur quantitativen Best. der Fäkalamylase angegeben. Sie besteht darin, daß man eine abgewogene Menge Faeces mit 1%ig. NaCl-Lsg. extrahiert, den Extrakt zentrifugiert und die amylytische Fähigkeit stufenweise abnehmender Volumina dieses Extrakts dadurch ermittelt, daß man sie bei 38° auf je 5 cem einer 1%ig. Lsg. von lösl. Stärke einwirken läßt, nach 24stdg. Einw. Jodlsg. zusetzt und auf colorimetrischem Wege bestimmt, in welchem Umfang Verdauung stattgehabt hat. — Eine Prüfung des Verf. hat ergeben, daß die Methode brauchbare Resultate liefert, wenn es sich um Stühle handelt, deren Rk. sich innerhalb der normalen Grenzen hält. Hat man es aber mit stark sauren Stühlen zu tun, so kommt man bei Anwendung der Methode zu falschen Ergebnissen; eine Tatsache, die auf der großen Empfindlichkeit der Amylase gegenüber SS. beruht. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle empfiehlt es sich, zur Exaktion der Faeces an Stelle der 1%ig. NaCl-Lsg. eine Lsg. von 0,1 Mol NaH_2PO_4 u. 0,2 Mol Na_2HPO_4 in 1 l einer 1%ig. NaCl-Lsg. zu verwenden. (Archives of Internal Medicine 8. 552—56. Okt. 1911. Urbana. Physiol. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) HENLE.

Paul Neukirch und Peter Rona, Experimentelle Beiträge zur Physiologie des Darmes I. Die Zellen der Darmmuskulatur (von Kaninchen) reagieren verschieden auf verschiedene Arten von Monosacchariden. Die d-Fruktose übt gar keinen Einfluß auf die Darmbewegung aus; von den Aldosen sind d-Glucose u. d-Mannose stark, die d-Galaktose so gut wie gar nicht wirksam. Traubenzucker u. Mannose nehmen während des Vers. ab, auch Galaktose (nicht jedoch Fruktose), obgleich

diese die Bewegung nicht unterhalten kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 555—68. 18/3. Berlin. Biochem. Lab. des städtischen Krankenhauses Am Urban.)
RONA.

Jules Amar, *Einfluß der Mahlzeitstunden auf den Energieverbrauch des Menschen*. Die Best. des Respirationsstoffwechsels nach Einnahme von Kohlenhydraten einerseits und von Eiweißsubstanzen andererseits zu verschiedenen Zeiten nach der Nahrungsaufnahme ergab folgende Resultate. Im Ruhezustand nimmt der Respirationsquotient $\frac{CO_2}{O_2}$ 30 Minuten nach Kohlenhydratzufuhr zu, infolge unmittelbarer Verwertung der O-reichen Nahrung und Minderverbrauch an O_2 . Bei Einnahme N-haltiger Nahrung steigert sich hingegen der O-Verbrauch. Bei Arbeitsleistung nimmt bei Kohlenhydratnahrung der Energieverbrauch für dieselbe Leistung im Laufe der Zeit nach und nach ab, bei N-haltiger Nahrung erfolgt eine Zunahme des Energieverbrauchs. Dabei erforderte die *Arbeitsleistung bei Eiweißnahrung* einen größeren Energieaufwand als die Erzeugung derselben *Arbeit bei Kohlenhydratzufuhr*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 528—31. [19/2.*])
GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Weitere Untersuchungen über die Bedeutung der Aufhebung der Blutgerinnungsfähigkeit für die Tätigkeit der Verdauungsdrüsen*. Reizung der Chorda tympani wie auch des N. sympathicus bewirkt Herabsetzung der Gerinnungsfähigkeit des Speicheldrüsenblutes. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe B. 745—49. Dezember 1911.)*
RONA.

Paul E. Howe, H. A. Mattill und P. P. Hawk, *Studien über Fasten. VI. Die Verteilung des Stickstoffs bei 117tägigem Fasten*. Die Arbeit enthält ausführlichere Angaben betreffend die Verteilung und das wechselseitige Verhältnis der verschiedenen N-Formen im Harn eines Hundes, welcher, nachdem er 8 Tage lang in normaler Weise ernährt und ins N-Gleichgewicht gebracht worden war, 117 Tage lang fastete (vgl. S. 428). Während der ersten 59 Tage der Hungerperiode erhielt der Hund lediglich 700 ccm W. täglich, während der folgenden 4 Tage erhielt er täglich 2100 ccm W., und während der letzten 54 Tage wurden ihm wieder täglich 700 ccm W. verabfolgt. Während der Versuchszeit wurde täglich der Gehalt des Harns an Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 , Kreatin, Kreatinin, Allantoin und Purin-N ermittelt; auch wurde der Gesamt-N-Gehalt der Faeces bestimmt. Das Verhältnis der verschiedenen N-Formen zueinander war ähnlich dem, wie es bei kürzer dauernden Hungerverss. beobachtet wurde. Eine Kreuzung der Kreatin- und Kreatininkurve fand nicht statt; es wurde stets mehr Kreatinin-N ausgeschieden als Kreatin-N. (Journ. of Biol. Chem. 11. 103—27. März. University of Illinois.)
HENLE.

P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil VI. *Die Tätigkeit des Pankreas unter dem Einfluß mäßigen und reichlichen Wassertrinkens während der Mahlzeiten*. (Teil V: Archives of Internal Medicine 7. 610; C. 1911. II. 884; Teil VII: Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1601; C. 1911. II. 1871; Teil VIII—X: S. 670; Teil XI: S. 428.) Zwei junge Leute wurden 22 Tage lang auf konstante Diät gesetzt, und zwar so, daß sie sich im N-Gleichgewicht befanden; während der ersten 6 Tage nahmen sie täglich 300 ccm, während der folgenden 10 Tage täglich 1500 ccm und während der letzten 6 Tage wieder täglich 300 ccm W. während der Mahlzeiten zu sich. Ein weiterer Vers. wurde in der Weise angestellt, daß während der zweiten Periode täglich 4000 ccm W. genossen wurden. Die der Versuchszeit entstammenden Faeces wurden nach jeder einzelnen Defäkation nach dem WOHLGEMUTHSchen Verf. auf ihren Gehalt an Amylase untersucht. Derselbe erwies sich während der Periode der erhöhten Wasseraufnahme stets als wesentlich

gesteigert im Vergleich mit dem Amylasegehalt der Faeces, welche der Vorperiode entstammten; auch während der Nachperiode war noch eine deutliche Erhöhung des Amylasegehalts der Faeces zu beobachten. Es gehen also unter dem Einfluß reichlichen Wassertrinkens größere Mengen Pankreasamylase in die Faeces als bei geringer Wasserzufuhr, woraus man schließen muß, daß die Tätigkeit des Pankreas durch Wassertrinken während der Mahlzeiten einen mächtigen Anreiz erfährt. (Archives of Internal Medicine 8. 382—94. Septbr. 1911. University of Illinois. Sep. v. Vf.)
HENLE.

Paul E. Howe und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken. XIII. (Studien über Fasten. VIII.) Die Wasserstoffionenkonzentration von Faeces.* Mit Hilfe der H-Elektrode wurde die H-Ionenkonzentration der Faeces von 3 jungen Leuten bestimmt, von denen einer mehrere Hungertage durchmachte, wogegen die beiden anderen bei sonst gleichmäßiger Diät zeitweilig mäßige oder reichliche Mengen Wassers zu sich nahmen. Die Rk. der Faeces war durchweg alkalisch; die H-Ionenkonzentration schwankte zwischen $0,15 \cdot 10^{-8}$ u. $9,8 \cdot 10^{-8}$. Eine wesentliche Beeinflussung der H-Ionenkonzentration der Faeces durch Fasten oder Wassertrinken wurde nicht beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 11. 129—40. März. University of Illinois.)
HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Proteinstoffwechsel unter Berücksichtigung der Blut- und Gewebeanalyse. II. Mitteilung. Der Ursprung und die Bedeutung des Ammoniaks im Pfortaderblut.* (Forts. von S. 1041.) Katzen, welche teils in normaler Weise gefüttert waren, teils selbstverdautes Pankreas, Glykokoll oder Asparagin erhalten hatten, wurde Blut aus der Vena portae, den Venae mesentericae, der Vena lienalis, der Vena pancreaticoduodenalis und aus der Carotis entnommen, u. es wurde der NH_3 -Gehalt dieser Blutproben bestimmt. Auch wurde der NH_3 -Gehalt von Darminhalt aus verschiedenen Abschnitten des Colons ermittelt. Die Verss. lehren, daß das in der Pfortader enthaltene NH_3 in der Hauptsache dem Dickdarm entstammt. (Journ. of Biol. Chem. 11. 161—67. März. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)
HENLE.

G. Buglia, *Untersuchungen über die biologische Bedeutung und den Metabolismus der Eiweißstoffe. X. Gesamtstickstoff und Aminosäurestickstoff im Harn der per os mit Fleisch oder auf intravenösem Wege mit den Verdauungsprodukten des Fleisches ernährten Tiere.* (Vgl. S. 736.) Die Stoffwechselferss. des Vf. sprechen für die Fähigkeit der direkt ins Blut gelangten Aminosäuren, die Eiweißmoleküle der Gewebe wieder aufbauen zu können. Auf Grund dieses Befundes muß man annehmen, daß die Aminosäuren als solche resorbiert werden, und nicht erst in der Darmwand zu Eiweiß regeneriert werden. Die direkt ins Blut eingeführten Aminosäuren werden rasch verbrannt und nur ein verhältnismäßig kleiner Teil davon entgeht der Oxydation und wird durch die Nieren ausgeschieden, wohl deshalb, weil die Konzentration der Aminosäuren im Blute plötzlich einen sehr hohen Grad erreicht, so daß es dem Organismus an der genügenden Zeit fehlt, sie vollständig zu zerlegen, zu oxydieren. Die Verss. zeigen auch, daß die Aminosäuren in einer für den N-Bedarf des Tieres sicher genügenden Menge in die Venen injiziert werden können, ohne daß schwere Veränderungen in der Funktion des Darmrohrs und der Nieren eintreten. (Ztschr. f. Biologie 58. 162—84. 23/3. [24/1.] Neapel. Physiol. Inst. der Univ.)
RONA.

Ludwig Pincussohn, *Untersuchungen über die Entstehung des Ödems.* Von M. H. FISCHER war das Ödem auf die Wrkg. von SS. auf kolloidale Substanzen

zurückgeführt worden. Die dabei als Prototyp herbeigezogenen *Quellungserscheinungen der Gelatine unter dem Einfluß von verd. SS.* werden vom Vf. noch einmal studiert u. mit andern durch die Wrkg. der SS. gleichzeitig abgeänderten Eigenschaften — Diffusionsvermögen, Oberflächenspannung — in Zusammenhang gebracht. Die Quellung der Gelatinewürfel durch die untersuchten $\frac{1}{10}$ -norm. SS. wurde in folgender Reihe beeinflußt: Chloressigsäure > Phosphorsäure > Oxalsäure > Milchsäure > Salzsäure > Trichloressigsäure > Ameisensäure > Salpetersäure > Mandelsäure > Weinsäure > Äpfelsäure > Jodwasserstoffsäure > Citronensäure > Schwefelsäure > Essigsäure > Isovaleriansäure > Bernsteinsäure. Die Reihenfolge der Absorption ist ähnlich, die der Diffusion etwas verschieden. Die Beeinflussung der *Oberflächenspannung der Gelatine* durch die verschiedenen SS. (vgl. Original) wurde stalagmometrisch verfolgt. Galle, welche die Oberflächenspannung vermindert, erniedrigt auch das Quellungsvermögen.

Das *Quellungsvermögen verschiedener Gewebe* wird von SS. verschieden beeinflußt. Gelatine, Muskel und Knorpel zeigen in verd. SS. ein größeres Quellungsvermögen als in destilliertem W. Bei Leber, Milz, Niere, Lunge ist das Verhältnis umgekehrt. Zwischen den einzelnen Organen bestehen graduelle Unterschiede. Nierenrinde quillt stärker in SS. u. W. als Nierenmark. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 308—16. 24/2. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Böeseken und H. Waterman, *Über die Wirkung einiger Benzolderivate auf die Entwicklung von Penicillium glaucum.* Es wurde die Einw. von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, o-, m- u. p-Oxybenzoesäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- u. 3,4-Dioxybenzoesäure, Anissäure, Guajakolcarbonsäure, 2,3,4-, 2,4,6- u. 3,4,5-Trioxybenzoesäure, Benzoesäure, o-, m- u. p-Toluylsäure und von Chinasäure auf die Entw. von Kulturen von Penicillium glaucum untersucht; für die meisten der genannten Benzolderivate wurde ferner der Verteilungsfaktor zwischen Olivenöl und H₂O ermittelt. In allen Fällen ergab sich ein deutlicher Parallelismus zwischen wachstumshemmender Wrkg. und Größe des Verteilungsfaktors; die hemmende Wrkg. nahm zu in dem Maße, wie die Löslichkeit in Öl größer wurde als die in H₂O. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 552—67. 8/12. [25/11.*] 1911. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hoorsch.) HENLE.

Dionys Fuchs und Nikolaus Róth, *Untersuchungen über die Wirkung des Adrenalins auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Subcutane Injektion von 1—2,5 mg Adrenalin bewirkte an Versuchspersonen mit normalen und mit kranken Nebennieren (Morbus Addisoni) eine Erhöhung des respiratorischen Quotienten. Atemzahl, Minutenatemvolumen, O-Aufnahme und CO₂-Abgabe pro Minute nahmen zu. Diese Veränderungen des respiratorischen Stoffwechsels basieren im wesentlichen auf einer erhöhten *Zuckerverbrennung unter der Wrkg. des Adrenalins.* (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 187—90. 24/2. Budapest. III. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

W. Skórczewski und P. Wasserberg, *Besteht ein Zusammenhang zwischen der Reizung des Nervus vagus und des Nervus sympathicus einerseits und der unter der Wirkung spezifischer Gifte veränderten Zusammensetzung des Blutes andererseits?* Vf. studierten das Blutbild bei Menschen u. Tieren (Meerschweinchen) deren Sympathicus bzw. Vagus durch Wechselstromreizung u. durch Adrenalin, Pilocarpin, Atropin, als den für die betreffenden Nerven typischen Erregungsmitteln, in den Reizzustand versetzt worden war. Sie gelangten zu folgenden Feststellungen: *Adrenalin* erzeugt im Blute eine Neutrophilie bzw. eine neutrophile Leukocytose, die schon nach 24 Stdn. verschwindet. *Pilocarpin* bewirkt nach 20 Min. eine Lym-

phocytose, die nach 3 Stdn. in eine neutrophile Leukocytose übergeht. *Atropin* bewirkt wie Adrenalin eine neutrophile Leukocytose. Die Zahl der eosinophilen Leukocyten war in allen Verss. herabgesetzt, besonders nach Adrenalininjektion. Die elektrische Reizung der freigelegten Nervenstämmen hatte keinen Einfluß auf das Blutbild. Vff. nehmen an, daß die Wrkg. der Gifte direkt an den Bildungsstätten der vermehrten Elemente erfolgt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 330 bis 338. 24/2. Krakau. Med. Klinik der Jagellonischen Univ.) GUGGENHEIM.

J. König, A. Thienemann und R. Limprich, *Der Einfluß des Futterfettes auf das Körperfett der Karpfen*. Die Frage nach der Einw. des in den Futtermitteln enthaltenen Fettes auf das Körperfett der Haustiere (Warmblüter) ist vielfach geprüft worden, mit dem Ergebnis, daß die Körperfette nach ihren allgemeinen u. besonderen, chemischen u. physikalischen Eigenschaften dem Futterfett allmählich ähnlich werden, daß aber nicht die Glyceride, sondern nur die Fettsäuren in das Körperfett überzugehen scheinen. Bei den Fischen (Kaltblütern) hat diese Frage bis jetzt nur eine beschränkte Bearbeitung gefunden. Die Verss. der Vff. sollen zu weiterer Aufklärung dienen. Die zu den Verss. dienenden Karpfen waren in verschiedene Teiche eingesetzt worden, die Pflanzenwuchs kaum aufwiesen und Naturnahrung so gut wie gar nicht darboten. Für jeden dieser Teiche war ein besonderes Futter vorgesehen; als solches dienten: Lupinenschrot (entbittert), Maisschrot, Sesammehl, Erdnußmehl, Gerstenschrot und Fleischfuttermehl, Gerste und Seefisch. In einen besonderen Teich mit reichem Pflanzenwuchs und reicher Naturnahrung waren Vergleichskarpfen eingesetzt worden, die nicht gefüttert wurden. Wegen der Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Zusammengefaßt hat sich bei den Verss. ergeben: 1. Bei fettreicher Fütterung wird auch bei Karpfen ein starker Fettansatz erzielt, der aber wenig vorteilhaft ist, da insbesondere das reichlich angesetzte Eingeweidefett für Genußzwecke nicht verwendet wird. — 2. Die Körperfette werden von den Futterfetten stark beeinflußt, und zwar um so mehr, je mehr von letzteren aufgenommen wird. — 3. Phytosterin konnte, ebensowenig wie bisher bei Warmblütern, auch in den Körperfetten der Karpfen nicht nachgewiesen werden. — 4. Die Aufspeicherung der aus den Spaltungsprod. der Futterfette gebildeten Fette im Tierkörper beeinflußt den Geschmack der Karpfen derart, daß sie für Genußzwecke unverwendbar werden können (Fütterung mit Sesammehl u. Erdnußmehl). Gewisse Stoffe, die den Geschmack bedingen, scheinen aus dem Futterfett in das Körperfett überzugehen.

Die Unters. des frischen Fleisches einiger Arten von *Felchen* (*Coregonus*) ergab (%):

	W.	N-Substanz	Fett	Asche
Sandfelchen (<i>C. fera</i>)	78,01	18,33	2,65	1,01
Blaufelchen (<i>C. wartmanni</i>)	77,01	19,39	2,50	1,10
Gangfisch (<i>C. macrophthalmus</i>)	76,56	18,27	4,12	1,05
Felchen aus dem Laacher See (<i>C. fera</i> var. <i>Sancti Benedicti</i>)	79,34	16,09	3,54	1,03.

Fett von Blaufelchen u. Felchen aus dem Laacher See, durch Extraktion mit Ä. aus dem getrockneten Fleisch gewonnen, ergab Jodzahlen von: Blaufelchen 143,70, Felchen 125,00. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 177—97. 1/3. [24/1.] Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Otto Warburg und Rudolf Wiesel, *Über die Wirkung von Substanzen homologer Reihen auf Lebensvorgänge*. Die Beeinflussung der Oxydationsprozesse (vgl.

WARBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 479; C. 1911. I. 1866) durch Substanzen homologer Reihen dehnten Vff. auf möglichst verschiedene Zellarten aus, nämlich Bakterien, Hefen, Spermatozoen von Fischen, Thymosymphocyten, Leberzellen. Die gefundenen Hemmungen der Urethanreihe, die teils zahlenmäßig mit den für rote Blutzellen gefundenen übereinstimmen, waren, mit Ausnahme der Diäthylharnstoffhemmung, vollständig reversibel. Bei Prüfung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Phenylurethan bezüglich ihrer hemmenden Wrkg. auf die Vermehrung von Hefezellen bei Abschluß von Sauerstoff, ergab sich eine Zunahme der Wirksamkeit beim Aufsteigen in der homologen Reihe. — Ferner zeigte der Vers., daß höhere Glieder der homologen Reihe von Urethanen, Nitrilen, Alkoholen, Ketonen stärker hemmend auf die Preßsaftgärung wirken als niedere. Auch wächst die Fähigkeit, im Preßsaft Niederschläge hervorzurufen, in ganz ausgesprochener Weise beim Aufsteigen in der Reihe, und zwar sind die Unterschiede in der „fallenden Kraft“ der verschiedenen Substanzen von der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede in der Wrkg. auf lebende Zellen. Beeinflussungen biochemischer Rkk. in einer strukturlosen Fl. können demnach von der gleichen Regel beherrscht werden wie in der lebenden Zelle. Eine Beteiligung von Lipoidstoffen zur Entstehung der Hemmungen ist nicht nötig, da die Gärwrkg. von Acetondauerhefe nach der gleichen Regel gehemmt wird. Zum Schluß untersuchten Verff. die Verteilung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, ferner Methylurethan, Diäthylharnstoff, Butylurethan, Phenylurethan, Methylphenylketon, Aceton, Thymol, Formaldehyd und Blausäure an roten lebenden Vogelblutzellen in einer 0,9%igen NaCl-Lsg. suspendiert. Nimmt man die Reihe: Methylalkohol—Butylalkohol—Amylalkohol—Methylphenylketon—Phenylurethan—Thymol, die mit dem am schwächsten wirkenden Körper anfängt und mit dem am stärksten wirksamen endigt, so ergibt sich, daß, je stärker ein Glied in der Reihe wirkt, um so mehr davon im Gleichgewicht in der Zelle gefunden wird. Formaldehyd und Blausäure häufen sich stark in der Zelle an. Eine Anhäufung von Aceton und A. konnte nicht beobachtet werden. — Die Natur der von den Substanzen der untersuchten homologen Reihen bewirkten physikalischen Zustandsänderungen läßt sich zunächst nicht näher präzisieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 465—88. 13. Heidelberg. Mediz. Klinik.)

RONA.

Fr. Franz, *Beitrag zur Frage der Giftigkeit der Rhodanalkalisalze*. Die Vers. wurden mit Kalium-, Natrium- u. Ammoniumrhodanid an Kaninchen, Meerschweinchen, Hunden u. Katzen angestellt. Die Rhodanalkalisalze haben auf diese Tiere weder eine auf Abspaltung von Blausäure, noch auf das Rhodanion zu beziehende Wrkg. ausgeübt. Die zur Beobachtung gelangten Erscheinungen lassen sich auf Salzwrg. zurückführen. Die Rhodanide können daher nicht als Gifte im eigentlichen Sinne bezeichnet werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 435—49. März.)

PROSKAUER.

P. Albitzky, *Über die Rückwirkung, resp. „Nachwirkung“ der CO₂ und über die biologische Bedeutung der im Körper gewöhnlich vorhandenen Kohlensäure*. Die Unterss. des Vf. zeigen, daß außer der direkten Wrkg. des CO₂ im Organismus noch eine Rückwrkg. resp. Nachwrkg. derselben zu beobachten ist, die sich hauptsächlich in Form von Krämpfen äußert. Bezügl. der Ansichten des Vf. über die Entstehung dieser Rückwrkg. vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Phys. 145. 1 bis 120. 28/3. St. Petersburg. Lab. f. exper. Pathol. der Kais. Militär-Mediz. Akad.)

RONA.

Bruno Oskar Pribram, *Die Verwertung der β -Oxybuttersäure und die Bedeutung der Acetessigsäure in der normalen und diabetischen Leber*. 1. Mitteilung. Die Lebern frischgetöteter Hunde wurden mit arterialisiertem, mit β -Oxybuttersäure

versetztem Blute durchströmt u. in der Perfusionsflüssigkeit die β -Oxybuttersäure sowie die daraus gebildete Acetessigsäure bestimmt. Es ergab sich in konstantem Verhältnis eine Zunahme der Acetessigsäure und eine Abnahme der β -Oxybuttersäure. Die Zerstörung der β -Oxybuttersäure ist aber unverhältnismäßig größer als die Acetessigsäurebildung. Letztere entspricht wahrscheinlich nur einer Nebenreaktion der β -Oxybuttersäure-Umwandlung in der Leber. Die Hauptreaktion führt wahrscheinlich zu synthetischen Prozessen und zur B. leicht angreifbarer *Fettsäure-Zucker-Verb.* Bei der phlorrhizindiabetischen Hundeleber ist die Abnahme der β -Oxybuttersäure viel geringer und zwar ist sowohl die oxydative Nebenreaktion als auch der supponierte synthetische Prozeß gehemmt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 284—92. 24/2. Berlin. II. Med. Klinik der Charité.)

GUGGENHEIM.

Kurt Henius, *Über die Verwertung von Carbonyldiharnstoff im Organismus des Menschen.* Verfütterung von 8 g Carbonyldiharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ergaben in einem Selbstvers. bei purinarmer konstanter Kost, daß die von SCHITTENHELM und WIENER (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 100) als Oxydationsprod. der Harnsäure nachgewiesene Verb. im menschlichen Organismus zu Harnstoff, NH_3 u. CO_2 verbrannt wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 293—95. 24/5. Berlin. II. Med. Klinik der Charité.)

GUGGENHEIM.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

P. Armand-Delille, A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, *Kulturen des Kochschen Bacillus auf chemisch definiertem Nährboden.* Der für Tuberkelkulturen in üblicher Weise verwendete Nährboden benutzt als N-Quelle in der Regel Ochsenfleischbouillon mit einem Zusatz von 10‰ Pepton. Eine üppige Kultur läßt sich auch bei alleiniger Verwendung von Pepton aus Muskeleiweiß erhalten, Pepton Chapoteaut gibt ein mäßiges, Pepton Witte und Seidenpepton nur ein sehr spärliches Wachstum. Auch Bouillon allein gibt nur eine schwache Entwicklung, sie wird aber reichlich, wenn man ein Pepton (Witte, Chapoteaut oder Seidenpepton) zufügt. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß zur Entwicklung des Tuberkelbazillus zweierlei N-Quellen nötig sind, der N der Extraktivstoffe (Bouillon) u. der N der Aminosäuren (Peptone). Von letzteren sind namentlich Glykokoll u. Asparaginsäure befähigt, das Pepton zu ersetzen, Tyrosin und Phenylalanin jedoch gar nicht. Von den Extraktivstoffen sind die Diaminosäuren (Arginin, Histidin) wichtig, ebenso Kreatin, Kreatinin, Carnin, Carnosin, Sarkosin, Guanidin, Methylguanidin etc. Ohne Bedeutung sind die Purinbasen. Inosit und Glucose haben einen deutlich günstigen Einfluß. Die Zus. eines auf Grund dieser Befunde *chemisch-definierten Nährbodens für Tuberkelbazillen* wird folgendermaßen angegeben: 250 g W., 1,25 g NaCl, 0,6 g Mg-Citrat, 1,25 g KH_2PO_4 , 0,5 g Glykokoll, 0,5 g Asparaginsäure, 0,1 g Carnosin, 0,1 g Kreatin, 0,1 g Sarkosin, 0,5 g Glucose, 0,1 g Inosit, 10 g Glycerin, 1 ccm $\frac{1}{100}$ n-NaOH. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 537—39. [19/2.*].)

GUGGENHEIM.

Bürgers, Schermann und F. Schreiber, *Über Auflösungserscheinungen von Bakterien.* 1. Mitteilung. (Vgl. auch KRUSE, Münch. med. Wehscr. 57. 685; C. 1910. I. 1444.) In vorliegender Abhandlung werden die Auflösungserscheinungen beschrieben, die sich bemerkbar machen, wenn Bakterien (oder Pilze) der Selbstverdauung, der Einw. von Trypsin, Magensaft, Alkalien und SS. unterworfen werden. Hält man lebende Bakterien mit Zusatz von Chlf. bei 37°, so treten bei allen Bakterien, ausgenommen den grampositiven Staphylo- und Streptokokken, Magatherium, sowie Schimmelpilze und Hefe, mehr oder weniger starke Verände-

rungen ein, die Vf. als *Selbstverdauung* auffassen. Diese tritt bei den Bakterien, welche schon auf künstlichen Nährböden sehr empfindlich sind, besonders stark auf. Das Einfrieren und Auftauen schädigt die Bakterien nicht merkbar. Durch Hitze abgetötete Bakterien erliegen der Aufslg. gewöhnlich nicht. Ohne Chlf. tritt eine Aufslg. wohl nur bei denjenigen Bakterien ein, welche in NaCl-Lsg. Schaden erleiden (Pneumo-, Meningokokken, Influenza-, Milzbrandbacillen). Man kann diese Auflösungserscheinungen auf Selbstverdaunungen — autolytische — Enzyme zurückführen, die schon in den lebenden Bakterien enthalten sind, aber erst zur Wrkg. gelangen, wenn die Bakterien in ihrer Lebenstätigkeit gehemmt werden. — Die grampositiven Bakterien unterliegen auch nicht der *Trypsinverdauung*, während sämtliche gramnegativen Bakterien mehr oder weniger aufgelöst werden. Ausnahmen kommen auch hier vor, so bei Pneumokokken, Milzbrand, Aktinomykose, erklären sich aber wohl wieder daraus, daß sie durch die Tätigkeit ihrer Selbstverdaunungsenzyme aufgelöst werden. Die Trypsinverdauung der auf 60° erhitzten, gramnegativen Bakterien ist öfter schwächer, als die der durch Chlf. oder bei 100° abgetöteten, sie bleibt auch öfter aus. Als erste Zeichen der Verdauung macht sich eine schlechte Färbbarkeit der Bakterien, namentlich bei Methylenblaufärbung, bemerkbar. — Lebende Bakterien werden gar nicht oder nur sehr mäßig von *Pepsinsalzsäure* angegriffen, und zwar sind es mit Ausnahme des Pneumococcus nur die empfindlichsten der gramnegativen Gruppe. Auch hier deckt sich der makroskopische mit dem mkr. Befund, der je nach dem Grade der Aufhellung in blasser, schlecht färbbarer Form, dann in Schatten und schließlich in kümmerlichen, unbestimmbaren Resten besteht.

Salzsäure verhält sich wie folgt. Durch 1%ige HCl läßt sich bei allen Bakterien mkr. keine Auflösung nachweisen, wohl eine schwache bei *Penicillium glaucum* und Aktinomykose. Bei vielen Bakterien findet sich blasse Färbung. In 10%iger HCl sieht man makroskopisch deutliche Aufhellung bei einigen Mikroben. Die mkr. Unters. zeigte bei Milzbrand Bilder von Zerfall, am stärksten bei gekochten. Selbst in 25%iger HCl war die Aufslg. der Bakterien nur gering; bei der Färbung nehmen alle Bakterien die Farbe nur schlecht an. Säurefeste Bacillen werden makroskopisch in 25%iger HCl nicht verändert; nur die Papageibacillen zeigten mkr. eine etwas blässere Färbung (nach ZIEHL). — Die Aufslg. in 10%iger *Kalilauge* findet in allen Bakterien mehr oder weniger restlos statt; die Aufschwemmungen der schleimbildenden Bakterien nehmen dabei oft eine glasige Beschaffenheit an. Aktinomykose löst sich selbst in 10%iger Kalilauge nicht auf. Die Aufslg. in 1%iger KHO läßt wieder einen markanten Unterschied zwischen grampositiven und -negativen erkennen, indem erstere gar nicht oder nur in sehr geringem Maße angegriffen, während die gramnegativen unerhitzten sämtlich stark gelöst werden. Damit tritt die Wrkg. der Kalilauge in Parallele zu der Trypsinverdauung. Die Aufslg. der auf 60° erhitzten Bakterien durch KOH ist oft schwächer, als die der unerhitzten, und immer ist am schwächsten die Aufslg. der auf 100° erhitzten Mikroben. Die Aufslg. in Antiformin entspricht im wesentlichen derjenigen in Kalilauge. Die säurefesten Bakterien werden aber durch 25- u. 10%ige Kalilauge nur aufgehellt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70. 119—34. Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Angelo Lurà, *Ein Beitrag zum Mechanismus der Anaphylatoxinbildung aus Bakterien*. Vf. zeigt, daß die Anaphylatoxinbildung aus Bakterien nicht durch das Pepton des Nährbodens bedingt sein kann. Im Gegensatz zu BESREDKA und STRÖBEL gelang dem Vf. die Anaphylatoxinabspaltung auch aus Kulturen, die auf peptonfreiem Nährboden gewachsen waren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 701—6. 27/3. [9/1.] Pavia. Medizin. Klinik.) PROSKAUER.

Schoenburg, *Züchtung von Tuberkelbacillen aus Sputum mit Hilfe der Uhlenhuth'schen Antiforminmethode unter Verwendung von Eiernährböden.* Zur Isolierung der Tuberkelbacillen verwendet man 20–30 ccm Sputum, füllt den Meßzylinder mit dem Sputum auf 85 ccm mit destilliertem W. auf und setzt 15 ccm reines Antiformin hinzu, so daß stets eine 15%ige Mischung entsteht. Nach dem Zentrifugieren wird der Bodensatz auf Nährböden zerrieben. Die Eiernährböden eignen sich zur Züchtung und Kultivierung der Tuberkelbacillen. Der von LUBENAU angegebene Eigelb-Glycerinbouillon-Nährboden ist dem DORSET'Schen Eigelb-Eiweißdest. W.-Nährboden vorzuziehen. Vor dem erstarrten Glycerinserum hat der LUBENAU'Sche und zum Teil auch der DORSET'Sche Nährboden manche Vorzüge. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38, 485–96. März.) PROSKAUER.

Winter, *Vergleichende Untersuchungen über die chemischen und biologischen Eigenschaften von Ruhrbacillen.* Die chemischen und biologischen Eigenschaften der 35 zur Unters. gelangten Ruhrstämmen erwiesen sich als konstant. Ältere Ruhrkulturen bilden mit Vorliebe Sekundärkolonien, deren Individuen große Lebensfähigkeit besitzen. Nicht nur die Pseudodysenteriestämme, einschließlich der Flexnerstämmen, sondern auch die KRUSE'Schen echten Dysenteriestämme zersetzen in erheblichem Grade Maltose, in geringerem auch Milchzucker. Als Spaltungsprodd. werden daraus u. a. erzeugt: CO₂, A., Fettsäuren, besonders Buttersäure. Farbumschläge sind für die Beurteilung der Zersetzungs Vorgänge im Nährboden nur mit äußerster Vorsicht zu verwenden. — Die Ruhrbacillen rufen auf Nährböden einen eigenartigen, spermaähnlichen Geruch hervor, wie ihn z. B. die Blüten der Robkastanie verbreiten; im Destillat der Ruhrkulturflüssigkeit mit Kalk findet man Trimethylamin. — Die Konstanz der Eigenschaften der Ruhrbacillen erstreckt sich auch auf den Rezeptorenapp. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70, 273–305. Rostock. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Richard Puppel, *Über Streptokokken in der Milch und im Säuglingsstuhl.* Die in jeder Milch enthaltenen Streptokokken sind weder im Tierverss., noch im Freßvers. mit Leukoeyten virulent und zeigen keine Hämolyse im Menschenblut, wie die meisten pyogenen Streptokokken des Menschen. Dasselbe gilt im großen ganzen für die Streptokokken der chronischen Rindermastitis. Streptokokken sind regelmäßige Bewohner des menschlichen und tierischen Darmes und verhalten sich in allen Beziehungen sehr ähnlich wie die gewöhnlichen Milchstreptokokken, gleichviel ob sie vom gesunden oder darmkranken Kinde stammen. Die Annahme, daß diese Streptokokken aus der Kuhmilch, insbesondere aus Mastitismilch herrühren, ist durch nichts bewiesen. Eine pathogene Rolle der gewöhnlichen Milchstreptokokken ist nicht anzunehmen, aber auch die Bedeutung der eigentlichen Mastitisstreptokokken für die Entstehung der Darmkrankheiten ist sicherlich stark überschätzt worden. Trotzdem hat die Bekämpfung der Mastitis unter dem Rindvieh aus allgemein hygienischen und wirtschaftlichen Gründen zu erfolgen. Mastitismilch ist eben eine verdorbene Milch und als solche vom Genusse auszuschließen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70, 449–96. Königsberg i. Pr. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred Beyer, *In welcher Konzentration tötet wässriger Alkohol allein oder in Verbindung mit anderen desinfizierenden Mitteln Entzündungs- und Eiterungserreger am schnellsten ab.* Der 70 Gew.-%ige A. übertrifft alle anderen Alkoholkonzentrationen.

trationen bei weitem an bakterizider Kraft, er wirkt beinahe 30 mal stärker als der 60%ig. und über 40 mal stärker als der 80%ige A. Alkoholkonzentrationen unter 60% und über 80% sind für praktische Desinfektion wertlos. Absol. A. hat bei Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit konservierende Wrkg. auf Bakterien. Gemische von A. mit Chlf., Ä., Bzl., Aceton, Glycerin, CS₂, PAe. übertreffen den wss. A. nicht an bakterizider Kraft. *Eau de Cologne* wirkt stärker bakterizid als die entsprechende Alkoholkonzentration, und zwar scheint die bakterizide Wrkg. desselben mit dem Alter zuzunehmen. Die meisten *ätherischen Öle* scheinen rein und in A. gel. für praktische Desinfektion nicht verwertbar zu sein. Die Wrkg. der *Carbolsäure*, des *Lysols*, der *Kresolseife* und des *Kresols* wird durch Lsg. in A. nicht wesentlich verstärkt. *Jodalkohol* übertrifft alle anderen Desinfektionsmittel an bakterizider Kraft und tötet selbst Milzbrandsporen innerhalb 1 Min. Schwache Jodlsgg. erweisen sich schon bei 0,25% Jodgehalt bei Staphylokokkendesinfektion als absolut sicher. Decolorierte, d. h. durch Kohle filtrierte Jodtinktur ist der nicht entfärbten unterlegen, wirkt auch noch sehr stark bakterizid. *Jothion* (Jodwasserstoffsäureester-Dijodhydroxypropan) behält seine Wrkg. in wss. oder eiweißhaltigen Lösungsmitteln, stellt jedoch in alkoh. Lsg. bedeutend hinter den reinen Jodlsgg. zurück.

Die Unterss. mit *Chlor-m-kresol* ergaben eine sehr gute Wirksamkeit des Präparates; die Wrkg. des A. wird selbst durch geringen Zusatz desselben ganz erheblich verstärkt. Milzbrandsporen werden durch Verdünnungen bis zu 5% in $\frac{1}{4}$ Stde. nicht abgetötet. Unverdünntes *Eusapyl* (gleiche Teile Chlor-m-kresol und rizinolsaures Kalium in wss. Lsg.) vernichtete Milzbrandsporen in 5 Min. Das unverd. Präparat verursachte nach jedem Gebrauch Gefühl von Pelzigsein u Kribbeln in den Händen. In alkoh. Lsg. greift es die Haut nicht merklich an. 5 Minuten langes Waschen mit Chlor-m-kresol ($\frac{1}{2}$ % in 70%ig. A.) hat in 6 Fällen Keimfreiheit der Hände bewirkt; alkoh. Lsg. desselben hat außer der Jodtinktur die beste bakterizide Wrkg. gezeigt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70. 225—72. Kiel. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Fr. Croner und C. Naumann, *Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionswirkung von Sublimat und Sublamin*. Die durch die Wrkg. des Sublimats in ihren Lebensäußerungen geschädigten Bakterien lassen sich durch geeignete Neutralisationsmaßnahmen wieder in den virulenten Zustand zurückführen. Es gelang, nach einer 28-tägigen Einw. einer 0,13%ig. HgCl₂-Lsg. auf Milzbrandsporen diese wieder tierpathogen zu machen. Auch Staphylokokken lassen sich nach mehrtägiger Einw. gleichstarker HgCl₂-Lsg. weiterzüchten. Die Wrkg. des HgCl₂ sinkt durch steigende Mengen zugesetzten Kochsalzes. Auf gleiche Mengen Hg bezogen, ist die Wrkg. des Sublamins (Quecksilberäthylidensulfats) schwächer als die des Sublimates; sie ist jedoch dann mindestens ebenso stark, wenn man letzterem so große Mengen NaCl zufügt, wie dies in den ANGERERSCHEN Pastillen der Fall ist. (Dtsch. med. Wochenschr. 37. Nr. 39. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. Chem. Abtlg. Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

F. Bordas, *Die Verwendung von Cellophan zum Einwickeln der Nahrungsmittel*. Das nach dem BRANDENBURGERSCHEN Verf. hergestellte, ungefärbte Cellophan (Emerosin und Cellafin) ist ohne weiteres für den genannten Zweck verwendbar. Die gelbgefärbten Sorten (Saphyrin und Libellula) färben indessen unter gewissen Bedingungen ab. (Ann. des Falsifications 5. 93—95. Febr.)

DÜSTERBEHN.

R. Burri und J. Kürsteiner, *Zur Klärung der Anschauungen über die reduzierenden Eigenschaften der Kuhmilch*. (Vgl. BURRI u. SCHMID, Biochem. Ztschr. 36.

376; C. 1911. II. 1886.) Da die in roher Milch auftretenden Reduktionskräfte bereits für die praktische Milchprüfung herangezogen werden, aber über die Grundlagen der betreffenden Rkk. noch nicht die nötige Übereinstimmung der Anschauungen herrscht, haben Vff. an Hand besonderer Verss. Ermittlungen über die bei der Entfärbung einer mit Methylenblau gefärbten Milch beteiligten Faktoren angestellt. Neben dieser M-Reaktion wurde auch die FM-Reaktion berücksichtigt (vgl. SCHARDINGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96). Die Entfärbung kann durch reduzierende Wrkg. von Bakterien, durch die Tätigkeit von Milchezymen und durch sonstige der Milch eigene Stoffe, die nicht zu den Enzymen gezählt werden können, bewirkt werden.

A. Enthält die normale frische Milch neben den Bakterien Bestandteile, welche auf Methylenblau reduzierend wirken? Da das aus Methylenblau entstehende Reduktionsprod. durch den O der Luft leicht wieder den Farbstoff gibt, ist es bei Verss. zur Prüfung obiger Frage unerlässlich, den molekularen O möglichst auszuschließen. Als zuverlässig hierfür ist allein der Anaerobenverschluß nach WRIGHT-BURRI (vgl. KÜRSTEINER, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 202; C. 1907. II. 1706) anzusehen. Nach SMIDT (Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1906. II. 1655) und SELIGMANN (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 52. 161; C. 1906. I. 772) beruht die Entfärbung bei der M-Rk., nach letzterem auch bei der FM-Rk. auf Wrkg. von Bakterien. Nach TROMMSDORFF (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 49. 291; C. 1909. I. 1030) gab aseptisch gewonnene, keimfreie Milch die M-Rk. nicht, wohl aber die FM-Rk.; ebenso konnte RULLMANN (Arch. f. Hyg. 73. 81; C. 1910. II. 1397) an völlig sterilen Milchproben das Eintreten der M-Rk. nicht beobachten. Durch eigene Verss. an mit Formaldehyd, NaF oder Phenol versetzter Milch konnten Vff. in Übereinstimmung mit TROMMSDORFF (l. c.) und RULLMANN (l. c.) feststellen, daß in der normalen, rohen Milch neben den Bakterien andere selbständige Reduktionsfaktoren in wesentlichem Grade nicht im Spiele sind; somit wird das V. einer der Milch eigenen Reduktase und sonstiger nicht zu den Enzymen zu rechnender Milchbestandteile in Abrede gestellt. Allerdings enthält jede normale Milch neben Bakterien noch zellige Elemente (Drüsenzellen, Leukoeyten), die als lebend aufzufassen sind und wie jedes lebende Plasma reduzierend wirken. Die Wrkg. dieser Elemente ist aber für die praktische Milchbeurteilung entschieden ohne Bedeutung.

B. Entstehen beim Erhitzen der Milch wesentliche Mengen reduzierender Stoffe? Wegen der Einzelheiten der hierzu angestellten Verss. und der daran geknüpften Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. Es konnte festgestellt werden, daß einer Zunahme der Dauer des Erhitzens (Kochens) von Milch, die nach dem Abkühlen mit Methylenblau gefärbt wurde, eine Abnahme der Entfärbungszeiten entsprach. Das bloße Aufkochen scheint noch nicht die B. wesentlicher Mengen reduzierender Stoffe zu bedingen, diese scheinen erst bei länger dauernder Erhitzung der Milch wenigstens auf Siedetemp. reichlich aufzutreten. (RULLMANN, Biochem. Ztschr. 32. 466; C. 1911. II. 571.)

C. Ist bei der sog. Schardingerreaktion die Annahme einer die Reduktionswirkung des Formaldehyds auslösenden, mit den Milchbakterien in keinem Zusammenhang stehenden, enzymartigen Substanz gerechtfertigt? Nach SMIDT (l. c.) u. JENSEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 211; C. 1907. II. 167) beruht das Eintreten der FM-Rk. auf der Ggw. eines auf Formalin katalytisch wirkenden Fermentes und nach BRAND (Müch. Med. Wehschr. 54. 821; C. 1907. II. 85) liegt das Wirkungsoptimum dieses Fermentes bei frischer Milch bei 70°. Nach diesen Arbeiten, sowie nach denen von TROMMSDORFF (l. c.) und RULLMANN (l. c.) und von BREDIG und SOMMER

(Ztschr. f. physik. Ch. 70. 34; C. 1910. I. 1103) ist im Gegensatz zu SELIGMANN (l. c.) nicht mehr daran zu zweifeln, daß die FM-Rk. der frischen Milch eine typische Enzymreaktion ist. Die Verss. KOOPERS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 564; C. 1911. I. 33) sprechen eher für als gegen die Ggw. eines Enzyms (vgl. auch RÖMER und SAMES, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 1; C. 1910. II. 689). Da die Besonderheit der Rk. offenbar in einer enormen Beschleunigung der Reduktionskraft des Formaldehyds zu erblicken ist, schlagen Vf. für das Enzym oder einen bestimmten, die gleiche Wrkg. auslösenden Zustand eines vielleicht längst bekannten Milchbestandteils die Bezeichnung „Formaldehydase“ vor. — D. Welche Rolle spielen die Bakterien bei der M-Reaktion? Auf Grund der hierüber vorliegenden Arbeiten (CATHCART und HAHN, sowie MÜLLER, Arch. f. Hyg. 44. 295; 56. 108; C. 1906. II. 146; JENSEN, Molkereiztg. Berlin 19. 373. [1909]; Vf., Landw. Jahrbuch d. Schweiz 24. 437. [1910]) hängt die mehr oder weniger rasche Entfärbung einer mit Methylenblau versetzten Rohmilch nur mit der Vermehrung der Milchkulturen zusammen. Hinsichtlich der Art des reduzierenden Prinzips (vgl. CARAPELLE, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 546; C. 1908. II. 1280) sind Vf. der Ansicht, daß die Entfärbung eine unmittelbar durch die Bakterienzelle, bzgl. durch gewisse Plasmabestandteile derselben, hervorgerufene Wrkg. ist; für das V. enzymartiger Stoffe liegen keine Beweise vor (vgl. WICHERN, Arch. f. Hyg. 72. 1; C. 1910. I. 1627 und HEFFTER, Mediz.-Naturwiss. Archiv 1. 81; C. 1907. II. 822). — E. Wie verhalten sich die Bakterien gegenüber dem FM-Reagens? Vf. fordern mit BRAND (l. c.) auf Grund eigener Verss., daß die FM-Reaktion, wenn sie einwandfrei, d. h. nicht durch Bakterienwrkg. oder nicht durch die Wrkg. anderer lebender Zellen beeinflusst sein soll, bei 70° und nicht bei 45 bis 50° ausgeführt werde. Die Beobachtung von SCHERN (Biochem. Ztschr. 18. 261; C. 1909. II. 551), daß frische Milch frischmilchender Kühe die FM-Rk. oft bei 70° nicht, wohl aber bei 45° gibt, scheint darauf zu beruhen, daß das betr. Enzym erst einige Zeit nach dem Beginn der Laktation auftritt und nach u. nach die Norm erreicht, und daß etwa erst vorhandene geringe Mengen des Enzyms durch die höhere Temp. bereits geschädigt werden bevor sie ihre Wrkg. entfalten konnten. (Vgl. auch REINHARDT u. LETBOLD, Biochem. Ztschr. 31. 294; C. 1911. I. 1234.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 40—44. 15/1. 68—74. 1/2. 101—5. 15/2. 134—40. 1/3. 168—72. 15/3. Bern-Liebefeld. Milchw. u. bakt. Anst.) RÜHLE.

W. D. Kooper, *Sind Alkalität und „Peroxydase“ der Milch identische Begriffe?* Berichtigung eines im Ref. (vgl. S. 933) bereits richtig gestellten Zitats. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 102. 1/2.) RÜHLE.

Orla Jensen, *Wie sind die Kellnerschen Stärkewerte für die Milchproduktion zu verwerten?* Die KELLNERSchen Stärkewerte gelten nur für die Mästung ausgewachsener Wiederkäuer; sie beziehen sich nur auf die reine Fettablagerung und bisherige Verss., sie für die Fleisch- und Milchproduktion unmittelbar zu verwenden, sind verfehlt. Vf. zeigt, daß die Stärkewerte erst nach Umrechnung in Milchwerte für die Milchproduktion zu benutzen sind, und daß hierbei das Nährstoffverhältnis auf eine ganz andere Weise berechnet werden muß, als es bis jetzt üblich war. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 161—65. 15/3.) RÜHLE.

Grimmer, *Zur Frage nach der Fermentnatur der Peroxydase.* Unter Bezugnahme auf seine früheren Ausführungen (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 395; C. 1911. II. 1365) bespricht Vf. die Arbeiten von HESSE u. KOOPER (vgl. KOOPER, S. 933) hierüber und weist die Annahme, daß Alkalinität und Peroxydase der

Milch identisch seien, als unzutreffend zurück. Die Milchperoxydase hat mit der Alkalinität und mit den anorganischen Bestandteilen der Milch nichts zu tun; sie ist vielmehr organischer Natur und eng mit dem Milchalbumin verknüpft, wie neue Verss. erneut dartun. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 165—68. 15/3. Greifswald. Milchwirtschaftl. Anstalt d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Pommern. Direktor: EICHLÖFF.) RÜHLE.

W. Lenz, Milchschlamm. In den Ecken u. Winkeln der großen Milchkannen aus verzinnem Eisenblech pflegt sich ein mehr oder weniger zusammenhängender Schlamm von Milchfarbe abzusetzen. Eine untersuchte Probe war frisch gelblichweiß, ging rasch in kräftige, faule Zers. über, bei der sich erhebliche Mengen NH_2 entwickelten, und bildete dann eine dunkelbraune M. Zus. in frischem Zustand: 47,2% H_2O (Trockenverlust bei 100°), 11,6% Sand, 27,8% andere unverbrennliche Stoffe, 13,4% organische Stoffe (Differenz). Die 27,8% „andere unverbrennliche Stoffe“ enthielten 0,81% P_2O_5 , 1,89% SnO_2 , 90,25% Fe_2O_3 u. Al_2O_3 , 1,57% PbO , 4,19% ZnO , 0,64% CaO , 0,03% MgO , Spuren Cu . — Die mkr. Unters. zeigte in dem Schlamm Sand, zum Teil in groben Körnern, ferner anorganischen und organischen Dentritus aller Art, besonders Baumwoll- und andere Fasern, Eiweißgerinnsel, Pilzfäden, Sporen von *Penicillium*, zahlreiche Kokken, viel Bakterien. (Apoth.-Ztg. 27. 212. 20/3. Berlin. Nahrungsmittelabteil. d. Pharmazeut. Univ.-Inst.) HÖHN.

Piorkowski, Yoghurttrockenpräparat. Der Vf. hält es für überflüssig, die Trockenpräparate als solche mkr. zu untersuchen. Er weist die Anwesenheit und Lebensfähigkeit der Yoghurtbacillen nach, indem er ein Milchserum, resp. ein Milchserumagar einer Temp. von 45° aussetzt, wobei die Bacillen typisch und üppig gedeihen. Auch auf Agar zeigen sie ein grauweißliches, leicht schmieriges Wachstum. Charakteristisch ist ferner, daß sie die Gelatine nicht verflüssigen und Traubenzucker, Lactose, Maltose und Lävulose vergären. Morphologisch sieht man sie nach GRAM positiv gefärbt, in gerader, gebogener, verschlungener Form. Ihr Temperaturoptimum liegt bei 45°, bei 37° kommen sie überhaupt nicht auf, bei 65° sind sie bereits geschädigt. Milch wird bei 22° in 12—14 Stdn., bei 37° in 6 bis 8 Stdn., bei 45° in kürzerer Zeit gesäuert und koaguliert. Außerdem findet man unter den aus der Yoghurtmilch, resp. aus der mittels der Trockenpräparate hergestellten Milch herausgezüchteten Bakterien stets Diplokokken und Streptokokken. Der Vf. hat in über ein Jahr alten Trockenpräparaten Yoghurtbacillen nachweisen können. (Pharmaz. Ztg. 57. 251—52. 27/3.) JUNG.

W. D. Kooper, Die chemische Zusammensetzung der mecklenburgischen Molkeerbutter in den Jahren 1899—1903 und 1910—1911. Über die während der Jahre 1899—1903 ausgeführten Unterss. ist von SIEDEL u. HESSE (Molkerei-Ztg. Berlin. 12. 541.) berichtet worden. Die Unterss. wurden 1910 wieder aufgenommen, weil eine veränderte Zus. der Durchschnittsproben, insbesondere inbetreff des Wassergehaltes, vermutet wurde. Diese Vermutung erwies sich als nicht unbegründet, und es sollten nun hauptsächlich die Ursachen, die hierfür in Betracht kommen, festgestellt und ihnen nachgegangen werden. Wie früher wurden auch jetzt bestimmt W., Nichtfett, Fett, N-haltige und N-freie Stoffe, NaCl , Gesamt- und Reinasche, REICHERT-MEISZLSche Zahl u. Jodzahl. Es zeigte sich, daß auch jetzt noch dieselben relativen Verhältnisse in der Zus. der Butter bei verschiedenen Jahreszeiten bestehen, daß sich aber gleichzeitig im Laufe der Jahre die absoluten Werte, besonders des Wasser- und Nichtfettgehaltes, beträchtlich geändert haben. Auch die Beschaffenheit des Fettes scheint sich etwas verändert zu haben, da REICHERT-MEISZLSche und Jodzahl abgenommen haben. Aus sämtlichen Verss.

ergibt sich zusammengefaßt: 1. Die Zus. der Butter ist im Laufe eines Jahres gewissen periodisch wiederkehrenden Schwankungen unterworfen; diese lassen sich erklären durch eine durch die Fütterung bedingte veränderte Beschaffenheit des Butterfettes, durch die wechselnde Mengen Nichtfett in der Butter zurückgehalten werden. Nach MARTINY ist diese Fähigkeit des Butterfettes, in der frischen Butter einen Teil der anderen Milchbestandteile festzuhalten, unabhängig von der Menge der in der Milch oder dem Rahme enthaltenen anderen Stoffe. — 2. Die Sommerbutter hat einen höheren Fettgehalt und eine höhere Jodzahl, dagegen einen niedrigeren Gehalt an Nichtfett und eine niedrigere REICHERT-MEISZLSche Zahl als die Winterbutter. Diese Verschiedenheiten sind kennzeichnende Merkmale dieser Buttersorten. — 3. Die in Butterfertigern hergestellte Butter hat einen höheren Wassergehalt als mittels des holsteinischen Butterfasses hergestellte Butter. — 4. Da letzteres immer mehr durch ersteren verdrängt wird, muß man hierin die Ursache des beobachteten steigenden Wassergehaltes (im Mittel 1,42%) der Molkereibutter erblicken. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 198—205. 1/3. [4/2.] Güstrow. Chem. Lab. d. Milchwirtschl. Zentralstelle.) RÜHLE.

Vuafart, *Anormale Butter aus dem nördlichen Frankreich*. Vf. berichtet über Unterss. mit holländischer Butter u. solcher mit Butter aus dem nördlichen Frankreich über den Einfluß von Lactation, Erschöpfung und Maul- und Klauenseuche auf die Zus. von Butter. Stets waren ca. 10—15% auf Grund der REICHERT-MEISZLSchen Zahl der Verfälschung mit Margarine verdächtig, trotzdem die Buttersorten garantiert unverfälscht waren. Hervorzuheben ist, daß der Grad der vermeintlichen Verfälschung niemals 25% Margarine überschritt. (Ann. des Falsifications 5. 121—35. März. Arras. Landw. Versuchsstation.) GRIMME.

Marchadier, *Anormale oder angeblich anormale Butter und die Schaffung von Vergleichsmustern*. Nach Angabe des Vf. ist es unmöglich, einen Zusatz von ca. 20% Margarine in Butter einwandfrei festzustellen. (Ann. des Falsifications 5. 136. März. Le Mans. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

A. J. J. Vandavelde, *Einige interessante Milch- und Butteranalysen*. Bericht über die Unters. einiger verfälschter Milch- und Butterproben. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 85—90. März.) HENLE.

A. Diedrichs, *Desodorierung und Entsäuerung von Ölen*. Bei der Desodorierung wird das zuvor, wenn nötig, entsäuerte und gebleichte Rohöl oder -fett der Einw. eines Stromes überhitzten Dampfes ausgesetzt; hierdurch werden dem Fett neben etwa vorhandenen freien SS. noch gewisse andere Stoffe entzogen, die vielleicht aus terpenartigen Körpern, Ketonen, Aldehyden und äth. Ölen bestehen (für Cocosfett vgl. HALLER u. LASSIEUR, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 697; C. 1910. II. 1913). Vf. hat bei vorher nahezu völlig neutralisiertem und bei nicht vorbehandeltem Sesamöl den Grad der durch die Desodorierung mittels überhitzten Wasserdampfes unter gleichzeitiger Einw. des Vakuums bedingten Entsäuerung verfolgt. Nach den Ergebnissen der Verss. ist der Grad der Entsäuerung abhängig von der Konzentration der freien Fettsäuren und deren Komponenten, von der Temp., bei der gearbeitet wird, und von den Eigenschaften und der Menge des Dampfes, unter Umständen auch von der Höhe des Vakuums. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 208—12. 1/3. [6/2.] Goch.) RÜHLE.

O. Mezger und H. Jesser, *Weitere Untersuchungen über den Fettgehalt von „Rahmkäsen“*. Vf. haben die früher gemeinsam mit WINDISCH u. RAU (S. 156)

ausgeführten Unterss. fortgesetzt. Von 35, als „Rahmkäse“ oder „Romadour“ abgegebenen Käseproben wäre keine einzige als „Rahmkäse“ anzusprechen, da der beobachtete höchste Fettgehalt der Trockenmasse mit 47,67% noch wesentlich unter der für „Rahmkäse“ vorgeschlagenen Mindestgrenze von 55% liegt. Als Fettkäse (mit mindestens 30% Fettgehalt) könnten dagegen 74% der untersuchten Käse gelten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 206—7. 1/3. [4/2.] Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. [Direktor: BUJARD.] RÜHLE.

G. Filaudeau, *Die spanischen Weine*. Bericht über die Zus. der 1911er Weißweine aus den Weinbaugebieten von Barcelona, Ober-Panadés, Tarragona, Valencia und La Mancha. Bei der Beurteilung der mitgeteilten Werte ist in Betracht zu ziehen, daß die untersuchten Weine zur Zeit der Analyse noch nicht völlig zur Ruhe gekommen waren. (Ann. des Falsifications 5. 71—75. Febr. Zentrallab. des Minist. f. Landwirtschaft.) DÜSTERBEHN.

Mathien, *Nachweis des Arsens auf den Trauben und in den Weinen*. Die Unters. erstreckte sich auf Trauben, Weine und Trester der Jahre 1909 und 1911. Die Resultate waren folgende: Die nicht mit Bleiarseniat behandelten Trauben u. die aus ihnen gewonnenen Weine enthielten Spuren von As. Der Rotwein, welcher aus Trauben bereitet worden war, die vor der Blüte mit Bleiarseniat behandelt worden waren, enthielt trotz der zahlreichen Regengüsse des Jahres 1909 etwas mehr As, als der aus nicht behandelten Trauben bereite Wein, jedoch betrug der As-Gehalt pro l weniger als 0,06 mg. Die Arsenbehandlung vor der Blüte ließ auf den Trauben des trocknen Jahres 1911 nicht mehr als 0,05 mg As pro kg frischer Trauben zurück. Ein Teil des As blieb in den Trestern der Rotweine zurück. Der 1911er Wein wird also nicht mehr als 0,05 mg As pro l enthalten können. (Ann. des Falsifications 5. 78—80. Febr. BEAUNE. Önolog. Station.) DÜSTERBEHN.

Ed. Polenske, *Über den Gehalt des Wurstfettes der Dauerwurst an freier Säure*. Würste (Salami-, Zervelatwurst) von verschiedenen Firmen u. verschiedenen Alters wurden auf ihren Säuregrad unters. Außer dem mit W. ausgeschmolzenen u. filtrierten Fett wurde einmal das nach SOXHLET 1 Std. lang mit Ä. ausgezogene Fett unters. Dieses Fett hatte fast in allen Fällen einen höheren Säuregrad, als das mit h. W. abgeschmolzene, zu gleicher Zeit unters. Fett. Als maßgebend für den Säuregrad ist das mit h. W. ausgeschmolzene Fett angenommen worden. 1 bis 2 Monate nach Herst. der Würste hatten 3 von den 10 Würsten einen Säuregrad von 15, 15,8 und 15,4, demnach einen höheren Säuregrad als 12, der von dem schweizerischen Bundesrat als Grenzzahl für die in die Schweiz einzuführenden Dauerwürste bestimmt ist. In fast 1³/₄ Jahre alten Würsten war der Säuregrad auf 53—83 Grade gestiegen. Würste, die 10 Monate alt waren, u. deren Wurstfett zwischen 31,2 bis 51,7 Säuregrade schwankte, hatten sich in Farbe, Geruch u. Geschmack gut erhalten, so daß daraus hervorgeht, daß bei einem erheblich höheren Säuregrad des Wurstfettes als 12 die Wurst dennoch tadellos sein kann, wenn sie nur sauber u. aus tadellosem Material hergestellt worden war. Noch 1¹/₂ Jahr später waren die Würste noch genießbar. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 556—58. März.) PROSKAUER.

E. Hinks, *Ein Mehlverbesserungsmittel*. Als solches wird trockenes Kaliumpersulfat empfohlen. Es soll im Verhältnis von 1/9—1 Unze zum Sack Mehl, d. h. etwa 1 Tl. auf 5000—10000 Tle. Mehl, mit letzterem gemischt werden, wonach die Brotläibe fester und besser in der Farbe ausfallen sollen. — Der Nachweis des Persulfats geschieht rasch mittels einer 2—3% ig. alkoh. Lsg. von Benzidin (vgl. ROTHENFUSSER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 589; C. 1909. I. 465).

Man bereitet eine Paste von Mehl mit wenig W. u. gießt die Benzidinlg. darauf, worauf eine blaue Färbung an den Persulfatkörnern erscheint, noch bei einer Probe von 5—10 g, welche 1 Tl. Persulfat auf 100000 Tle. Mehl enthält. Die Blaufärbung tritt auch nach dreimonatlichem Stehen der Probe noch ein. Durch Zentrifugieren in CCl_4 -Suspension kann das Persulfat aus dem Mehl abgeschieden werden. Behandelt man die Abscheidung mit geringen Mengen W. und zentrifugiert wieder oder filtriert, erwärmt das Filtrat mit KJ und titriert mit Thiosulfat, so läßt sich die Menge des Persulfats quantitativ bestimmen. — Beim Backen wird das Persulfat vollständig zerstört. (The Analyst 37. 90—91. März. [1/2.]) BLOCH.

A. Behre, Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1911. (Vgl. Vf. Sep.; C. 1910. I. 1982.) Als „Semmel-leberwurst“ wird eine etwa 12% Weizenstärke (Semmel) enthaltende Leberwurst verkauft. Der durchschnittliche Fettgehalt der Marktmilch (Vollmilch, 3755 Proben) betrug 3,11% u. nach Ausscheidung der beanstandeten Proben 3,20%, der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz entsprechend 8,61, bzgl. 8,65%. Die trockensten und futterarmen Monate des Jahres 1911 (Juni bis September) haben einen Einfluß auf die Zus. der Milch insofern gehabt, als ein erhöhter Gehalt an Fett und ein erniedrigter Gehalt an fettfreier Trockensubstanz zu beobachten war. Bei den aus Anlaß des V. minderwertiger Milch notwendig gewordenen Stallkontrollen ergab sich, daß in fast allen Fällen der Produzent instande war, gute Vollmilch zu liefern. Der Fettgehalt der untersuchten Proben (678) Butter schwankte zwischen 62 und 90%, der höchste gefundene Wassergehalt betrug etwa 33%. Die Butterkonstanten scheinen sich auch mit der Lactationsperiode der Kühe zu ändern. Essig wurde häufig wegen zu geringen Säuregehaltes und wegen Verdorbenseins beanstandet (vgl. Vf. S. 98). Wegen Unters. von *Iruchtsäften* vgl. Vf. S. 744. Neuerdings wird ein Schaumextrakt aus Süßholz hergestellt, der durch S. nicht mehr fällbares Glycyrrhizin enthält (vgl. Vf. S. 96). Der Fettgehalt reiner Kakao-pulver ging bis auf 11,96% herunter, im allgemeinen betrug er 15—20%. (Sep. v. Vf. 39 Seiten. 19/3.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

P. Schmidt, Studien über das Wesen der Wassermannschen Reaktion. Die WASSERMANNsche Rk. ist eine Kolloidrk. im Sinne von O. PORGES u. seiner Mitarbeiter (Wien. klin. Wchschr. 20. 1285; Biochem. Ztschr. 7. 152; C. 1908. I. 347. 1258; U. FRIEDEMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 67. 279; C. 1911. I. 1075). Nach O. PORGES sind Fällungsrk. (Lecithinausflockung) und Bindungsrk. identisch. Die WASSERMANNsche Rk. beruht auf der B. neuer freier Oberflächen durch Ausfällung äußerst feiner Teilchen auf dem Extraktkolloid wahrscheinlich durch Umladung der an sich elektrisch negativ geladenen Extraktkolloidteilchen. Diese B. neuer Oberflächen erfolgt durch ein Zusammenwirken der Globuline mit dem Extraktkolloid, zwischen denen eine starke Affinität besteht. Im n. Serum wird diese Rk. durch die Schutzwirkg. der Albumine verhindert oder doch stark verzögert. Beim Luesserum überwiegen die Globuline, sei es quantitativ oder qualitativ, durch den Grad der Dispersität oder beides. Die Dispersität könnte durch stärkere Dissoziation mit Vorherrschen der H-Ionen (Enzyme) beeinflusst sein. Normal- u. Luesglobuline geben mit Extrakt mehr oder weniger starke Hemmungen. Dieselben sind am stärksten, wenn die Globulinlgg. von feinsten suspendierten Globulinteilchen opalisierend sind. Albuminlg. verhält sich wie n. Serum; Albumintrübungen sind ebenso wie die Fetttrübungen fast wirkungslos. Die schönsten WASSERMANNschen Rkk. liefern Normalsera + Globulintrübungen.

Die *Schutzwirkung von Albuminlsgg. für Extraktkolloid* gegenüber Alaun als Fällungsmittel ist etwa 10-mal so groß als die von Globulinlsgg. Bei der WASSERMANNSchen Rk. sind die Globuline direkt als Fällungsmittel gegenüber Extraktkolloid aufzufassen. Die Fällung von Globulin-Extraktgemischen durch Alaun geschieht um so prompter, je trüber das Gemisch ist. — Das mit physiolog. NaCl-Lsg. 1 : 10 verd. Komplement passiert Berkefeldfilter nicht, ist also ein Kolloid von relativ grober Dispersität. Von konz. frischem Meerschweinchenserum passiert ca. die Hälfte Komplement das Berkefeldfilter; es ist also offenbar im unverd. Serum in einem feiner dispersen Zustande. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 513 bis 521. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

P. B. Hawk, *Postanästhetische Glucosurie*. Wohlgenährte Hunde sowie Hunde, welche längere Zeit gehungert hatten, wurden mit Äther narkotisiert; die Dauer der Narkose betrug $\frac{1}{2}$ Stde. bis 7 Stdn. Der nach Ablauf der Anästhesie gelassene Harn wurde quantitativ auf Zucker untersucht. Bei den normalen Hunden betrug der Dextrosegehalt des ersten nach Ablauf der Anästhesie gelassenen Harns 1,3 bis 6,9%; bei den Hunden, welche gefastet hatten, 0—0,5%. Bei den normalen Hunden dauerte die Glucosurie nach Ablauf der Anästhesie 9—27 Stdn.; bei den Hunden, welche gefastet hatten, dauerte sie, wenn sie überhaupt eintrat, 11 bis 21 Stdn. (Archives of Internal Medicine 8. 39—57. Juli 1911. Sep. v. Vf.)
HENLE.

P. B. Hawk, *Harnbildung bei Ätheranästhesie*. Bei drei Hunden, welche einer je 10—12-stdg. Äthernarkose unterworfen wurden, wurde die Harnbildung während der Narkose in der Weise untersucht, daß man nach Beginn der Anästhesie das Abdomen öffnete, Kanülen in die Ureteren einlegte, und in einstündigen Zwischenräumen die Menge des produzierten Harns maß. Bei einem der Verss. war die Menge des während der Narkose gebildeten Harns eine außerordentlich geringe (3 cem); bei den beiden anderen Verss. wurde im Beginn der Narkose noch verhältnismäßig viel Harn produziert, die Menge desselben nahm aber im weiteren Verlauf der Anästhesie ständig ab. Vergleicht man die Resultate der Verss. mit denen früherer Unterss., so kommt man zu dem Schluß, daß die Harnbildung beeinträchtigt ist, solange die Ätheranästhesie andauert, daß aber nach Beendigung derselben rasch eine vermehrte Harnproduktion einsetzt. (Archives of Internal Medicine 8. 177—82. August 1911. Sep. v. Vf.)
HENLE.

Georg Neustadt, *Das Verhalten verfütterter Purinbasen bei der Gicht*. Zum Teil nach Verss. von Mallory. Das Studium des Purinstoffwechsels nach Eingabe von Hypoxanthin an Normale und Gichtiker sollte Aufschluß geben über eventuelle Störungen des *fermentativen Stoffwechsels bei Gicht* (vgl. BRUGSCH, SCHITTENHELM Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 551. C. 1907. II. 1546). Es ergaben sich folgende Feststellungen: Beim Gesunden oder Rheumatiker (nicht Gichtiker) wird vom eingeführten *Hypoxanthin* ca. 20—80% als Harnsäure ausgeschieden. Verantwortlich für die Verschiedenheiten der Ausscheidung ist vielleicht eine ungleiche Resorption des Hypoxanthins. Beim Gichtiker erfolgt der Umbau des Hypoxanthins in die Harnsäure der Zeit und der Menge nach in normaler Weise. Für die Umsetzungsverhältnisse des Hypoxanthins in die Harnsäure und deren Ausscheidungsverhältnisse ist also bei der Gicht keine renale Retention verantwortlich zu machen. (Verss. mit peroraler, intramuskulöser, intravenöser Hypoxanthineinverleibung.) (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 296—307. 26/2. Berlin II. Med. Klinik der Charité.)
GUGGENHEIM.

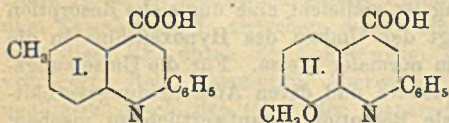
G. Kapsenberg, *Studien über Immunität und Zellzerfall*. Vf. bespricht die *Autocytotoxine* im allgemeinen und die reizende Wrkg. der *Cytotoxine*. Er geht
XVI. 1.

bei seinen Unterss. von dem Gedanken aus, daß, beim Zerfall der Zellen des eigenen Körpers und beim Übergang der Zerfallsprodd. in die Zirkulation, der Organismus mit der Erzeugung von Antikörpern reagieren muß. Es besteht ein toxischer und nichttoxischer Zellzerfall. Beim Kaninchen findet wiederholt ein Blutkörperchenzerfall statt, sobald den Tieren öfters eine abgemessene Menge zerfallenen eigenen Nieren- oder Lebergewebes injiziert wird. Die Nierensubstanz zeigte sich als sehr giftig sowohl für das eigene Tier, wie für ein Tier derselben Art. Die Lebersubstanz ist weit weniger toxisch. Bei Kaninchen tritt beim Zerfall der Organzellen Albuminurie auf, u. zwar sowohl beim Zerfall der Blutzellen, wie auch der Leber- und Nierenzellen. Autocytotoxinbildung wurde beim Zerfall der eigenen Blutzellen vermißt. Beim Zerfall der Leberzelle konnte durch funktionelle Unterss. mittels der Zahl $\frac{N_2 \text{ Ureum}}{N_2 \text{ total}}$ des Harns keine Autocytotoxinwrkg. nachgewiesen werden. Das Auftreten eines Isocytotoxins konnte nicht festgestellt werden. — Beim Zerfall der Nierenzellen bilden sich sowohl Auto- wie Isocytotoxine. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 12. 477–532. 1/3. 1912. [9/12. 1911.] Leiden. Bakter.-hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

P. Kuschakow, *Zur Frage über die Verwertung der Widerstandsfähigkeit menschlicher Erythrocyten gegenüber Cobragift für die Diagnose der Syphilis.* R. WEIL (Journ. of infestious diseases 1909. Nov.) hat gefunden, daß die roten Blutkörperchen von Syphilitikern eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegenüber manchen organischen Lysinen besitzen. Besonders deutlich trat der Unterschied zwischen Erythrocyten von Syphilitikern und Nichtsyphilitikern bei der Cobragift-hämolyse hervor. Diese Tatsache wurde von R. WEIL als Grundlage für eine neue Rk. zur Diagnose der Syphilis benutzt. Vf. hat das Verf. einer Nachprüfung unterworfen und gefunden, daß die WEILsche Cobragiftrk. in der Form, wie sie beschrieben ist, als diagnostisches Mittel die WASSERMANNsche Rk. keineswegs ersetzen kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 12. 532 bis 545. 1/3. 1912. [27/8. 1911.] Stawropol. Inst. für Infektionskrankheiten Berlin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Thoms, *Der Arzneimittelverkehr des Jahres 1911.* Vf. berichtet über die im Laufe des Jahres 1911 neu auf den Markt gebrachten Arzneimittel, sowie ergänzend über einige ältere. Über die Mehrzahl der neuen Arzneimittel ist im C. bereits a. a. O. referiert worden. Nachzutragen ist folgendes. — *Paratophan* ist das 6-Methylatophan (I.), welches dieselbe Wrkg. wie das Atophan (2-Phenylchinolin-4-carbonsäure) bei gleicher Dosierung haben soll, aber weniger bitter wie dieses schmeckt. Unter *Isatophan* (II.) wird ein o-Methoxyatophan verstanden. —



Digipuratum wird nach GOTTLIEB und TAMBACH in folgender Weise dargestellt. Man erschöpft gepulverte Digitalisblätter mit A., konz. den Auszug im Vakuum u. scheidet aus dem Rückstand durch

Ä. ca. 85% der unwirksamen Bestandteile ab. Die alkoh.-äth. Lsg., welche bis auf 5% Verlust die Gesamtmenge der wirksamen Stoffe enthält, bringt man zur Trockne, entfernt durch PAe. oder ähnlich wirkenden Mitteln das Chlorophyll u. stellt das fertige Prod. (in Form einer Michzuckerverreibung oder als verd. Lsg.) auf den physiologischen Wirkungswert ein. Das *Digipuratum* ist ein Gemisch der

Digitotannoide (mit Ausnahme des Digitonins) mit etwas überschüssiger Gerbsäure und ist frei von Eiweißstoffen, Pektinstoffen, Saponinen etc. — *Codeonal* ist eine Mischung aus 2 Tln. diäthylbarbitursäurem Kodein und 15 Tln. diäthylbarbitursäurem Na, F. 85°.

Pasta-Liermann ist eine aseptische Wundboluspaste nach LIERMANN, bestehend aus Bolus, A., Glycerin und Azodermin. — *Cusylol* ist l. gemachtes citronensaures Cu, dargestellt nach dem Verf. des DRP. Nr. 239 588; blaues Pulver, l. in W. mit dunkelblauer Farbe, unl. in A., Ä. etc., enthält ca. 14,9% Cu. — *Noviform* ist Tetrabrombrenzcatechinwismut, gelbes, geruchloses, unl. Pulver. — *Zeozon* und *Ultrazeozon* sind Hautcremes mit 3, bezw. 7% Äsculin oder Äsculetin, die als Schutzmittel gegen Verbrennungen durch die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts dienen. — *Selta* sind die nach dem Verf. des DRP. Nr. 228 841 dargestellten Kohlensäuretablettchen der Chemischen Fabrik HELFENBERG. — *Jalon* ist ein Col-largolpräparat der letztgenannten Fabrik, welches für den innerlichen Gebrauch bestimmt ist. — *Elbon* ist Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln, F. 204°, sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in fetten Ölen, dargestellt nach dem Verf. des DRP. Nr. 224 107. — *Tuberkulin A. F.* ist KOCHSches albumosefreies Tuberkulin; es wird aus Tuberkelbacillen vom Typus humanus gewonnen, die auf einem Nährboden aus anorganischen und citronensauren Salzen mit Asparagin als einzige N-Nahrung kultiviert worden sind. — *Colpitol* ist ein Schutz- u. Heilmittel gegen den ansteckenden Scheidenkatarrh der Kühe. — *Abortoform* ist ein Impfstoff gegen das seuchenhafte Verwerfen der Kühe als Folge der durch den BANGSchen Bacillus hervorgerufenen Gebärmutterentzündung. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 65—95. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Die antibakterielle Wirkung der Salben*. Desinfektionsmittel in Salbenform wirken nur dann antibakteriell, wenn das Mittel selbst in W. gelöst ist, oder die Salbengrundlage wasserhaltig ist. (Pharm. Zentralhalle 53. 273—76. 14/3.)

GRIMME.

Henry G. Greenish und Dorothy J. Bartlett, *Schwarze Sensfamen und ihre angebliche Unzureichlichkeit an Myrosin*. Die angestellten Verss. zeigen, daß alle geprüften Muster von schwarzen Sensfamen genügend Myrosin enthalten, um das gesamte vorhandene Myrosin zu zers.; daß in zwei der geprüften Sensfamen so viel Myrosin enthalten war, daß noch eine weit größere Menge von Sinigrin als die in den Samen enthaltene zers. werden konnte; daß bei reinlicher Aufbewahrung schwarze Sensfamen ihren Myrosingehalt ungeschmälert mehrere Jahre lang behalten können. — Das Allylrhodanid wurde nach der wenig abgeänderten Vorschrift des Deutschen Arzneibuches bestimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 203 bis 205. 17/2.) BLOCH.

H. C. Hamilton, *Herztonicaeinheiten*. Zusammenstellung der einschlägigen Literatur betreffs Aufstellung von Einheitswerten für den Gehalt der verschiedenen Herztonika. (Amer. Journ. Pharm. 84. 97—103. März. Detroit, Mich. Unters.-Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) GRIMME.

H. Dichgans, *Extractum chinæ fluidum*. Bei der Nachprüfung eines als 4,2%ig bezeichneten Extraktes fand Vf. nach der Arzneibuchmethode nur 2,637 u. 2,472%. Kontrollanalysen von HUT, VAN KETEL, FRERICHS und FROMME ergaben 3,90, 8,94, 2,65 u. 1,69%. Bestst. nach der Methode von FROMME lieferten 4,27 u. 4,17%. Eine vollständige Aufklärung der Gründe dieser Differenzen ist bisher nicht erfolgt; vermutlich eignet sich Natronlauge zum Freimachen der Alkaloide

besser als Sodalg. Letztere wird vom Arzneibuch, erstere von FROMME vorgeschrieben. (Apoth.-Ztg. 27. 193—94. 13/3. Elberfeld. Städt. Krankenhaus.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Giulio Masoni, *Ausflockungsvermögen einiger löslicher Salze auf die Tonsubstanzen des Bodens*. Aus der umfangreichen Arbeit des Vf., die durch zahlreiche Beispiele u. Tabellen erläutert ist, sich aber kaum im Rahmen eines kurzen Referates wiedergeben läßt, ergibt sich in großen Zügen folgendes: Chloride haben größeres Ausflockungsvermögen als Nitrate und Sulfate. Kalksalze sind wirksamer wie Kali- und NH_4 -Salze, letztere mehr wie Na-Salze. Es existiert kein einfaches Verhältnis zwischen der Menge des Salzes und seinem Ausflockungsvermögen, dagegen sehr exakte Beziehungen zwischen dem Ausflockungsvermögen (P_f) der Salzlg. und zwischen der Ionenkonz. (C_i) und dem Dissoziationsgrade (α). Der Wert P_f eines jeden Salzes wächst mit der Stärke von C_i , während α kleiner wird. Das Ausflockungsvermögen ist an das Kation gebunden, das Anion ist ohne Einfluß. Ist C_i und α gleich, so ist P_f stets dasselbe, bei gleichbleibendem α und steigendem C_i steigt P_f proportionell C_i , bei gleichbleibendem C_i und steigendem α fällt P_f . Die Wertigkeit des Kations ist von relativem Einfluß auf die Größe von P_f , dagegen ist das At.-Gew. ohne Einfluß. Nimmt man für Na den Wert P_f als 1 an, so hat K 2,4, NH_4 2,4 und Ca 5,7. — Das Ausflockungsvermögen eines Salzes ist in direktem Zusammenhang mit dem Absorptionsvermögen des betreffenden Bodens für das Salz und ist aufzufassen als Austausch des betreffenden Radikals gegen ein anderes des Erdbodens. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 113—59. Pisa. Landwirtsch.-chem. Lab. d. Univ.)
GRIMME.

Chas. B. Lipman, *Toxische Wirkungen der Alkalisalze im Boden auf die Bodenbakterien. Nitrifikation*. Die Nitrifikation im Boden wird durch die Ggw. gewisser Mengen, von Alkalisalzen, wie NaCl , Na_2SO_4 und Na_2CO_3 , verhindert. Na_2CO_3 ist am schädlichsten, Na_2SO_4 am wenigsten schädlich, und NaCl nimmt die Mitte zwischen beiden ein. Die merkbare Schädigung der Nitrifikation tritt bei ca. 0,025% Na_2CO_3 , 0,35% Na_2SO_4 und 0,1% NaCl . Das Anion spielt eine wichtige Rolle bei der schädlichen Wrkg. der Salze. Die nitrifizierenden Bakterien werden durch die Alkalisalze in ähnlicher Weise, wie die höheren Pflanzen beeinflusst; ganz verschieden davon verhalten sich die Ammoniakmikroben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 305—13. 2/3. Berkeley. Californien.)

PROSKAUER.

Sven Odén, *Kolloidchemische Untersuchungen über Humusstoffe. I. Untersuchung von Sphagnumtorf*. Vf. beschreibt Verss., die kolloiden u. nicht kolloiden Bestandteile des Sphagnumtorfes zu trennen u. zu charakterisieren. Durch Einw. von NH_3 , resp. Alkalien auf Humus findet teils eine Peptisation kolloider Stoffe statt, teils tritt (und zwar hauptsächlich) eine wirkliche chemische Bindung von nicht kolloiden Alkaliverbb. ein. (Arkiv för kemi, mineral. och geol. 4. Nr. 24. 1—18. Sep. v. Vf. 3/2. 1912. [6/12. 1911.] Upsala. Chem. Lab.)
GROSCHUFF.

Sven Odén, *Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnumtorfes*. (Vgl. vorst. Ref.) *Darstellung einer kolloidfreien Lösung von Ammoniumhumat*. Man verrührt den natürlichen Torf mit reinem W. zu einem dicken Brei, erhitzt unter Rühren zum Sieden, kocht unter Ersetzen des verdampfenden W. ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, rührt mit 4-n. NH_3 im Überschuß an, läßt bei 80° über Nacht stehen, zentrifugiert, behandelt den Rückstand mehrmals (15—20-mal) unter nachfolgendem Zentrifugieren mit NH_3 ,

versetzt die (braun bis schwarz gefärbten) NH_3 -Extrakte mit NaCl bis zu 2-n. Konzentration, läßt bis zum völligen Ausflocken der Kolloide ruhig stehen, hebert die Lsg. vorsichtig ab, dampft auf dem Wasserbad bis zur NaCl -Ausscheidung ein, filtriert die h. Lsg. durch Saugfilter, macht die k. Fl. mit HCl sauer, zentrifugiert den entstandenen schleimigen, dunkelschwarzbraunen Nd. (freie Humussäure, harzige Substanzen) von der gelben Fl. (enthält anorganische Salze und die sogenannten *Quellsäuren* von BERZELIUS), wäscht den Nd. mehrmals mit siedendem A. (5—6-mal je ca. 100 ccm auf 1 g Humussäure), löst die Humussäure in NH_3 und filtriert event. noch durch eine CHAMBERLAINsche Filtrierkerze.

Darstellung einer Suspension reiner Humussäure. Beim Versetzen der Ammoniumhumatlg. mit SS. scheidet sich die Humussäure als Gel, das sich dem SiO_2 -Gel sehr ähnlich verhält, ab. Man fällt am besten mit überschüssigem HCl , wäscht das Gel unter Zentrifugieren erst mit HCl -haltigem, dann mit reinem W., bis schließlich die Humussäure mit W. eine kolloide Suspension bildet, aus der die Humussäure durch langwieriges Zentrifugieren größtenteils wiedergewonnen werden kann. Die Humussäure ist (nach elektrischen Leitfähigkeitsbest.) eine dreibasische S., welche mit NH_3 u. NaOH Salze bildet und ein Äquivalentgewicht von ca. 339 (Mol.-Gew. also rund 1000) besitzt. Beim Trocknen bei 100° schwindet die Humussäure stark und geht unter Wasserverlust in eine harte, spröde M. über, welche sich leicht zu einem glänzenden, schwarzen und in W. unl. Pulver zerreiben läßt und bei längerer Einw. von NH_3 wieder aufquillt u. teilweise in Ammoniumhumat übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 651—60. 9/3. [10/2.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

H. Briem, *Die Gipsdüngewirkung beim Zuckerrübenbau.* Vf. tritt für die Kalk-, bzgl. Gipsdüngung in den Rübenwirtschaften, die bis heute vernachlässigt worden ist, ein. Eine stärkere Kalkung wird für die Rübenfelder um so dringender, als die Kalidüngung, die an manchen Orten überhand nimmt, auf den Boden entkalkend wirkt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 325—29. März.) RÜHLE.

Zwick, Fischer und Winkler, *Untersuchungen über die Wirkung brandsporenhaltigen Futters auf die Gesundheit der Haustiere.* Die an 3 Rindern, 3 Schafen u. 3 Ziegen mit Brandsporen angestellten Fütterungsverss., bei denen jedes Rind während der 52-tägigen Versuchsdauer insgesamt 9,5 kg, jedes Schaf und jede Ziege 4,75 kg reines Brandsporenmateriel erhielt, haben keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer schädlichen Wrkg. der Brandsporen ergeben. Ebenso wenig wie die Aufnahme der Sporen mit dem Futter hat sich die Inhalation u. die Aufnahme in den Lidsack bei Rindern als nachteilig gezeigt. Auch von kleinen Versuchstieren (Ratten, Meerschweinchen) wurden die mit dem Futter in großen Mengen verabreichten Brandsporen während einer Zeit von 75, bezw. 105 Tagen gut ertragen; sie veranlaßten bei diesen Tieren keinerlei Gesundheitsstörung. (Arbb. Kais. Gesund.-Amt 38. 450—84. März.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

W. Lenz, *Hilfsmittel zur Bestimmung kleinster Gewichtsmengen.* Ausführliche Erläuterung der Mikrowagen von WARBURG und IHMORI, SALVIONI, NERNST und RIESENFELD, NERNST-EMICH und STEELE-GRANT mit Abbildungen. (Apoth.-Ztg. 27. 189—92. 13/3. 200—2. 16/3. 209—10. 20/3. [Januar.] Steglitz.) HÖHN.

Friedrich Auerbach, *Freies Alkali in Mineralwässern.* Die sog. „alkalischen“ Mineralquellen verdanken ihren Namen nicht etwa einer alk. Rk. ihres W., sondern

dem Umstande, daß ein wesentlicher Teil der darin gel. Stoffe aus Carbonaten der Alkalien (vor allem NaHCO_3) besteht, die wegen der schwachen Säurenatur der CO_2 in ähnlicher Weise wie freies Alkali starke SS. abzustumpfen vermögen. Indessen ist es gerade bei den Mineralwässern, wo man alle, auch nur in kleinen Mengen vorhandenen Bestandteile möglichst genau zu ermitteln strebt, von Interesse, auch über den *Gehalt an etwa vorhandenem freiem Alkali* Rechenschaft zu geben. Dies gelingt auf physikalisch-chemischem Wege, indem man die Konzentration von OH' -Ion in wss. Lsgg. teils nach verschiedenen Methoden (colorimetrisch, elektrometrisch, reaktionskinetisch) unmittelbar bestimmt oder durch Rechnung aus den Gleichgewichten der sonst in der Lsg. vorhandenen Stoffe ableitet. Während die ersteren Verss. besonders für solche Lsgg. Anwendung finden, die von der Neutralität nur sehr wenig abweichen (z. B. für die Säfte des tierischen Körpers), ist für Mineralwässer die Berechnung aus der Analyse vorzuziehen. Die Grundlage der Berechnung des freien Alkalis ist in der Einleitung zum Deutschen Bäderbuche von HINTZ und GRÜNHUT ausführlich erörtert worden. Vf. erinnert hier nur daran, daß die Konstante des Gleichgewichts der hydrolytischen Spaltung von Soda (in Ionenschreibweise $\text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3' + \text{OH}'$) dabei die Hauptrolle spielt. Bezeichnet man die Konstante: $\frac{[\text{HCO}_3'] \cdot [\text{OH}']}{[\text{CO}_3'']}$, wo die in eckige

Klammern gesetzten Formeln die Konzentrationen der entsprechenden Ionenarten, ausgedrückt in Millimol auf 1 kg bedeuten sollen, mit k , ferner mit C die analyt. gefundene Gesamt- CO_2 , ebenfalls in Millimol auf 1 kg, schließlich mit d die in mg-Äquivalenten auf 1 kg ausgedrückte Summe der analyt. gefundenen, zur Bindung der CO_2 oder als freies Alkali verfügbaren Basen (in Ionenausdrucksweise: die Summe der für HCO_3' , CO_3'' u. OH' verfügbaren Kationenäquivalente), so ergibt sich für die Konzentrationen der drei fraglichen Bestandteile:

$$\begin{aligned} \text{CO}_3'' &= \frac{1}{2} (d + k) - \frac{1}{2} \sqrt{(d + k)^2 - 4 C (d - C)}, \\ [\text{HCO}_3'] &= C - [\text{CO}_3''], \text{OH}' = d - C [\text{CO}_3'']. \end{aligned}$$

HINTZ und GRÜNHUT hatten für die Hydrolysenkonstante k nach dem damaligen Stande der Kenntnisse die Zahl 0,8 benutzt. Die Hydrolyse der Alkalicarbonate ist aber bisher zu hoch angenommen worden (vgl. AUERBACH u. PICK, Arb. Kais. Gesundh.-Amt. 38. 243; C. 1911. II. 1175); nach dem Ergebnisse mehrerer unabhängiger Methoden ist die Konstante k bei 18° (in Millimol berechnet) nur zu rd. 0,1 anzusetzen. Mit der Temperatur ist diese Konstante veränderlich; es wird sich daher empfehlen, dies auch bei den hier betrachteten Rechnungen zu berücksichtigen u. in der oben angeführten Gleichung zu setzen: bei $10^\circ k = 0,05$, bei $18^\circ k = 0,1$, bei $25^\circ k = 0,2$ und bei $35^\circ k = 0,4$. Als Beispiele teilt Vf. die mit diesen Abänderungen durchgeführten Berechnungen der im D. Bäderbuche (S. 14) enthaltenen Quellen Kainzenbad, Warmbrunn und Tharandt mit.

In solchen Mineralwässern, die freie CO_2 in merklicher, wenn auch kleiner Menge enthalten, kann die Hydrolyse der Carbonate völlig vernachlässigt werden; freies Alkali ist darin nicht enthalten. Auch Carbonate spielen in diesen Lsgg. neben den Hydrocarbonaten keine Rolle. Die — ebenfalls nur auf rechnerischem Wege mögliche — Verteilung des analytisch gefundenen H_2S in Schwefelquellen auf freien und gebundenen H_2S (d. h. auf H_2S und HS' -Ion), wie sie im D. Bäderbuche durchgeführt ist, wird durch die neuen Konstanten nicht beeinflusst. (Arb. Kais. Gesund.-Amt 38. 562—65. März.)

PROSKAUER.

K. A. Hasselbalch, *Elektrometrische Reaktionsbestimmung kohlenensäurehaltiger Flüssigkeiten*. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 69—84. 30/3. 1912. — C. 1911. I. 683.)

BUSCH.

Sven Palitzsch, *Über die Verwendung von Methylrot bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 162—69. 30/3. 1912. [Juni 1911.] — C. 1912. I. 375.) BUSCH.

M. Dittrich und W. Eitel, *Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen durch direktes Erhitzen in Röhren aus geschmolzenem Bergkrystall.* (Vgl. S. 50.) Der Wasser- u. Kohlensäuregehalt von Mineralien läßt sich innerhalb etwa 1 Stunde durch bloßes Erhitzen in Quarzglasröhren (Abbildung der Apparatur s. im Original) bestimmen, wenn die Erhitzungstemp. hoch genug war. Gasgebläse ist nicht ausreichend, dagegen Erhitzen im elektrischen Ofen auf 1200—1250°. Auch für die Wasserbest. nach SIPÖCZ ist Erhitzen mit elektrischem Widerstandsofen (zuerst auf 850—900°, dann auf 1000—1050°) vorteilhaft. (Sitzungsber. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1912. 2. Abhandlung. 1—15. 26/3. [17/2.] Sep. von den Vf. Heidelberg. Lab. von DITTRICH.) GROSCHUFF.

Peter Klason und Hjalmar Mellquist, *Jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Selen in Schwefel und Kiesen.* Gelegentlich von Unterss. über den unregelmäßigen Gang von Sulfitstoffkochungen und dessen Ursachen (Verein Zellstoff- u. Papierchemiker 1909. 61) wurde von KLASON nachgewiesen, daß 1 mg Selen pro Liter der bei der Herst. angewandten Sulfitlauge mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, je nach der Temp., die schweflige S. derselben in Schwefelsäure, bezw. Gips und Schwefel umwandeln kann, was zu großen Störungen beim Prozeß des Kochens führen kann. Es wurde deshalb eine Methode zur Best. solcher kleinen Mengen Selen im Rohmaterial für die Darst. der schwefligen S. ausgearbeitet.

Jodometrische Best. der selenigen Säure. Das Selen wird zunächst in selenige Säure übergeführt (vgl. unten). Diese wird in einem Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gel., auf 100—300 ccm verd. und mit 2—10 Tropfen chlorfreier HCl (D. 1,19) versetzt. Der Kolben wird auf dem Wasserbad erwärmt, die Luft über der Lsg. durch CO₂ verdrängt; dann werden 2—5 g jodatfreies KJ zugesetzt, geschüttelt, bis das Jodkalium gel. ist, in fließendem W. abgekühlt und 1 Stde. lang im Dunkeln stehen gelassen, worauf das freigemachte Jod mittels $\frac{1}{100}$ -n. Thio-sulfatlg. mit Stärkelsg. titriert wird. — Selensäure wird im Gegensatz zu vorläufigen Angaben von J. KÖHLER (Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker 1909. 76) von HJ nicht reduziert. — Die *Best. der selenigen Säure nach der Thio-sulfatmethode* (NORRIS, FAY, Amer. Chem. Journ. 18. 703; C. 96. II. 1007) liefert etwas zu niedrige Resultate; die Fehler scheinen bei steigendem Se-Gehalt zuzunehmen.

Überführung des Selen in selenige Säure. Es wird eine Methode beschrieben, durch welche das auf einem Asbestfilter befindliche Selen quantitativ in selenige S. auf trockenem Wege durch Erhitzen in Sauerstoff in einer zur gewichtsanalytischen Best. von Zucker verwendeten Röhre übergeführt wird (vgl. Original). Ist das Selen mit S gemischt, so ist es nicht eher als oxydiert zu betrachten, bis die gesamte SO₂ aus der Röhre ausgetrieben ist. Anwesendes Te wird bei dieser Methode umgangen, da beim Herauslösen der selenigen S. aus der Röhre die in W. unl. tellurige S. zurückbleibt.

Bestimmung von Selen und Schwefel. Wenn man eine Mischung von Se und S in einer Glasröhre unter Durchleitung eines Luftstromes verbrennt und die Gase durch eine am anderen Ende der Röhre eingepackte dicke Asbestschicht hindurchgehen läßt, so wird fast die gesamte Menge des Se in der roten Form vom Asbestfilter aufgefangen. Dies deutet darauf hin, daß beim Rösten von selenhaltigen Schwefel- und Kiessorten das Se in den Röstgasen ausschließlich als Metall in feinverteiltem Zustand vorkommt. Ist das Filter hinreichend dicht ge-

macht, so wird es so vollständig aufgefangen, daß diese Methode (bei Anwendung von O statt Luft zur Oxydation) zur quantitativen Best. im Schwefel verwendet werden kann. Die Menge des sich hierbei auch bildenden, durch den Rettichgeruch wahrnehmbaren Selensuboxyds ist so gering, daß es nicht direkt nachzuweisen ist. Die aus der Verbrennungsröhre entweichenden Gase werden durch einen Kolben mit der für die Bindung des S nötigen Menge Kalilauge, sowie durch eine Waschflasche mit rauchender HNO_3 zur Bindung des etwa nicht zurückgehaltenen Se geleitet. Das Se wird durch eine w., konz. Cyankaliumlsg. aus der Röhre u. dem Asbestpfropfen herausgelöst u. aus dieser Lsg. durch starkes Ansäuern mit HCl unter Einleiten von SO_2 ausgefällt. Bei Ggw. von viel Salzen muß die Lsg. in der Wärme stehen und abdunsten, bis die Salze auszukristallisieren beginnen. Das Selen wird in der oben angegebenen Weise in die selenige S. übergeführt und diese jodometrisch bestimmt. Es wurden so gefunden in japanischem Schwefel 0,00011—0,00202%, in sizilianischem 0,00009% Selen. — Tellur bleibt wegen der geringeren Flüchtigkeit der tellurigen S. in der Asche zurück. — Auch das im S vorkommende Arsen kann in dieser Weise bestimmt werden; die gebildete Arsensäure geht ebenfalls in die Cyankaliumlsg. — Nach der Passage durch das Asbestfilter sind die Gase vollkommen farblos und durchsichtig.

Bestimmung von Selen in Kiesen. 20—30 g feingeriebener Kies werden in konz. HCl (D. 1,19) unter Zusatz von KClO_3 gelöst, die Lsg. wird filtriert und Stücke metallischen Zinks zugesetzt, bis das gesamte FeCl_2 reduziert worden war; die Lsg. wird mit HCl angesäuert und gekocht, mit SnCl_2 versetzt, das ausgeschiedene Se zur Befreiung von As in einer Cyankaliumlsg. gel., mit HCl ausgefällt, zu seleniger S. oxydiert und jodometrisch titriert. In Faluner Kies wurden so 0,00895—0,00901% Se gefunden.

Je höher die Temp. im Ofen und je schärfer die Abröstung des Schwefels ist, ein um so größerer Prozentsatz des im Kies enthaltenen Se geht in die Röstgase über. Offenbar wird ein Teil des Selens in Selenat übergeführt, dessen Zers. der Temp. proportional ist. Nur der Teil, der beim Rösten übergeht, kann einen Einfluß bei der Darst. der Sulfitsäure haben. — Als Mineralien, die zum Auftreten des Selens im Faluner Kies Anlaß geben, kommen Galenobismutit (Weibullit, $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Se}_3$) und Platynit, $\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Se}_3$ (vgl. FLINK, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 35) in Betracht. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 18. 1—14. [26/4. 1911.]; Ztschr. f. angew. Ch. 25. 514—18. 15/3. 1912. [8/12. 1911.] Techn. Hochschule Stockholm.)

BLOCH.

R. Koefoed, *Einige Bemerkungen über die jodometrische Säuretitrierung und über Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 52—68. 30/3. 1912. — C. 1911. I. 349.)

BUSCH.

F. Gercke und **N. Patzukow**, *Schnellverfahren zur Kohlenstoffbestimmung in Ferrochrom.* Das von den Vf. früher für die *Kohlenstoffbestimmung in Schlacken und Aschen* (Bull. Polytechn. Verein Moskau 1911. Nr. 2) vereinfachte Verf. von v. KONEK (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 516; 17. 771. 886. 888; C. 1903. II. 217; 1904. II. 151. 472. 473) läßt sich mit gutem Erfolge (die Resultate stimmen ausgezeichnet mit der Verbrennung mit Bi_2O_3 überein) auch für die C-Best. in Ferrochrom verwenden: Man mischt 0,2 g des im Achatmörser sehr fein gepulverten Ferrochroms mit der 10-fachen Menge Na_2O_2 in einem Porzellantiegel (ca. 20 ccm Inhalt), stellt diesen zugedeckt in einen größeren Eisen- oder Nickeltiegel, der zum Schutz gegen die Gasflamme seinerseits zugedeckt in ein in eine Asbestplatte geschnittenes Loch gehängt wird, erhitzt 10 Min. lang zur Dunkelrotglut (ca. 500°), läßt den Tiegel nach vollendetem Zusammenschmelzen im Exsiccator erkalten,

bringt ihn samt Schmelze in einen weithalsigen Rundkolben, dessen Gummistopfen ein mit Natronkalkröhrchen versehenes Gaseinleitungsrohr, an welches noch ein verschließbarer Trichter angeschmolzen ist, und ein Gasableitungsrohr trägt, das mit Rückflußkühler (Bleirohr) versehen und mit Trockenapp. (nach WINKLER mit konz. H_2SO_4), Natronkalkröhrchen (zur Wägung der CO_2) u. einem Aspirator verbunden ist, und läßt durch den Trichter tropfenweise H_2SO_4 (1:1) eintreten. Den CO_2 -Gehalt des Na_2O_2 bestimmt man gesondert. (Stahl u. Eisen 32. 439—40. 14/3. Moskau.)

GROSCHUFF.

Rudolf Fieber, *Rasche und genaue Bestimmung des Wolframs im Ferrowolfram.* 0,5 g des äußerst fein gepulverten Ferrowolframs werden mit 10—15 ccm Brom bei gelinder Wärme behandelt, dann werden 30 ccm konz. HCl hinzugefügt. Sollte hierbei ein ungel. Rückstand bleiben, so fügt man noch 5—10 ccm Br hinzu; das überschüssige Br vertreibt man durch allmählich gesteigerte Hitze, setzt 1—2 ccm konz. HNO_3 und 2—3 Tropfen Flußsäure hinzu, engt die Fl. durch Abdampfen ein, nimmt mit 40 ccm HCl (1:5) auf, kocht auf und läßt zum Absitzen des Nd. einige Minuten stehen. Der Nd. wird auf ein aschenfreies Doppelfilter gebracht, mit W. und HCl abwechselnd gewaschen, mit Ammoniumnitrat befeuchtet, verascht, gegläht und gewogen. Die rein gelbe Wolframsäure wird durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure von anhaftender Kieselsäure befreit. Die Best. dauert 2—2½ Stdn. und gibt sehr genaue Werte. (Chem.-Ztg. 36. 334. 26/3. Schoellerwerke Ternitz.)

JUNG.

Harold Hibbert, *Die quantitative Bestimmung von Oxy-, Amino- und Imino-derivaten organischer Verbindungen mittels des Grignardschen Reagenses u. die Natur der in Lösungen stattfindenden Veränderungen.* Das Verf. von ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3590; C. 1911. I. 351) zur Best. von aktivem H in organischen Verbb. ist nicht ohne weiteres allgemein anwendbar; denn wenn man nach HIBBERT und SUDBOROUGH (Journ. Chem. Soc. London 85. 933; C. 1904. II. 733) Phenetol als Lösungsmittel verwendet, erhält man für die meisten Oxyverb., für die einfacheren Alkohole auch in Amyläther, zu kleine Werte. Diese Abweichungen treten immer dann auf, wenn das Additionsprod. der Oxyverb. u. des GRIGNARDSchen Reagenses 1. ist. Da ein abnormer Reaktionsverlauf nicht festzustellen war u. das Verhältnis: Theoretische Menge CH_4 : gefundener Menge CH_4 für die einzelnen Verbb. einen ziemlich konstanten Wert hat, der durch eine veränderte Menge des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Ketonen (vgl. das folgende Referat) und anderen Stoffen nicht beeinflußt wird, so kann man vielleicht annehmen, daß in solchen Fällen zwei verschiedene Additionsprodd.: $[R \cdot O(H) \cdots Mg(CH_3)]J$ und $[R \cdot O(H) \cdots Mg(J)]CH_3$, event. auch unter Mitwrkg. des Lösungsmittels, in einem konstanten Mengenverhältnis entstehen, von denen nur das erste unter B. von CH_4 zerfällt. Auch aromatische Amine geben in Phenetol zu kleine Werte, in Amyläther aber normale. Dagegen sind die Additionsverb. der einfacheren aliphatischen Amine in Phenetol oder Amyläther so beständig, daß entweder überhaupt keine CH_4 -Entw. bei gewöhnlicher Temp. eintritt (Diisobutylamin), oder die Gasentw. zu langsam verläuft. Ob das von ZEREWITINOW als Lösungsmittel vorgeschlagene Pyridin, für das man wohl auch Dimethylanilin verwenden kann, in allen diesen Fällen richtige Resultate gibt, steht noch dahin. (Journ. Chem. Soc. London 101. 328—41. Februar. Wilmington. Delaware. E. J. DU PONT DE NEMOURS Powder Co. Experimental Station.)

FRANZ.

Harold Hibbert, *Ein Verfahren zur Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen.* Da die bei Aufwendung überschüssigen Methyl-

magnesiumjodids in Phenetol aus einer Oxyverb., z. B. α -Naphthol, entwickelte Menge CH_4 unabhängig von der Anwesenheit eines Ketons (vgl. vorstehendes Ref.) ist, das doch ebenfalls die GRIGNARDSche Verb. addiert, muß die Differenz der bei Aufwendung von 1 Mol. CH_3MgJ per 1 Mol. α -Naphthol in Ggw. eines Ketons entwickelten Menge CH_4 und der aus der Oxyverb. überhaupt zu erwartenden Menge CH_4 auf die Anlagerung von CH_3MgJ an das Keton zurückgeführt werden, die um so größer sein wird, je größer die Reaktionsfähigkeit des Ketons gegen CH_3MgJ im Vergleich mit der des α -Naphthols ist. Arbeitet man also mit äquimolekularen Mengen verschiedener Ketone, so ergibt sich hier unter gewissen Voraussetzungen eine Möglichkeit, die *relative Reaktionsfähigkeit der Ketone gegen CH_3MgJ* zu messen. Vorvers. nach diesem Verf. lassen die bekannte größere Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Ketone gegenüber der der aromatischen Ketone deutlich erkennen. Das Verf. dürfte auch für andere Klassen von Verb., die mit GRIGNARDSchen Verb. ohne Gasentw. reagieren, geeignet sein. (Journ. Chem. Soc. London 101. 341—44. Februar.) FRANZ.

Harold Hibbert und Archibald Wise, *Eine neue Methode zur Trennung tertiärer von sekundären und primären Aminen*. Das im vorst. Ref. beschriebene Verf. läßt sich auch benutzen, um die *Reaktionsfähigkeit* primärer oder sekundärer *Amine* gegen CH_3MgJ mit der der tertiären zu vergleichen, denn die aus primären oder sekundären Aminen u. CH_3MgJ entstehenden Additionsprodd. zerfallen sofort unter CH_4 -Entw., wobei recht beständige Verb. vom Typus $\text{R}\cdot\text{NH}(\text{MgJ})$ und $\text{R}_2\text{N}(\text{MgJ})$ entstehen, während die Additionsverb. der tertiären Amine in dieser Weise nicht zerfallen können. Nach diesem Verf. wurde gefunden, daß Monoäthylanilin viel schneller als Diäthylanilin mit CH_3MgJ reagiert. Die geringe Reaktionsfähigkeit der tertiären Base läßt aber vermuten, daß ihr Additionsprod. nur relativ wenig beständig (vgl. auch TSCHELINZEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1495; C. 1907. II. 1230) ist, was dadurch bestätigt wurde, daß dasselbe schon bei 200—280° in seine Komponenten zerfällt. Da bei dieser Temp. die Prodd. aus primären und sekundären Aminen noch völlig beständig sind, so kann man *tertiäre Amine* von jenen trennen, indem man das Gemisch von Aminen mit überschüss. äth. CH_3MgJ behandelt, den Ä. verjagt und den Rückstand auf 200—280° erhitzt, wobei reines tertiäres Amin übergeht; aus dem Rückstand lassen sich die primären oder sekundären Amine mittels NaOH freimachen. Das Verf. hat sich bei aliphatischen und aromatischen Aminen bewährt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 344—47. Februar.) FRANZ.

A. A. Besson, *Über Milchsäureanalyse*. (Vgl. Chem.-Ztg. 35. 1209; C. 1911. II. 1885.) Nochmalige Erwiderung auf Einwände gegen das Verf. des Vfs. (Chem.-Ztg. 36. 297. 16/3. Basel.) RÜHLE.

J. M. Albahary, *Citronensäure*. Nach einer Übersicht über V. u. physiologische Wirksamkeit der Citronensäure gibt Vf. eine Methode zur Trennung von anderen organischen SS.: Die zu untersuchende Substanz wird zunächst mit der gleichen Menge neutralem 90%ig. A., sodann mit angesäuertem A. (1% HCl) ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden mit NH_3 neutralisiert, der A. abdestilliert u. der Rückstand in W. aufgenommen u. mit einer Lsg. von Bleiacetat ausgefällt. Nd. 1 Stde. mit verd. Essigsäure bei 70° ausziehen, Bleimalat geht in Lsg. und wird nach dem Neutralisieren und Füllen mit A. entweder als Kalksalz oder durch Titration quantitativ bestimmt. Der in verd. Essigsäure unl. Rückstand kann aus den Bleisalzen der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure bestehen. Wss. Lsg. mit H_2S entbleien und Filtrat auf dem Wasserbade stark konzentrieren. Versetzen mit Kaliumacetat und mehr als 2 Vol. 95%ig. A. Kaliumtartrat fällt aus, ab-

filtrieren und nach dem Trocknen wägen. Filtrat mit Essigsäure ansäuern, mit CaCl_2 versetzen und 24 Stdn. lauwarm stehenlassen. Nd. ist Calciumoxalat. Wird entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch mit KMnO_4 bestimmt. Das Filtrat kann noch Bernsteinsäure und Citronensäure enthalten. Zu ihrer Best. teilt man die Lsg. in 2 Teile. Der eine wird mit FeCl_3 versetzt, Bernsteinsäure fällt quantitativ als basisches Eisensuccinat, $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Der zweite Teil der Lsg. wird stark konzentriert, mit der 3-fachen Menge A. versetzt u. mit Bariumacetat gefällt. Nd. Bariumsuccinat u. -citrat. Abfiltrieren, mit A., waschen, trocknen und wägen. Nachstehende Tabelle gibt die Werte für Citronen- und Apfelsäure, die so in den hauptsächlichsten Früchten und Nahrungsmitteln bestimmt wurden:

Substanz	Säuregehalt	Substanz	Säuregehalt
Citrus Limonum	7,154—9,27 (C)	Himbeeren . .	1,07 —1,98 (C + A)
Citrus Limetta .	6,605—7,68 (C)	Brombeeren . .	0,19 —1,86 (C + A)
Apfel	0,39 —1,64 (C + A)	Stachelbeeren .	1,03 —2,40 (C + A)
davon	0,19 —1,10 (C)	Johannisbeeren	
Birne	Spur.—0,58 (C + A)	(rot)	1,84 —2,53 (C + A)
davon	0,13 —0,25 (C)	davon	0,64 —1,02 (C)
Zwetschen . . .	0,73 —0,95 (C + A)	Johannisbeeren	
Pflaumen	0,27 —1,33 (C + A)	(weiß)	2,20 (C)
Reineclauden . .	0,86 —0,96 (C + A)	Johannisbeeren	
Mirabellen . . .	0,49 —0,58 (C + A)	(schwarz) . . .	3,50 (C)
Pfirsich	0,61 —1,10 (C + A)	Citronensaft . .	7,684—7,782 (C)
Aprikosen	0,75 —1,80 (C + A)	Brombeersaft . .	2,685 (C)
Kirschen	0,32 —0,58 (C + A)	Heidelbeeren . .	2,44 —2,80 (C + A)
Sauerkirschen . .	0,35 —1,86 (C + A)	davon	1,00 —1,20 (C)
Weintrauben . .	0,49 —1,36 (C + A)	Preißelbeeren . .	1,40 (C + A)
Erdbeeren	0,52 —1,65 (C + A)	Milch	0,54 —1,00 (C als
davon	1,05 —1,18 (C)		Kalksalz)

Als Anhang sind die hauptsächlichsten Gesetze über den Gebrauch von Citronensäure als Zusatz zu Nahrungs- u. Genußmitteln beigefügt. (Ann. des Falsifications 5. 147—53. März.) GRIMME.

Leonard A. Levy, *Die schnelle Bestimmung von Kohlenoxyd*. Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. beruht auf der Oxydation des CO mittels Jodpentoxyd. Das oxydierte Gas wird durch ein gemessenes Volumen einer mit Phenolphthalein gefärbten Barytsg. bekannten Gehaltes geleitet bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Da die Menge des in Rk. getretenen Baryts bekannt ist u. ebenso die Menge des durchgeleiteten Gases, so kann die darin enthalten gewesene Menge CO_2 , bzgl. CO berechnet werden. Die Bedingungen, unter denen einfach u. schnell genaue Ergebnisse erhalten werden, werden erörtert u. der verwendete App. nach Einrichtung und Handhabung an Hand einer Abbildung beschrieben; der App. ist zu beziehen von ALEXANDER WRIGHT and Co. Ltd., Westminster. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1437—40. 30/12. [4/12.*] 1911.) RÜHLE.

J. Böeseken und H. Waterman, *Über eine biochemische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Salicylsäure neben überschüssiger p-Oxybenzoesäure*. p-Oxybenzoesäure wird von Penicillium glaucum als C-Quelle verwertet, wogegen Salicylsäure eine hemmende Wrkg. auf das Wachstum dieses Organismus ausübt. Zur Best. kleiner Mengen Salicylsäure neben p-Oxybenzoesäure kann man nun folgendermaßen verfahren. Man löst 3 g p-Oxybenzoesäure, 0,5 g K_2HPO_4 , 0,5 g NH_4Cl u. 0,2 g MgSO_4 in 1 l H_2O , versetzt mehrere Erlenmeyerkolben mit gleichen Mengen

dieser Lsg., fügt aufsteigende Mengen Salicylsäure hinzu, sterilisiert durch Aufkochen, impft mit geringen Mengen derselben Penicilliumkultur, behandelt eine 0,3%ig. Lsg. des zu untersuchenden Säuregemisches in derselben Weise und vergleicht die Entw. der Kultur in letztgenannter Lsg. mit der in den Standardlsgg. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 548—52. 8/12. [25/11.*] 1911. Delft. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

C. v. Stilliger, *Zur Frage der Naphthalinbestimmung im Waschöl*. Zur Entfernung des W. läßt man das Waschöl erst abstehen, dann behandelt man es mit geschmolzenem Chlorcalcium. 100 ccm des Öles destilliert man aus einem Kochkolben mit vorgelegtem LIEBIGSchen Kühler. Steigt die Temp. über 100°, so läßt man das W. aus dem Kühler abfließen, bei 200° schiebt man über das Kühlerrohr einen Meßzylinder. Man vermeidet so Verstopfungen und Verluste durch Verdampfen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 138. 10/2. Eger.) LEIMBACH.

Domke, *Hilfstabellen für Zuckeruntersuchungen auf Grund der von der „Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung“ angenommenen Tafel der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission für die Normaltemperatur 20° berechnet*. Von den 4 Tabellen finden Tabelle 1 u. 2 bei pyknometrischen Bestst. der Konzentration von Zuckerlsgg. Anwendung [1. Ermittlung der Konzentration aus der scheinbaren D.²⁰, 2. aus dem Verhältnisse:

$$q = \frac{(\text{Zuckerlsg.} + \text{Wasser}) - (\text{Wasser})}{(\text{Zuckerlsg.})};$$

Tabelle 3 dient zur Umrechnung der bei verschiedenen Temp. abgelesenen Gewicht-% (Grade BRIX) auf solche für 20° und Tabelle 4 zur Entnahme der in kg angegebenen Menge des Zuckers, die bei 20° in einem cbm Lsg. enthalten ist. Die Herleitung der Tabellen, sowie die Art ihrer Verwendung wird erörtert (vgl. nachf. Ref.). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 302—11. März.) RÜHLE.

O. Schrefeld, *Die Ermittlung des Prozentgehaltes von Zuckerlösungen aus der gefundenen Dichte mittels der Tabelle der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission*. Die Benutzung der von der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission aufgestellten „Tafel zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Rohrzuckerlösungen aus dem Prozentgehalte“ setzt die Umrechnung der nach den üblichen Verff. (Pyknometer, MOHR-WESTPHALSche Wage) erhaltenen sog. „scheinbaren“ Dichte in die „wahre“ D.₄²⁰ voraus. Diese immerhin umständliche Rechnung, die eingehend erörtert wird, wird durch die von DOMKE (vgl. vorst. Ref.) berechnete Tabelle 1 gegenstandslos gemacht. Auf diese und die 3 anderen Tabellen DOMKES (l. c.) wird verwiesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 312—18. März. Analyt. Lab. im Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

G. Halphen, *Untersuchungen über die Fiehesche Reaktion*. Die Ansichten über den Wert der FIEHESchen Rk. zum Nachweis von Invertzucker in Honig sind so different, daß Vf. es unternommen hat, die Rk. systematisch nachzuprüfen. Vor allem waren 3 Fragen zu klären, ob die Rk. nur für Furfurol charakteristisch ist, oder ob auch andere Verbb. die gleiche oder ähnliche Färbungen geben; welches ist die beste Ausführungsmethode, und läßt sich die Rk. zu einer quantitativen Best. ausarbeiten; hat die Erhitzung großen Einfluß? — Vf. konnte konstatieren, daß außer Furfurol eine ganze Reihe anderer Verbb., vor allem aldehydartiger Natur, mit Resorcin-HCl Farbrkk. geben, so z. B. Vanillin, Heliotropin, Anisaldehyd, Benzaldehyd und zahlreiche äth. Öle. Vermutet man solche Substanzen in einem

Honig, so muß man sie aus der wss. Lsg. mit PAe. ausschütteln, worin Furfurol unl. ist. Außerdem tritt die Rk. in Ggw. von reichlich A. nur mit Furfurol ein. Ein anderer Vers. zeigt, daß Furfurolverb. in äth.-alkoh. Lsg. auch ohne Zusatz von Resorcin mit HCl unter Rotfärbung reagieren.

Die nächsten Verss. des Vfs. beschäftigen sich damit, das beste Verhältnis der verschiedenen Faktoren der Rk. herauszufinden. Die besten Resultate wurden erlangt bei Anwendung von 2 ccm der getrockneten, äth. Lsg., 2,5 ccm absol. A., 0,3 ccm HCl und 0,02 g Resorcin. — Erhitzung des Honigs bewirkt selbst bei garantiert echten Sorten Eintritt der Rk., und zwar um so schneller, je mehr organische S. in ihm enthalten ist. Vf. kommt zu dem Schluß, daß beim Arbeiten nach der offiziellen Methode man stets die Farbreaktion bekommen wird, wenn der Honig gewisse aromatische Stoffe enthält, Zusatz von A. oder vorheriges Ausschütteln der wss. Lsg. mit PAe. macht diesen Einfluß unschädlich. Außerdem gestattet die Methode einen Einblick in die Menge der Furfurolverb. Zusatz von NaCl macht die Rk. deutlicher. (Ann. des Falsifications 5. 105—15. März. Lab. des Finanzministeriums.) GRIMME.

L. Stoecklin, *Die Fiesche Reaktion in der Honiganalyse*. Nach einer Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über diese Rk. gibt Vf. Vorschriften zur Herst. von garantiert reinen Reagenzien für die Rk. nebst Angaben für ihre Prüfung auf Reinheit. Das gemischte Reagens wird hergestellt durch Auflösen von 2,8 g sublimiertem Resorcin in 100 ccm W. und längeres Schütteln mit wenig reinsten Blutkohle. 36 ccm des Filtrats werden mit HCl (D. 1,19) auf 100 ccm aufgefüllt. Man erhält so eine Lsg. von 1,0 g Resorcin in 100 ccm HCl (25%ig.), die sich beim Aufbewahren im Dunkeln unbegrenzt hält. Zur Ausführung der Rk. verreibt man 5 g Honig 4—5 Min. lang mit 20 ccm Ä. Alsdann gibt man in zwei Probiergläser 10 ccm des Reagenses, in das eine 10 ccm reinen Ä., in das andere filtriert man die äth. Lsg. des Honigs. Die Gläser werden wohl verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. Betreffs des Farbtones spricht FIEBE von einem Orangerot, welches über Kirschrot in Braun übergeht, WITTE nennt die Farbe blaurot. Vf. präciert den Ton, und nennt ihn in Anlehnung an die Nomenklatur der Farbenchemie „Rot 2 B bis 3 B“, d. h. ein Rot mit 2—3 Einheiten Blau, analog dem Rot 2 J, welches von orangerotem Ton mit 2 Einheiten Gelb ist. Beigegeben sind Angaben über die spektroskopische Best. des Farbtones. (Ann. des Falsifications 5. 116—21. März. Amiens. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Paul de Lylle, *Verfahren zur Unterscheidung der Teeaufgüsse von denjenigen des Maté*. Die Aufgüsse von Tee sind blaßbraun, diejenigen von Maté grünlich-gelb. In den Teeaufgüssen ruft NH_3 eine rote Färbung, Mercurinitrat und Kalkwasser einen braunen Nd., Kaliumquecksilberjodid eine dunkelgraue Fällung, Natronlauge eine gelbe Färbung, Magnesiummischung einen braunen Nd. hervor. In den Matéaufgüssen entsteht durch dieselben Reagenzien eine grüne Färbung, bezw. Fällung. AgNO_3 erzeugt im Teeaufguß einen dunkelroten, im Matéaufguß einen schwarzen Nd. FeCl_3 ruft im Teeaufguß einen dunkelroten, im Matéaufguß einen dunkelgrünen, in Essigsäure l. Nd. hervor. Im Teeaufguß entsteht durch Phenolphthalein und Bleiessig ein milchkaffeefarbener Nd., durch ZnSO_4 eine Trübung, während im Matéinfus in den beiden ersteren Fällen eine milchig grüne Fällung, im letzteren Falle eine grüne Färbung und ein brauner Nd. sich bildet. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 84. 15/3. Lille.) DÜSTERBEHN.

Carl Weber, *Eine neue Methode zum Nachweis der Harnsäure im Blute*. Die von A. KOWARSKY im Institut für medizinische Diagnostik ausgearbeitete Methode

besteht darin, daß 10 ccm Blut enteiweißt werden, indem das Blut in eine Mischung aus 30 ccm physiologischer Kochsalzlg. und 50 ccm 0,5%ig. Monokaliumphosphatlg. gebracht und zum Sieden erhitzt wird. Man läßt etwa 2 Minuten kochen und filtriert heiß in eine Porzellanschale, kocht Filter und Filtrückstand nochmals und filtriert. Die Filtrate werden auf 3—4 ccm eingedampft. Der Rest wird in ein Zentrifugenröhrchen gebracht und 5—6 Minuten zentrifugiert. Die Fl. gießt man in ein anderes Zentrifugenröhrchen und fügt 6—7 Tropfen einer 10%ig. NaOH-Lsg. hinzu, sättigt mit Ammoniumchlorid (1,0—1,2 g) und läßt zur Abscheidung des Ammoniumurats bis zum nächsten Tage stehen. Hierauf wird zur Lsg. des überschüssigen Ammoniumchlorids tropfenweise W. zugesetzt u. 10 Minuten zentrifugiert. Die Fl. wird abgegossen und der Rückstand zur Abscheidung der Harnsäure mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt. Das Sediment wird gemischt und 3—4 Stdn. stehen gelassen. Einen Tropfen untersucht man mkr. auf Harnsäure, mit einem anderen Tropfen führt man die Murexidprobe aus, die durch Verwendung von verd. HNO₃ empfindlicher wird. Zur quantitativen Best. der Harnsäure werden in das Röhrchen 2—3 ccm W. und etwas Pepsin gebracht. Man schüttelt durch und stellt es in den Brutschrank, wodurch eventuell vorhandenes Eiweiß verdaut wird. Hierauf wird zentrifugiert, das Harnsäuresediment mit A. mittels Zentrifuge ausgewaschen, bis der A. neutral reagiert. Man bringt nun in das Röhrchen 2 ccm einer $\frac{1}{50}$ -n. Piperidinlg. zur Auflösung der Harnsäure und titriert die überschüssige Piperidinlg. mit $\frac{1}{200}$ -n. H₂SO₄ zurück. (Pharmaz. Ztg. 57. 252. 27/3. Kurmittelhaus Bad Kissingen.)

JUNG.

Aufrecht, Über eine neue Methode zum Nachweis der Harnsäure im Blute. Die von WEBER (vgl. vorstehendes Referat) mitgeteilte Methode ist nicht von A. KOWARSKY ausgearbeitet worden, sondern bereits vom Vf. (Berl. klin. Wchschr. 1911) beschrieben worden. (Pharmaz. Ztg. 57. 260. 30/3. Berlin.)

JUNG.

P. v. Grützner, Ein einfaches Colorimeter nebst Bemerkungen über die Verdauungskraft von „reinem Pepsin“. Vf. zeigt zunächst, daß seine zum Nachweis der peptischen Wrkg. empfohlene „Carminpikrinmethode“ (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 63; C. 1911. II. 701) allen anderen und besonders der METTSchen sehr überlegen ist, und beschreibt dann ein Keilcolorimeter (Einzelheiten vgl. Original), das bei der Ausführung der Bestst. zu empfehlen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 545—54. 18/3. Tübingen.)

RONA.

H. Dubovitz, Eine interessante Methode zur Bestimmung des Stearins und des Oleins in Fettsäuren. Vf. ermittelt die prozentuale Zus. der Fettsäuren durch Pressung sowohl für Laboratoriumsbestst., wofür 100—200 g der Fettsäuren genügen, als auch für Betriebsverss. in folgender Weise: Die in Kuchenformen gegossenen, abgewogenen Fettsäuren werden bei Laboratoriumsverss. in Leinentüchern, bei Betriebsverss. in Kameelhaartüchern nochmals gewogen, sodann in Metallgefäße gegeben, die äußerlich mit W. auf die Temp. gekühlt werden, die dem Durchschnittstiter der Oleinproduktion gleich ist; bei wissenschaftlichen Verss. werden die Fettsäuren auf +6° gekühlt, bei Betriebsverss. werden sie vor dem Einschlagen in den Tüchern gekühlt. Die abgekühlten Fettsäuren werden einer langsamen, gleichmäßigen Pressung unterworfen, die abfließende Ölsäure zur Kontrolle ihres E. aufgefangen, doch braucht man nur so lange zu pressen, bis das Abfließen der Ölsäure augensichtlich aufhört. Aus dem Gewichtsverlust der Kuchen erfährt man die bei der ersten Pressung erhaltbare Menge Ölsäure. Man setzt dann die Pressung bei 40—50° fort, wobei sämtliche flüssige Fettsäuren nebst einem Teil der festen Fettsäuren abfließen. Die aus der Warmpresse abfließende Fettsäure

nennt man Retourfettsäure, weil sie in die Fabrikation zurückwandert; ihr E. und die prozentuale Zus. sind mit denjenigen der Ausgangsfettsäuren fast identisch. War die Menge der zum Pressen abgewogenen Fettsäure gleich 1, m die in %, ausgedrückte Menge des bei der ersten Pressung gewinnbaren Stearins, q die Menge der Retourfettsäuren, $n + 1$ die Zahl der Pressungen (es genügt völlig, wenn $n + 1 = 7$), so ergibt sich die Menge des in den Fettsäuren enthaltenen Stearins nach der Formel: $M = m \frac{q^n - 1}{q - 1}$. Voraussetzung bei diesem Verf. ist a) der E.

des Oleins sei mit dem Durchschnittstiter der Ölsäureproduktion der Fabrik identisch oder bei wissenschaftlichen Verss. der möglichst niedrigste, und b) der E. der Retourfettsäure sei mit demjenigen der zu untersuchenden Fettsäure identisch. Der Titer der Retourfettsäure differiert mit dem Titer der Originalfettsäure höchstens um 1—2°. Ist der E. der Retourfettsäure (tr) höher als der der Originalfettsäure (tf), so ist die Menge des beizumischenden Oleins $ms = 100 \frac{tr - tf}{tr - to}$, wobei to

den E. der Ölsäure bezeichnet. Ist der Titer der Retourfettsäure niedriger als der der Originalfettsäure, so muß ein Teil des Stearins zu den Retourfettsäuren gegeben werden, und diese Menge ist: $ms = 100 \frac{tf - tr}{ts - tr}$, wobei ts den Titer des

Stearins bedeutet. (Seifensieder-Ztg. 39. 298—99. 20/3.)

ROTH-Cöthen.

S. Facchini und W. Dorta, *Ein neuer Beitrag zum Studium der Fettsäuren*. Vf. haben bereits in einer vorläufigen Mitteilung (Annuario della Soc. Chim. Ital., Sezione di Roma, 1910) zur qualitativen Trennung der fl. von den festen Fettsäuren die Anwendung von Aceton in der Kälte empfohlen. Im Anschluß daran studierten Vf. das Verhalten der K- und Na-Salze der fl. und festen Fettsäuren gegenüber Aceton. Die Alkalisalze der höheren festen Fettsäuren sind in reinem, wasserfreiem Aceton bei gewöhnlicher Temp. praktisch unl.; die Löslichkeit nimmt mit der Verdünnung und mit der Temp. zu; 1 g palmitin- oder stearinsäures Natrium ist in etwa 100 ccm 80%ig. sd. Aceton l.; mehr l. ist das Na-Salz der Myristinsäure. Aus der Acetonlsg. krystallisieren die Na-Salze nicht aus, sondern die Lsg. erstarrt zu einer durchsichtigen, gallertartigen M. Kaliumstearat ist in 90%ig. Aceton fast unl., etwas löslicher ist Kaliumpalmitat. Mit der Abnahme des Mol-Gew. in der homologen Reihe nimmt die Löslichkeit regelmäßig zu. Beim Erhitzen sind die K-Salze der festen Fettsäuren mit Ausnahme des Kaliumstearats in 90%ig. Aceton völlig l. Aus einer Lsg. von z. B. 1 g fettsaurem Kalium in 100 ccm 90%ig. Aceton krystallisiert bei etwa 46° das Kaliumstearat, bei etwa 30—28° das Kaliumpalmitat, dagegen das K-Salz der Myristinsäure unter den gleichen Bedingungen nicht bei gewöhnlicher Temp. Aus 95%ig. Aceton krystallisiert es z. B. bei etwa 30°. Unter den gleichen Konzentrations- und Temperaturbedingungen bleiben dagegen die K-Salze der fl. ungesättigten SS. völlig in Lsg. Auf diese Tatsachen läßt sich eine quantitative Trennung der festen von den fl. und der Stearin- und Palmitinsäure von der Myristinsäure, bezw. von den niedriger molekularen Fettsäuren gründen, wie das Verf. besonders auch zur Unters. von z. B. *Olivensäuren* auf Arachinsäure Dienste leisten wird. Eine quantitative Trennung der Myristin- von der Palmitin- und Stearinsäure gelang nicht, jedoch kann das Verf. zur qualitativen Trennung der höher molekularen von den niedriger molekularen und zu einer fraktionierten Fällung der einzelnen Fettsäuren angewandt werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 77—79. April. Mailand. Chem. Lab. der Scuola per l'Ind. degli Olii e dei Grassi.)

ROTH-Cöthen.

Utz, *Über den Einfluß von Lucidol auf einige qualitative Reaktionen von Ölen*. In den mit Lucidol (Benzoylsuperoxyd) gebleichten Fetten und Ölen bleiben geringe

Mengen von Benzoesäure gel., doch wird dadurch, wie Vf. bereits früher (Zentr. Pharm. Chem. 1909. 132) festgestellt hat, die BAUDOUIsche und die SOLTSEIENSche Rk. mit Zinnchlorür nicht gestört, wofern man über die zur Ölbleichung mit Lucidol vorgeschriebenen Mengen nicht wesentlich hinausgeht. Bei Verwendung größerer Mengen von Lucidol, die aber schon wegen des dann auftretenden Benzoesäuregeruches nicht in Betracht kommen, wurden Farbenerscheinungen beobachtet, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der BAUDOUIschen und der SOLTSEIENSchen Rk. hatten. Auch die Prüfung anderer Farbenrkk. außer den erwähnten, so der BELLERSchen, BECCHISchen, HALPHENSchen Rkk. und des von SERGER (Chem.-Ztg. 35. 581; C. 1911. II. 396) angegebenen Reagenses (Natriummolybdat) ergab, daß Lucidol einige qualitative Rkk. der Öle beeinflussen, d. h. ihr Eintreten verzögern, bezw. die Intensität der Färbung verringern kann. Dieser letztere Umstand dürfte besonders da nachteilig sein, wo es sich um eine etwaige Verfälschung mit geringen Mengen des nachzuweisenden Zusatzes an fremdem Öl (Sesamöl, Baumwollsamensöl) handelt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 70—72. April. München. Chem. Abt. der Hygien.-chem. Unters.-Station) ROTH-Cöthen.

Albert Lejeune, *Analyse von Bienenwachs*. Kritische Besprechung der gebräuchlichen Methoden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 77—85. März. Brüssel.) HENLE.

A. Quartaroli, *Über die Säureenergie der Weine*. II. Mitteilung. Vf. bringt in Verfolg seiner Arbeiten (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 687; C. 1911. I. 42) über die Säureenergie des Weines neue Beweise für die Richtigkeit seiner Theorie und faßt die Ergebnisse seiner durch zahlreiche Tabellen belegten Arbeit wie folgt zusammen: 1. Der Wert C_H ist eine viel charakteristischere Konstante wie die Gesamtsäure. — 2. Das Studium ihrer Veränderungen durch Zusatz von Mineralsäuren erlaubt wertvolle Einblicke über das Verhältnis von Base zu Säure im Wein. — 3. Best. von C_H u. Gesamtsäure gibt alle Daten, um einen anormalen Säuregehalt im Wein erklären zu können. — 4. Die Best. von C_H in Verb. mit Zusätzen von Alkali erleichtert außerordentlich den Nachweis eines Zusatzes von Mineralsäuren zum Wein. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 89—112. [5/1.] Viterbo. Chem. Lab. der techn. Hochschule.) GRIMME.

Philippe Malvezin, *Über ein bequemes und rasches Verfahren zur Bestimmung des Tannins in seinen Lösungen und insbesondere im Wein*. Vf. hat das von ihm vor einiger Zeit (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 620; C. 1911. II. 306) angegebene Verf. etwas abgeändert. Man erhitzt 10 ccm Wein mit 10 ccm der ammoniakalischen Zinkacetatlg. 5 Minuten zum Sieden, gießt die Fl. auf ein glattes Filter von mindestens 10 cm Durchmesser, wäscht Kolben und Filter mit etwas dest. W. nach, setzt den Trichter samt Nd. auf einen Kolben von ca. 200 ccm Rauminhalt und löst den Nd. durch die l. c. angegebene verd. H_2SO_4 auf dem Filter auf. Die so erhaltene schwefelsaure Lsg. titriert man schließlich bei 60—70° mit 1/10-n.- $KMnO_4$ -Lsg. Bei Rotweinen resultiert eine johannisbeerrote Lsg., die sich beim Titrieren erst goldgelb, dann blaßgelb färbt. Man soll die $KMnO_4$ -Lsg. in Mengen von je 5 Tropfen zusetzen und die Titration abbrechen, wenn die rosa Färbung mindestens 3 Minuten lang bestehen bleibt. Die Tanninmenge pro 1 Wein ergibt sich durch Multiplikation der Anzahl ccm 1/10-n.- $KMnO_4$ -Lsg. mit 0,120. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 539—41. Febr.) DÜSTERBEIN.

Arnaldo Rusconi, *Über das Saponin in Brausewässern und über neuere Verfahren für dessen Nachweis*. Den unsicheren chemischen Bestimmungsmethoden

für Saponin ist das vom Vf. vorgeschlagene biologische Verf. vorzuziehen. Dieses gründet sich auf das Hämolysevermögen der Saponine. Die Hämolyseverss. können direkt mit dem saponinverdächtigen Getränk vorgenommen werden, wenn für nahezu neutrale Rk., Abwesenheit von A. und Gerbsäure gesorgt ist. In speziellen Fällen empfiehlt sich vorherige Extraktion des Saponins, am besten mit der Methode von BRÜNNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1902. [5] 1197). Die direkte Methode gestattet den *Nachweis des Saponins* noch in Verdünnungen von 1:10000 (für Biere) und 1:400000 (für Limonaden). Das indirekte Verf. besitzt nur eine Empfindlichkeit von 1:5000. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 1—14. 1/1. Pavia. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Bruno Oskar Pribram, *Quantitative Bestimmung von l-β-Oxybuttersäure in Harn und Blut*. Die Methode gründet sich auf die Tatsache, daß die bei der Dest. von β-Oxybuttersäure in schwefelsaurer Lsg. entstehende Crotonsäure quantitativ 2 Br-Atome addiert. Die Umwandlung der β-Oxybuttersäure in die flüchtige Crotonsäure erfolgt am besten mit H₂SO₄ von 58—60 Gew.-%. Zum Destillat wird überschüssige titrierte Br-Lsg. gegeben und mit Thiosulfat zurücktitriert. Bei Best. der β-Oxybuttersäure in diabetischem Harn kompliziert sich die Methode infolge der Anwesenheit von Phenolen und von Zucker. Die Schwierigkeit wird beseitigt, indem man den mit Ammoniumsulfat gesättigten Harn mit H₂SO₄ ansäuert und mit Ä. extrahiert. Die Best. erfolgt im Ätherextrakt. Blut wird vor der Best. zuerst mit der 6-fachen Menge A. enteweißt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 279—83. 24/2. Berlin. II. med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

James Burmann, *Über die chemische Titration der Digitalis*. (Vorläufige Mitteilung.) (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 153—56. 16/3. — C. 1912. I. 1340.) DÜSTERBEHN.

J. A. Brown, *Die Bestimmung kleiner Mengen ätherischen Öles in Gewürzen usw.* II. (Vgl. The Analyst 35. 392; C. 1910. II. 1168.) Das früher (I. c.) erwähnte Verf. ist auf weitere Gewürze usw. angewandt worden. Es enthielten Cardamom 1,02%, Rosmarin 0,60%, Anis 1,00 und 2,20%, Wachholder 1,30% äth. Öl. (The Analyst 37. 88—90. März 1912. [6/12.* 1911.]) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kindscher, *Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener*. Vf. haben unter Benutzung von selbst dargestellten Probematerialien die von HÜBENER (Chem.-Ztg. 33. 648. 662; C. 1909. II. 313) angegebene Methode zur Reinkautschukbest. in vulkanisierten Kautschukprodukten nachgeprüft. Vf. fassen die Ergebnisse ihrer Verss. in den folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Bromierung ist bei Weichgummiprüben schwer durchführbar, der Endpunkt der Einw. von wss. Bromlsg. ist nicht zu erkennen. 2. Das gefällte Bromid enthält stets Br oder Br-haltige Verbb. eingeschlossen. 3. Es findet stets Überbromierung statt. Die unter 2. und 3. genannten wichtigsten Fehlerquellen bewirken, daß die Ergebnisse der HÜBENERSchen Kautschukbest. in der Regel zu hoch ausfallen. Nur zum Teil werden sie bei der ursprünglichen HÜBENERSchen Arbeitsweise ausgeglichen durch die nach der entgegengesetzten Richtung wirkende, bereits früher aufgedeckte Fehlerquelle 4, daß bei der Zers. des Bromids mit HNO₃ in Ggw. von AgNO₃ Bromverluste eintreten. 5. Die Best. des „freien“ Schwefels im wss. Filtrat vom Bromidniederschlag ist unzuverlässig, da stets merkliche Mengen von gebundenem Schwefel fortoxydiert werden u. dabei ebenfalls in die wss. Lsg. übergehen. 6. Der Gehalt an Vulkanisationsschwefel im Bromid wird stets zu niedrig gefunden. 7. Die theoretischen Spekulationen HÜBENERS be-

treffs unvulkanisiertem Kautschuk, Mono- und Disulfid im vulkanisierten Material entbehren vorläufig jeder experimentell beweiskräftigen Unterlage.

Auf Grund ihrer Verss. schließen Vff., daß die HÜBENERSche Arbeitsweise zur unmittelbaren Kautschukbestimmung in vulkanisierten Kautschukmaterialien ungeeignet sei.

Ausgehend von der schon früher von den Vff. beobachteten Eigenschaft des Bromids, aus vulkanisiertem u. Rohkautschuk, in Chlf. löslich u. quantitativ durch Bzn. fällbar zu sein, haben Vff. versucht, unter Vermeidung der angegebenen Fehlerquellen dadurch zu einer unmittelbaren Kautschukbestimmung zu gelangen, daß sie die Kautschukproben bei niedriger Temp. in Chloroformlsg. mit Brom behandelten, filtrierten und im Filtrat das Bromid mit Bzn. fällten. Es gelang aber nicht, bestimmte Werte für Temperatur und Dauer der Bromierung aufzufinden, welche in allen Fällen zuverlässige Ergebnisse gewährleisteten. (Chem.-Ztg. 36. 217—18. 27/2.; 230—32. 29/2. Kgl. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West.)

ALEXANDER.

H. A. Mattill und P. B. Hawk, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Fäkalbakterien*. 2 g frischer Faeces werden mit 0,2%ig. HCl angerührt, so daß eine gleichmäßige Emulsion resultiert, und zentrifugiert; das Verf. wird noch zweimal wiederholt. Die Bakteriensuspensionen werden abpipettiert, miteinander vereinigt, konzentriert u. mit A. ausgefällt; nach längerem Stehen wird wiederum zentrifugiert und der Nd. nach KJELDAHL auf seinen N-Gehalt untersucht. Eine Best. nimmt etwa 5 Tage in Anspruch. (Journ. of Exper. Medicine 14. 433—44. 1911. Sep. v. Vff.)

HENLE.

Erich Hesse, *Die bakteriologische Wasseruntersuchung mit Hilfe des Arme-Berkefeldfilters*. Im Anschluß an seine früher veröffentlichten Verss. (S. 1403) teilt Vf. solche mit, die er mit dem Berkefeldfilter nach gleicher Richtung hin angestellt hat. Da sich nicht alle Berkefeldfilter für den Nachweis pathogener Keime eignen, somit jede Kerze vorher auf ihre Tauglichkeit ausprobiert und auch weiterhin ständig kontrolliert werden müßte, weil ferner u. a. die tiefer in die Kerze eingedrungenen Keime durch die rückläufige Spülung nicht wieder entfernt werden konnten und sich dadurch dem Nachweis entzogen, so lag der Gedanke nahe, die für den Bakteriennachweis so nachteiligen Hohlräume zu verstopfen, und zwar durch Zusatz von fein verteilter, geschlämmter Kieselgur. Diese schlägt sich bei der Filtration auf die Kerze nieder und überzieht sie mit einer gleichmäßig feinen Haut. Bei der rückläufigen Spülung hebt sich auf den nur mit leichtem Druck ausgeführten Kolbenstoß der Pumpe diese Filterhaut u. mit ihr 92% der in das W. ausgesäten Keime ab. Ausgesucht schlechte Kerzen, die vorher nur 12% der ins W. gebrachten Keime zurücklieferten, ergaben nach diesem Verf. 92%. Eine Prüfung der Kerzen auf ihre Brauchbarkeit und die ständige Kontrolle derselben ist somit bei Kieselgurzusatz nicht mehr erforderlich. Ähnlich wie die Verss. mit der Saugstrahlpumpe fielen die mit höherem Drucke mittels einer Druckpumpe angestellten aus. Eine Zugabe von 0,3 g Kieselgur erhöhte die Ausbeute an Bakterien von 13 auf 84%. — Das Arme-Berkefeldfilter A F 1 entspricht allen Anforderungen, wenn man es ebenso wie die gewöhnlichen Berkefeldfilter mit Kieselgurzusatz für den Bakteriennachweis verwendet. Man kann auch die zu den obigen Verss. verwendete Kerze ($10\frac{1}{3}$) in das Armeefilter einschrauben, um zu günstigen Resultaten zu gelangen. Dem App. müssen zwei passende Metallscheiben, eine mit Ansatz zum Druckschlauch, die andere mit Bohrung für den Kerzenausflußzapfen und ein etwa 50 cm langer Druckschlauch beigegeben werden. Die zuzusetzende Kieselgurmenge wird durch kurzes Ankochen in W. sterilisiert. Die Berkefeldfilter-Gesellschaft in Celle hat eine sehr einfache Apparatur für den Bakteriennachweis zusammen-

gestellt (Preis 45,50 Mark). (D. Militärärztl. Ztschr. 41. 241—54. 5/4.; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70. 310—20. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Wölfel, *Über die „Cholerarotreaktion“*. Die vom Vf. unters. Vibrionenstämme gaben unter gleichen Bedingungen bei etwa dem gleichen Nitratgehalt des Peptonwassers die beste Nitrosoindolrk. Es empfiehlt sich eine 2%ige Peptonlsg. mit Zusatz von 0,5% NaCl, 0,0075% KNO₃, 0,2% Na₂CO₃; die Bebrütung der geimpften Lsg. soll 24 Stdn. andauern. Der Nitratgehalt muß in älteren Kulturen höher sein, als in nach kürzerer Bebrütung zur Rk. verwandten. Zu starke Nitratzusätze stören die Rk. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 70. 409—16. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Czaplewski, *Beiträge zur bakteriologischen Prüfung von Desinfektionsmitteln*. Vf. vermischt die Bakterienschwemmung mit dem gleichen Vol. der Lsg. des Desinfektionsmittels von bestimmter Konzentration. Zur Aufschwemmung der Bakterien und zur Lsg., bezw. zur Verdünnung des Desinfektionsmittels wendet man die gleiche Fl. an, entweder dest. W., oder Bouillon oder Serum oder Ascitesfl. Dadurch wird ein Wechsel der Fl. vermieden. Die Abimpfung aus den Desinfektions-Bakteriengemischen geschieht auf feste Nährboden (Blutserum- u. Agarplatten). Abänderungen der obigen Versuchsanordnungen werden dadurch bedingt, daß verschiedene Desinfektionsmittel miteinander 1. unter sonst möglichst gleichen Bedingungen, dann aber 2. bei verschiedenen Temperaturgraden verglichen werden sollen. Vf. beschreibt die Anordnung näher. Bei vergleichenden Verss. kann man ein u. dieselbe Platte benutzen; man gibt jeder Versuchsreihe darauf ein besonderes Feld u. reserviert eins zugleich für die Kontrolle. (Desinfektion 4. 417—29. Köln. Bakteriolog. Lab. d. Stadt.) PROSKAUER.

Emil Scheible, *Untersuchungen über die Desinfektionskraft des Sauerstoffwaschmittels Persil im Vergleich zu bekannten Wasch- und Desinfektionsmitteln*. Die Prüfung geschah nach dem von CHAPLEWSKI empfohlenen Verf. (vgl. vorstehendes Referat). Dem Persil kommen desinfizierende Wrkgg. zu, welche diejenigen der 1%ig. Seifen- oder Sodalsg. übertreffen. Diese Unterschiede werden bei Temp., die sich dem Kp. nähern, mehr und mehr verwischt. über 50° ist die Wrkg. der Wärme allein schon ausschlaggebend. Persil besitzt in der für Wäsche üblichen Konzentration von 1% gegenüber den am häufigsten vorkommenden Infektionskeimen, wie Typhus-, Diphtheriebacillen, Staphylokokken, schon bei 40 und 50° deutliche Desinfektionswrkg. Die Ggw. von Eiweiß (Aufschwemmung der Bakterien in Ascitesfl.) verursachte keine wesentliche Verzögerung in der Abtötung. Vf. hält Persil für ein wirksames Wasch- und Bleichmittel; es ist sogar ohne weiteres als Desinfektionsmittel zu bezeichnen. (Desinfektion 4. 429—49. Köln. Bakteriolog. Lab. d. Stadt.) PROSKAUER.

Ed. Polenske, *Über ein Verfahren zur Unterscheidung von sterilisiertem und nichtsterilisiertem Knochenmehl*. Im Laboratorium der Veterinärabteilung des Gesundheitsamtes sind in einer aus Indien unter amtlichem Verschluss eingeführten Probe nichtsterilisiertes Knochenmehl virulente Milzbranderreger nachgewiesen worden. Dieser Befund und die Tatsache, daß sich auf dem Markte häufiger auch nichtsterilisiertes Knochenmehl als Handelsware befindet, veranlaßte das Gesundheitsamt, nach einer Methode zu forschen, die es gestattet, sterilisiertes Knochenmehl bakteriologisch von nichtsterilisiertem zu unterscheiden. Wie Verss. zeigten, ließ sich dadurch eine Entscheidung dieser Frage nicht herbeiführen, da auch der Keimgehalt sterilisierten Knochenmehls wohl infolge nachträglicher Verunreinigung

bei Verpackung und Lagerung in Säcken ziemlich hoch war. Im Hinblick darauf, daß durch die Sterilisation das in den Knochen vorhandene Eiweiß gerinnt und dadurch in k. W. unl. wird, lag die Möglichkeit einer Unterscheidung von sterilisiertem u. nichtsterilisiertem Knochenmehl auf chemischem Wege vor. In letzterem ist nicht geronnenes Eiweiß vorhanden, das durch Auslaugen mit k. W. in Lsg. und zum Nachweis gebracht werden kann. Die Verss. haben diese Vermutung bestätigt. 10 g Knochenmehl werden mit 30 ccm k. W. unter öfterem Durchschütteln 24 Stdn. lang ausgelaugt, dann wird die Fl. klar filtriert. 10 ccm des Filtrats werden mit 2 Tropfen Essigsäure angesäuert und erhitzt. Die Probe wird noch etwa $\frac{1}{2}$ Std. lang in ein Wasserbad von 95° gestellt. Eine etwa entstandene flockige Abscheidung am Boden zeigt die Ggw. von Eiweiß an: das Knochenmehl kann dann als nichtsterilisiert gelten. Sterilisiertes Knochenmehl liefert unter gleichen Bedingungen eine klare Fl. oder eine geringe, nichtflockige Trübung, die sich erst nach mehreren Stunden als feinkörnige Substanz absetzt. Mit der flockigen Abscheidung wird in jedem Falle die MILLONsche Rk. u. Biuretrk. ausgeführt. Das Filtrat der unters. Knochenmehle muß neutral reagieren.

Das angegebene Verf. erbringt lediglich den Beweis dafür, daß bei sterilisiertem Knochenmehl die Knochen einer Temp. von mindestens 70° ausgesetzt worden waren. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 38. 559—61. März 1912. [Nov. 1911.]) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Harold Lowe und W. F. Lowe, *Bemerkung über einen aus Zinksilicat bestehenden Kesselstein*. Der Kesselstein enthielt (%): Feuchtigkeit 1,50, gebundenes Wasser u. organische Substanz 8,60, SiO₂ 19,10, ZnO 62,88, CaO 1,05, MgO 2,23, Al₂O₃ 1,50, Fe₂O₃ 0,70, CuO 0,42, CO₂ 2,17. Das verwendete W. war weich und von schwach alkal. Rk. u. frei von Zn u. enthielt in 100000 Tln. 1,06 Tle. SiO₂; es wurde in einem galvanisierten eisernen Tankgefäße aufgesammelt, und hier war die einzige Möglichkeit gegeben, wo das W. Zn hatte aufnehmen können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1440. 30/12. [1/12.*] 1911.) RÜHLE.

Georg Schwarzer, *Beiträge zur Frage der Wasserreinigung*. Ausgehend von den katalytischen Erscheinungen hat der Vf. Verss. angestellt, durch die er feststellen konnte, daß die bei der Reinigung sich bildenden unl. Endprodd. geeignet sind, als positive Katalysatoren in hervorragend günstiger Weise auf die Rk. einzuwirken. Es wurden zwei gleiche Proben eines mittelharten W. mit den zur Enthärtung erforderlichen Mengen Kalk und Soda versetzt. In beiden Fällen trat Trübung ein. Zu der einen Probe wurde eine größere Menge Calciumcarbonatschlamm hinzugefügt. Nach 35 Minuten war die Ausscheidung der Härtebildner beendet, während dies bei der anderen Probe erst nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. der Fall war. In analoger Weise wirkt der Schlamm von Tonerdehydrat. (Chem.-Ztg. 36. 333. 26/3.) JUNG.

A. Mahringer, *Die Abwässer der Edelmetallwarenfabriken und die Bestimmung des darin enthaltenen Edelmetalles*. Als Abwasser oder Krätzwasser der Gold- und Silberwarenfabriken bezeichnet man die Waschwässer, die Putzwässer für Räume, Maschinen und Werkzeuge, die Beizen und die Auswaschflüssigkeiten für Waren, die sämtlich gesammelt werden. Nicht zu den Abwässern gehören die alten Silber-, Gold- und Platinbäder. Die Abwässer stellen ein graues, von Seife, Fett, Poliermitteln usw. durchsetztes Schmutzwasser dar, das entweder sauer oder alkalisch reagiert, je nachdem ob die Beizen oder die laugenhaften Auswaschflüssigkeiten überwiegen. Die in den Abwässern enthaltenen Edelmetalle sind darin nicht in

Form von Salzen gelöst, sondern in sehr feiner Verteilung suspendiert. Ein völlig klares Abwasser enthält also auch kein Edelmetall mehr. Zur Gewinnung der Edelmetalle, von denen Silber, Gold und Platin in Betracht kommen, dient *das Absitz-, das Niederschlag- oder das Filtrierverfahren*. Bei dem ersten Verf. überläßt man die gesammelten Abwässer genügend lange Zeit sich selbst, wobei die suspendierten Metallteilchen sich infolge der koagulierenden Wirkung des Schmutzes bald absetzen. Beim Niederschlagverfahren wird noch ein besonderes ausfallendes Mittel, Ferrosulfat oder Kalk oder beides, zum Abwasser hinzugefügt, wodurch das Absitzen beschleunigt wird, u. die Behälter kleiner gehalten werden können. Beim Filtrierverfahren werden die Abwässer durch eine gestampfte Schicht von Sägespänen oder Asbest gegeben und werden hier mit dem Schmutze zurückbehalten.

Es werden die üblichen qualitativen und quantitativen Verf. zum Nachweise und zur Bestimmung von Ag, Au und Pt im Krätzwasser angegeben. (Elektrochem. Ztschr. 18. 301—4. Februar; 336—40. März. Schwäb.-Gmünd. Fach- u. Gewerbeschule.)

MEYER.

G. Möttler, *Permanente Gase und Industriegase, Sauerstofföfen, Sauerstoffbrenner, gaselektrische Öfen*. Vf. gibt eine Darst. der Entw. des Gasofens, des elektrischen Ofens und des gaselektrischen Ofens (Ofen mit gleichzeitiger Heizung durch Gas und Elektrizität) vom Standpunkt der rationellen Verwertung der permanenten Gase und der Industriegase. (Arbeiten auf dem Gebiete der Großgasindustrie Nr. 4. 1—13. Sep. vom Vf. 20/3. Ges. f. Sauerstoff- u. Stickstoffindustrie.)

GROSCHUFF.

Louis E. Levi und August C. Orthmann, *Die Wirkung der Luft auf Kalk*. Gelöschter Kalk verliert an der Luft weniger an wirksamem CaO als Stückenkalk und dieser wieder weniger als gepulverter Kalk. (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. 1911. Dez.; Collegium 1912. 73—76. 16/3. Milwaukee, Wis. Lab. der PFISTER u. VOGEL Leather Co.)

RÜHLE.

Otto Vogel, *Verfahren zum Erschmelzen von Quarz*. Es wird an einigen Versuchen gezeigt, daß Quarz bis zu seiner vollständigen Verflüssigung erschmolzen werden kann, daß fl. Quarz im Gegensatz zu dem festen Quarze ein Leiter des elektrischen Stromes ist, und daß der geschmolzene Quarz ganz wasserhell und durchsichtig direkt verarbeitet werden kann. Es wird eine Ofenkonstruktion angegeben, bei welcher der Quarzsand mittels einer Transportschnecke stetig in einen elektrisch geheizten Schmelztrichter fällt. Der Schmelztrichter besteht aus Kohle oder Graphit und entwickelt die größte Hitze an der unten befindlichen Spitze. Der Quarzsand wird im oberen Teile vorgewärmt und in der Spitze geschmolzen. Um eine direkte Berührung des Schmelzgutes mit der Kohle zu verhindern, sind alle Flächen mit einem Gemisch von ZrO_2 , ThO_2 und Lanthanoxyd ausgekleidet. Der geschmolzene Quarz tritt in einen Sammelraum, passiert einen elektrisch geheizten Läuterungsraum und kann dann dem Arbeitsraume entnommen werden. (Elektrochem. Ztschr. 18. 121—26. August; 181—85. Oktober; 218—22. November 1911.)

MEYER.

H. Büeler-de Elorin, *Verfahren zum Erschmelzen von Quarz*. Im Anschluß an die Veröffentlichung von O. VOGEL (s. vorsteh. Ref.) wird auf verschiedene technische Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung der Ofenkonstruktion hingewiesen. Die Herst. eines Schmelztrichters aus erstklassigem Elektrodenmaterial in Dimensionen von 500 mm Höhe, 200—250 mm oberer und 10—20 mm unterer lichter Weite bei einer Wandstärke von nur 4—5 mm wird nicht geringen Schwierigkeiten begeben. Die Heizwiderstände im Läuterungsraume usw. dürften

einem sehr raschen Verschleiß unterliegen, sich aber in nicht ganz einfacher Weise auswechseln lassen. Es wird ferner die Stabilität der Stromzufuhr und der Anschlüsse, sowie überhaupt der untere Teil des Ofens bemängelt, in dem gelegentlich die geschmolzene Quarzmasse erstarren könnte, worauf der Betrieb eingestellt werden müßte. Gegenüber dem VOGELschen Schlusse, daß mit seinem Ofen „der ganze Hokuspokus erledigt“ sei, „der sogar in technischen Zeitschriften über die Quarzschmelze gemacht wird“, erklärt der Vf., daß die Überwindung der beim Erhitzen und Blasen auftretenden Schwierigkeiten nicht auf Hokuspokus, sondern auf wirklichen Kunstgriffen beruht. (Elektrochem. Ztschr. 18. 271—74. Januar.)

MEYER.

Walter C. Hancock, *Die physikalischen Eigenschaften der Tone*. Anschließend an frühere Unterss. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 309; C. 1910. I. 1752) bespricht Vf. die physikalischen Eigenschaften der Tone. Man hat zu unterscheiden zwischen Eigenschaften des rohen oder ungebrannten Tones (D., Plastizität, Schwinden beim Trocknen, Zugfestigkeit, Textur oder Korngröße) und des gebrannten Tones (D., Schwinden beim Brennen, Zugfestigkeit, Porosität, Schmelzbarkeit). An Hand derselben Beispiele, die früher (l. c.) zur Diskussion der erhaltenen Ergebnisse geführt hatten, werden die genannten Eigenschaften näher erörtert u. die daraus zu ziehenden Schlüsse auf die Qualität eines Tones gezogen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1429—33. 30/12. [4/12.*] 1911.)

RÜHLE.

W. Heym, *Elektrolytische Zersetzungserscheinungen bei Betonbauten*. Es wird über die Unterss. von BURGESS u. von MAGNUSSON u. SMITH über das Auftreten von Zersetzungserscheinungen an Betonbauten mit Eisen- u. Stahlstrukturen infolge elektrolytischer Einflüsse berichtet. BURGESS setzte Betonblöcke verschiedener Zusammensetzung, die im Innern ein schmiedeeisernes Rohr enthielten, bestimmte Zeiten in W. oder in 3%ig. Kochsalzlg. der Wrkg. eines elektrischen Stromes von 8 Volt aus. Es wurde nach Entfernung des Rostansatzes der Verlust am Eigengewicht der Blöcke bestimmt. Wird Beton der Einw. gewöhnlichen W. unterworfen, so ist eine Zers. von 0,001—0,004 kg Eisen pro qm u. Jahr möglich. Das Vorhandensein des Salzes in dem W. steigert das Zersetzungsbestreben um das Hundertfache, und zwar zum Teil infolge größerer elektrolytischer Leitfähigkeit und in größerem Maße infolge der gesteigerten Zersetzungskraft des Stromes.

MAGNUSSON und SMITH setzten Betonblöcke, welche Johnsonstahlschienen enthielten, 30 Tage der feuchten Witterung und dann der Wrkg. des elektrischen Stromes aus. Es ergab sich, daß ein von dem Eisen auf den Beton übergehender elektrischer Strom bei seinem Austritt aus dem Eisen Zersetzungen des Betons hervorruft. Für die Zersetzungserscheinungen werden verschiedene Gründe angegeben. Einer Zers. des Eisens durch den Einfluß elektrischer Ströme geht ein Brüchigwerden des Betons voraus. Die direkte Ursache der Brüche ist die Volumzunahme bei Umwandlung des Eisens in ein Oxyd oder Salz. Um den Beton zu schützen, schlagen MAGNUSSON und SMITH vor, dem Eisen in bezug auf den dasselbe umgebenden Beton ein negatives Potential zu erteilen, oder die Poren des Betons mit wasserunlöslichen Stoffen auszufüllen, oder das Eisen mit einer Deckschicht aus Aluminiumoxyd oder Aluminium zu versehen. Der Wert dieser Schutzüberzüge ist aber noch nicht genügend geprüft. (Elektrochem. Ztschr. 18. 215—18. November; 249—50. Dezember 1911.)

MEYER.

E. Chabanier, *Wärmebilanz der Zinköfen*. Vf. teilt Berechnungen der Wärmebilanz der Zinköfen auf Grund von Durchschnittsziffern für die Zus. der Ofengase mit. (Moniteur scient. [5] 2. I. 230—36. April.)

GROSCHUFF.

Wilhelm Volkmann, Eisenfreier Kupferdraht. Vf. hat sich seit zwei Jahren vergeblich bemüht, für Galvanometer absolut unmagnetischen, also eisenfreien Kupferdraht im Handel zu erhalten. Ein größeres Stück Elektrolytkupfer erwies sich durch und durch magnetisch, also eisenhaltig. Indessen läßt sich selbst aus einem stark eisenhaltigen Elektrolyten diamagnetisches Kupfer gewinnen, wenn die Vitriollsg. stark sauer, die Stromdichte gering und die Bewegung der Fl. lebhaft ist. Vf. hofft, daß irgend ein Kupferwerk sich mit der Darst. des für die Erzeuger magnetischer Meßinstrumente äußerst wichtigen, absolut eisenfreien Kupfers befassen wird, und will eingesandte Cu-Proben magnetisch untersuchen. (Elektrochem. Ztschr. 18. 250—51. Dezember 1911.) MEYER.

Otto Barth, Verarbeitung einer gerösteten bleireichen Kobalt-Nickelspeise. Vf. teilt Verss. mit, ein Verf. zur Verarbeitung von Kobalt-Nickelspeise durch sulfatisierendes Rösten auszuarbeiten. Eine Trennung von Co u. Ni gelingt auf diesem Wege nicht. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 9. 199—216. 22/3. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromot. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. Heym, Die elektrochemische Plattenamalgamierung. Das elektrochemische Amalgamierverf. ist zum *Ausziehen von Goldteilen* aus Sandschichten bestimmt. Auf dem Boden eines zweckdienlichen Gefäßes von genügender Weite und 13 bis 17 m Länge wird eine Kupferplatte als Kathode angebracht, der Graphitanoden gegenüberstehen. Die fein zerkleinerten Rohstoffe werden in geeigneter Weise in den App. geleitet, zugleich mit W., dem eine Lsg. von Quecksilbersalzen, Natriumsalzen und von einigen Salzarten zugefügt ist, die elektrolytisch leicht Wasserstoff entwickeln. Die Stromstärke beträgt etwa 5 Amp. pro qm Kathodenfläche und die Spannung 5—10 Volt. Die Kupferplatte bedeckt sich mit einer Hg-Schicht, welche das Gold amalgamiert. Verss. haben den Nachweis erbracht, daß die elektrolytische Amalgamierung 95—99% des nicht eingekapselten Goldes bindet, so daß weitere Goldrettungsverf. nicht mehr angewendet zu werden brauchen. (Elektrochem. Ztschr. 18. 276—77. Januar.) MEYER.

Stoltzenberg, Untersuchung eines durch Quecksilberacetat in Melasse erzeugten Niederschlages (Isolierung von Adenin). Vf. hat versucht, den nach vollständiger Klärung mit Bleiessig durch Quecksilberacetat entstehenden Nd. zu analysieren u. zu prüfen, ob durch letzteres linksdrehende Substanzen ausgefällt werden (vgl. NEUBERG u. ISHIDA (S. 378). Es wurden 12 kg Melasse mit W. auf 90 l verd. und aus dieser Lösung mittels 8 kg Bleiessig die Nichtzuckerstoffe gefällt. Das Filtrat wurde mit 2900 ccm 33%ig. Hg-Acetatlg. versetzt und der Nd. mit H₂S zerlegt. Das hierbei erhaltene Filtrat ergab bei der weiteren Reinigung und Aufarbeitung, daß der Hg-Nd. keinen Körper enthält, der in neutraler Lsg. stark dreht. Linksdrehende Substanzen konnten nicht gefunden werden. Dagegen drehen einzelne Bestandteile in salzsaurer Lsg. rechts. Der Hg-Nd. enthält wenigstens 2 SS. u. 2 Basen; *Asparaginsäure* konnte nicht gefunden werden; die Hauptmenge der Basenmischung und des Hg-Nd. bestand aus *Adenin*; die untersuchte Melasse enthielt davon etwa 96 g in 100 kg. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 318 bis 322. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

E. G. Acheson, Entflockung. Vf. hatte als Ursache der Bindekraft der europäischen Tone Ggw. organischer Substanz erkannt, die beim Ablagern der Tone eine entflockende Wrkg. ausübten und die B. kleinster Teilchen verursachten. Die Darst. eines weichen Graphits führte Vf. auf die Anwendung der Entflockung auf

solchen Graphit zurück (vgl. DRP. 222878; C. 1910. II. 252 und DRP. 230586; C. 1911. I. 439). Mit Hilfe des hierbei erhaltenen Prod. wurden *Schmiermittel* hergestellt (vgl. WERNER, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 161; C. 1910. II. 1338), teils unter Verwendung von W. („Aquadag“), teils von Öl („Oildag“, DRP. 218218; C. 1910. I. 705), die sich als wertvoll erwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1426—29. 30/12. [6/11.*] 1911.) RÜHLE.

R. Haller, Zur Kenntnis der Färbvorgänge. Die Anschauungen verschiedener Autoren über den Verlauf des Färbeprozesses setzen eine poröse *Struktur der Baumwollfaser* voraus. Beim Vorhandensein derartiger Poren müßte es möglich sein, sie mit einem indifferenten Körper so zu füllen, daß die Ablagerung anderer Körper in denselben Hohlräumen nicht mehr gelingt. Vf. hat Überfärbungen von Pigment- und Beizenfarbstoffen mit Indigo u. umgekehrt mikroskopisch, besonders bei Dunkelfeldbeleuchtung, untersucht und dadurch festgestellt, daß die normale Baumwollfaser keinerlei poröses Gefüge zeigt. Fast ausnahmslos gelingt es, neben eine in die Zellwand eingelagerte anorganische oder organische Substanz weitere Partikelchen anderer Substanzen zu lagern. Die bei verschiedenen Mischfärbungen nachgewiesene Opaleszenz in der nach Behandlung mit Kupferoxydammoniak gequollenen Zellwand beweist Substanzeinlagerungen zwischen die Micellen. Bei mit Indigo überfärbtem Pararot leuchtet die gequollene Zellwand in grünem Licht, das entstanden ist durch die innige Mischung von Indigoteilchen mit in fein dispersem Zustand gelb leuchtenden Teilchen des Pararotlackes. Da sich diese Teilchen der Grenze ultramikroskopischer Wahrnehmung nähern, müßten Poren oder Transfusionskanäle einen größeren Durchmesser haben u. bei Dunkelfeldbeleuchtung direkt beobachtbar sein.

Manganbister zeigt ein großes Adsorptionsvermögen für Indigweiß. Letzteres vermag durch vorgelagerte Pigmente, wie Chromgelb, Manganbister oder auf der Faser gebildetes Pararot nicht oder nur sehr schwer durchzudringen, während andererseits die Komponenten dieser Pigmente leicht durch vorgelagerten Indigo hindurchdiffundieren. Bei der *Indigofärbung* selbst herrschen ähnliche Verhältnisse; die dunklen Indigofärbungen kommen dadurch zustande, daß auf der Faser niedergeschlagenes Indigopigment auf weiteres Indigweiß adsorbierend wirkt; die Querschnitte von indigogefärbten Fasern zeigen deshalb dunkelblaue Oberflächen und helle Schnittflächen. Ähnlich lagert sich bei der Chrombeize das Chromoxyd hauptsächlich in der Außenschicht ab, indem zwar zunächst das Tannin die Faser vollständig durchdringt, aber durch das Bichromat nur in den äußeren Partien oxydiert wird. — Daß das Lumen bei den Färbeprozessen direkt keine Rolle spielt, daß also Ablagerungen und Färbungen in das Lumen nicht durch dessen capillare Wrkg., sondern infolge von Diffusion durch die Zellwand zustande kommen, ließ sich dadurch zeigen, daß es gelang, bei unverletzten, also beiderseits geschlossenen Baumwollfasern dieselben Pigmentablagerungen im Lumen zu erzeugen, wie bei einseitig offener Faser.

Aus den Beobachtungen im polarisierten Licht bei gekreuzten Nicols ergibt sich aus dem ausnahmslos verschwindenden Dichroismus der Baumwollfaser nach der Einlagerung der verschiedenen Pigmente, daß diese in der Zellwand unorientiert zu den Micellen eingelagert sind. — Daß die Querschnitte der mit den verschiedenen Pigmentfarben gefärbten Baumwollfasern fast ausnahmslos homogen gefärbt erscheinen, macht einen Zusammenhang zwischen diesen Färbungen und den mit substantiven Baumwollfarbstoffen erhaltenen wahrscheinlich. (Chem.-Ztg. 36. 169—71. 13/2. 182—84. 15/2. Traun.) HÖHN.

Emil Kolbe, Zur Kenntnis der Färbvorgänge. Verschiedene Angaben HALLERS (vgl. vorstehendes Ref.) über den *Dichroismus gefärbter Baumwollfasern* treffen nicht

zu. HALLER, der seine Beobachtungen über Dichroismus bei gekreuzten Nicols angestellt zu haben scheint, hat wohl die Interferenzfarben, die in der doppelbrechenden Faser durch Interferenz des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls auftreten, für Dichroismus angesehen. (Chem.-Ztg. 36. 317. 21/3. [9/3.] Jena. Inst. f. Mikroskopie.) HÖHN.

W. P. Dreaper und W. A. Davis, *Die relative Adsorption von Farbstoffen durch Sand und natürliche Fasern.* (Vgl. DREAPER, WILSON, Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 667; 28. 57; C. 1907. II. 858; 1909. I. 1677.) Passiert eine wss. Lsg. von *Nachtblau* (Hydrochlorid des Tetramethyltolyltriäminodiphenylnaphthylcarbinols) eine Schicht reinen Sandes, so wird eine bestimmte Menge des Farbstoffs adsorbiert und die ersten Anteile der aus dem Sand austretenden Lsg. sind farblos. Verwendet man Lsgg. in wss. Alkohol, so sinkt die Menge des adsorbierten Farbstoffs mit zunehmendem Alkoholgehalt der Lsg., und von 38% Alkoholgehalt ab hört die Adsorption vollständig auf (15—17, 0,1 g *Nachtblau* in 1 l Lsg.). Der adsorbierende Sand läßt sich durch *Baumwolle* oder *Seide* ersetzen, wenn man durch genügende Zerkleinerung der Fasern und Zusammendrücken die B. von Kanälen in der Adsorptionsschicht verhindert. Trägt man in einem Diagramm für Sand, Baumwolle und Seide auf der einen Achse den Alkoholgehalt der Lsgg., auf der anderen die entsprechenden Mengen der die Schicht farblos passierenden Lsgg. auf, so erhält man drei gerade Linien, die sich annähernd genau in einem Punkt (40—45% A.) treffen. Diese gleichartige Wirkung der Alkoholkonzentration zeigt, daß der Lösungszustand des Farbstoffs für die Adsorption von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die von gleichen Gewichten Sand, Baumwolle und Seide adsorbierten Farbstoffmengen verhalten sich wie 1 : 41,83 : 43,40. Der Vorgang ist umkehrbar, indem Alkoholkonz., die die Adsorption des Farbstoffs verhindern, zur Auflösung desselben aus schon gefärbten Schichten führen.

Färbt man Seide bei gewöhnlicher Temp. mit *Nachtblau* aus neutraler wss. Lsg., so besteht zwischen Farbaufhellung der Lsg. und Farbtiefe der Faser kein einfacher Zusammenhang; noch weniger ist dies bei wäss.-alkoh. Lsgg. der Fall, so daß man den aufgenommenen Farbstoff durch Titration der Flotte mit Pikrinsäure oder Naphtholgelb S ermitteln muß. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei Baumwolle. — Daß *Nachtblau* auf ungebeizter Baumwolle als basisches Salz fixiert wird, geht aus folgendem hervor: Der adsorbierte Farbstoff ist dunkelblau und völlig unl. in sd. W.; die Lsg. reagiert nach dem Passieren der Sand- oder Baumwollschicht sauer; der von der Faser durch A. abgezogene Farbstoff ist nach dem Eindampfen der alkoh. Lsg. unl. in k. und sd. W. — Beim Färben von Seide aus neutraler Lsg. spielt vermutlich die Faser die Rolle der Base, da die Färbung im Gegensatz zu der aus saurer Lsg. nur schwachblau erscheint. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 100—3. 15/2. [8/1*].) HÖHN.

W. P. Dreaper, *Der Einfluß gewisser Gruppen auf den Faktor der Wiederabziehbarkeit bei Entwicklungsfarbstoffen.* Die früheren Verss. mit Primulin (DREAPER, WILSON, Journ. Soc. Dyers and Col. 27. 170) wurden auf Komponenten von geringerem Mol.-Gew. und verschiedener Konstitution ausgedehnt. Die auf der Faser erzeugten Farbstoffe zeigten dabei in vielen Fällen nur geringe Widerstandsfähigkeit gegen abziehende Agenzien, so daß also das Färben nach der Ingrainmethode keine Garantie für eine möglichst geringe Löslichkeit der Farbstoffe bietet. — Die Widerstandsfähigkeit wurde durch Behandeln mit 5%ig. Natriumoleatlg. bei 100 u. mit sd. 80%ig. A. während einer bestimmten Zeit gemessen. — Für die Wirkung von Amino- oder Hydroxylgruppen in der 2. Kuppelungskomponente ergaben sich im allgemeinen dieselben Resultate wie bei den Primulinfarbstoffen

(s. o.). Die *Sulfogruppe* bewirkt eine wesentliche Verbesserung der Waschbarkeit, wenn sie sich in der 2., also bei Kochhitze in die Faser eingelagerten Kuppelungskomponente befindet; dagegen vermag ihre Gegenwart in der diazotierten Komponente die Haftfestigkeit des Farbstoffes nicht zu steigern. Die Affinität zwischen Farbstoffen u. Fasern scheint also in vielen Fällen eine Funktion von Sulfogruppen zu sein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 103—4. 15/2. [8/1.*]) HÖHN.

C. B. Kibble, *Kautschukpflanzung im malayischen Archipel*. Vf. berichtet über Pflanzungen von *Hevea Brasiliensis* im Staate Perak. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 61—62. 20/1.) ALEXANDER.

Michael Freund, *Über Petroleumkesselsteine*. Bericht über die Entstehung und Zus. von Petroleumkesselsteinen. (Chem.-Ztg. 36. 353. 30/3. Budapest.) JUNG.

J. G. Ellerton, *Über die Bestimmung und Entfernung von Schwefelverbindungen in Handelsbenzol*. Als Schwefelverb. finden sich im Handelsbenzol hauptsächlich Schwefelkohlenstoff u. Thiophen, in zu vernachlässigender Menge auch Mercaptane. Es wurden die zur Best. des Gesamt-S u. der einzelnen Schwefelverb. benutzten Methoden geprüft. Das zur Schwefelbest. in Petroleum vorgeschlagene „Zweitiegelverf.“ von GARRETT u. LOMAX (Journ. Soc. Chem. Ind. 1212; C. 1906. I. 396) ergibt zu niedrige Werte. Die Methode von JRWIN (Gas Referee's test) gibt Werte, die bedeutend unter dem wirklichen Werte liegen, der aus der getrennten Best. von CS_2 und Thiophen resultiert; doch stimmen die Resultate unter sich gut überein und der richtige Wert wird erhalten, wenn man den bestimmten mit dem Faktor von etwa 1,8 multipliziert. — Bei der Best. des CS_2 kann die Methode von NICKELS beschleunigt werden, dadurch, daß man die essigsäure Lsg. des Kalium-xanthogenats mit $\frac{1}{10}$ n.-Lsg. von $CuSO_4$ mit Kaliumferrocyanid als Indicator titriert. Ein Näherungswert wird aus dem spez. Gew. erhalten, wenn man von ihm die Zahl 0,885 subtrahiert und durch 0,0346 dividiert; hat z. B. Bzl. D. 0,9, so enthält es 4,3% CS_2 . — Bei der Best. des Thiophens nach DENIGÈS beobachtete der Vf. eine Molekularverb. von Schwefelkohlenstoff und Mercurisulfat, welche aber den Wert der DENIGÈSschen Probe praktisch nicht beeinflußt.

Die Verss. zur Entfernung des schwierig abzuscheidenden Thiophens mittels Ozon allein oder in Ggw. von Bleiglätte u. Wasserstoffsperoxyd statt mit H_2SO_4 geben keine befriedigenden Resultate. Der Reinigungsprozeß scheint in erster Linie ein Polymerisations- und Kondensationsprozeß sein zu müssen, oxydierende Agenzien scheinen dabei nur eine Hilfsrolle zu spielen. — Zum Schluß wird der Schwefelgehalt einiger 90%ig. englischer Benzole angegeben, der je nach der Herstellungsgegend zwischen 49 und 504 grains in 1 Gallone schwankt; Rohbz. aus dem Koksofen enthielt 64 grains. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 10—12. Januar 1912. [13/12. 1911.] Newcastle.) BLOCH.

J. M. Müller, *Über Entwässerung des Wassergasteers*. Bericht über erfolgreiche Verss. zur Entfernung des Wassers durch Zentrifugierung von vorgewärmtem Teer. Nach dieser Methode läßt sich aus dem Steinkohlenteer auch der freie Kohlenstoff zum Teil abscheiden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 229—31. 9/3. [Januar.] Amsterdam. Gasfabrik West.) HÖHN.

F. Pannertz, *Beiträge zur Naphthalinwaschung*. Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen über Naphthalinwaschung (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 912; C. 1911. II. 1390) durch Mitteilungen über die Einzelergebnisse seiner Verss. und macht

nachdrücklichst auf die Bedeutung einer guten Kühlung des Gases aufmerksam.
(Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 148—50. 17/2. Crefeld.) LEIMBACH.

J. Gordon Parker und J. B. Blockey, *Der Wert der Nichtgerbstoffe in Gerbmaterien und Extrakten*. Bereits früher hat PARKER (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 313; C. 1910. I. 1765) durch Gerbverss. den Wert der Nichtgerbstoffe für das Gerben als fragwürdig erkannt; Vf. beabsichtigen jetzt, festzustellen, wie weit in einem Extrakte befindliche Nichtgerbstoffe tatsächlich die Hautfasern durchdringen und gewichtbildend auf das Leder einwirken. Zu dem Zwecke wurden Stücke Haut in mittels verschiedener Gerbextrakte hergestellten Gerbflüssigkeiten gegerbt, die bei gleichem Gehalte an Gerbstoff durch Zusatz von Nichtgerbstoffen wechselnden Gehalt an solchen besaßen. Es ergab sich, daß Leder, das mit einem Überschusse an Nichtgerbstoffen gegerbt worden war, mehr davon aufgenommen haben kann als Leder, das bei Ggw. geringerer Mengen Nichtgerbstoffe gegerbt wurde. Es scheint aber in allen Fällen Ggw. eines Überschusses an Nichtgerbstoffen eine Verzögerung der Gerbung herbeizuführen. Eine weitere Einw. der Nichtgerbstoffe ist in der allmählichen B. von S. beim Stehen von Gerbflüssigkeiten zu erblicken. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1433—37. 30/12. [4/12.*] 1911.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 245745 vom 12/9. 1909. [16/4. 1912].

Julius Matter, Laacken b. Barmen, *Verfahren zum Reinigen der bei der Mercerisation verwendeten Lauge von Schlichte und anderen organischen Substanzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der Lauge gebrannten Gips in pulverisierter Form (Gipsmehl) ohne Erwärmung zusetzt, durchrührt und den sich bildenden Nd. absetzen läßt.

Kl. 12i. Nr. 245531 vom 13/4. 1911. [11/4. 1912].

Bariumoxyd, G. m. b. H., Hönningen a. Rhein, und E. Bürgin, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, wie Percarbonaten, Perboraten, Persilicaten, Perphosphaten, Superoxyden u. a. m.*, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden neutralen oder schwach alkal. oder ammoniakal. oder mit Alkali versetzten Salzslgg. oder reine Lsgg. der Alkalien oder Erdalkalien mit überlagerten Gleich- u. Wechselströmen elektrolysiert unter eventueller Verwendung solcher Anoden, die an u. für sich oder deren Oxydationsprodd. auf den aktiven Sauerstoff nicht zersetzend wirken. Durch die Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom wird das Potential erniedrigt. Bei Verwendung passiv werdender Elektrodenmaterialien wird die Arbeitsweise so eingerichtet, daß die Passivität zunächst möglichst gesteigert wird, bevor man die B. des aktiven Sauerstoffs hervorruft. Man kann die Passivität der Elektroden dadurch herbeiführen, bezw. steigern, daß man zunächst mit Gleichstrom allein arbeitet. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Natriumperborat* u. von *Natriumsuperoxydhydrat*.

Kl. 12i. Nr. 245570 vom 14/7. 1910. [15/4. 1912].

Société H. Gouthière & Co. und Pierre Ducancel, Reims, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse*. Behandelt man Gasreinigungsmasse mit Schwefelammonium, so findet bereits nach kurzer Zeit eine

fast vollkommene Lsg. des in ihr enthaltenen Schwefels statt. Man erhält eine Lsg., die Polysulfid, Ferrocyan- u. Sulfocyanverbb. enthält, sowie einen unl. Rückstand. Die den Schwefel enthaltende Polysulfidlsg. wird von dem unl. Rückstande durch Filtration getrennt u. kann in beliebiger Weise, beispielsweise durch Füllen mit SS., auf Schwefel weiterverarbeitet werden. Eine zweckmäßige Verarbeitung der Polysulfidfl. auf Schwefel besteht darin, daß man sie der Dest. unterwirft. Hierbei geht Schwefelammonium als Destillat über, während der Schwefel ausgeschieden wird.

Kl. 12o. Nr. 245699 vom 8/10. 1908. [16/4. 1912].

N. Gerbers Co. m. b. H., Leipzig, Verfahren zur Herstellung konzentrierter wässriger Lösungen von schwerlöslichen Alkoholen. Bei Alkoholen, z. B. Butyl- u. Amylalkohol, die swl. in W. sind, wird die Wasserlöslichkeit durch Zusatz von Alkalialicylaten erhöht. Dies ist z. B. wichtig bei den neueren, sogenannten Schnellverfahren zur Fettbestimmung in Milch- u. Molkereiprodukt., wo es notwendig ist, neben eiweißlösenden Mitteln Alkohole, wie z. B. Butyl- u. Amylalkohol, zur Anwendung zu bringen, jedoch nur in sehr kleinen Mengen. Hierbei muß die Dosierung des A. sehr genau erfolgen, da schon geringe Abweichungen das Untersuchungsergebnis beeinflussen können. Es ist daher sehr erwünscht, den für die Untersuchung notwendigen A. in solchem Maße verdünnen zu können, daß für die jeweilige Probe eine entsprechend größere Dosis verd. A. benutzt werden kann, wobei infolge der größeren Dosis geringe Pipettierfehler ohne erheblichen Einfluß bleiben.

Kl. 12o. Nr. 245800 vom 8/9. 1909. [19/4. 1912].

Anguste Deiss und Claude Jacques Fournier, Marseille, Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure und anderen Carbonsäuren aus den Abfällen von Holz- u. Strohpapieren u. sonstigen in Breiform verwandelten vegetabilischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die die Abfallstoffe enthaltende konz. Fl. oder die durch Vorbehandlung von Pflanzen oder Pflanzenabfällen mit Ätzalkalien nach Entfernung der Cellulosefasern erhaltene Lsg. in geschlossenem Gefäß unter gleichzeitiger Anwendung von Druck u. mechanischer Umrührung der Einw. von Heißdampf und konz. Alkalien unterworfen wird. Die Darstellung der Oxalsäure erfordert eine Temperatursteigerung bis zu 220 bis 230°, die Darst. von anderen organischen SS. entsprechend weniger, z. B. für die Gewinnung von Essigsäure 180—205°.

Kl. 12p. Nr. 245623 vom 28/10. 1910. [15/4. 1912].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von hochkonzentrierten festen, flüssigen oder pastenförmigen Indigoweißpräparaten, durch Erwärmen von Indigo mit Alkalien bei Ggw. von organischen Stoffen mit alkoh. Natur, wobei jedoch solche Verbb. ausgenommen sind, die, wie Glykose, neben den alkoh. Gruppen noch Aldehydgruppen enthalten, mit oder ohne Zusatz von W. oder anderen indifferenten Verdünnungsmitteln. Erhitzt man ein trockenes Gemisch von Indigo und Natriumäthylat, so destilliert A. ab, und es bleibt eine trockene M. zurück, die sich in W. zu einer Indigoküpe auflöst. Statt des trockenen Alkaliäthylats kann man auch eine alkoh. Alkaliäthylatlsg. oder alkoh. Ätzalkalilauge anwenden. Dabei findet die Reduktion des Indigos auf Kosten des A. statt.

Kl. 12p. Nr. 245624 vom 9/12. 1910. [15/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245623 vom 28/10. 1910; s. vorst. Ref.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung beständiger Kohlensäureadditionsprodukte von Indigoweißpräparaten.

Die nach dem Verf. des Hauptpatents erhältlichen Präparate sind zum Teil nicht ohne weiteres luftbeständig, besonders wenn sie in sehr fein verteilter trockener Form gewonnen werden. Es wurde gefunden, daß man derartige Indigweißpräparate durch Behandeln mit Kohlensäure und, falls von wasserfreien Indigweißpräparaten ausgegangen wird, nachträgliches Ansteigen mit W. in beständigere Form bringen kann. Die so erhaltenen Kohlensäureadditionsprodd. geben dann mit mehr W., besonders beim Erwärmen, *Indigoküpen*.

Kl. 12 q. Nr. 245523 vom 5/7. 1910. [11/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Homopiperonalamin*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxim des Homopiperonals, bezw. das *Methylenedioxy- ω -nitrostyrol* mit reduzierenden Mitteln behandelt, und zwar bei Reduktion des *Homopiperonaloxims* mit Natriumamalgam unter Verwendung einer größeren Menge Eg., als zur Neutralisation des bei dieser Reduktionsmethode entstehenden Natriumhydroxyds erforderlich ist. — Das als Ausgangsstoff verwendete Homopiperonaloxim kann man durch Oximieren des Homopiperonals oder durch Reduktion des Methylenedioxy- ω -nitrostyrols, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$, des Kondensationsprod. von Piperonal und Nitromethan mit Zinkstaub oder anderen Reduktionsmitteln erhalten; das Methylenedioxy- ω -nitrostyrol kann man in einem Arbeitsgang zum Homopiperonalamin reduzieren, indem man der Zinkstaubreduktion die Reduktion mit Natriumamalgam unmittelbar folgen läßt. Endlich entstehen bei der Reduktion des Methylenedioxy- ω -nitrostyrols mit aktiviertem Aluminium Homopiperonaloxim und Homopiperonalamin (in weniger guter Ausbeute) nebeneinander. — Das *Homopiperonalamin* ist ein basisches Öl, K_p_{17} 145°; zieht an der Luft Kohlensäure an. Es dient als Zwischenprod. zur Darst. von Hydrastinin.

Kl. 12 q. Nr. 245533 vom 29/11. 1910. [11/4. 1912].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acetonchloroformacetylsalicylsäureester*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Chlorid der *Acetylsalicylsäure* auf *Acetonchloroform* in Ggw. tertiärer Basen einwirken läßt. Der Ester krystallisiert in feinen Nadeln, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl., in W. unl.; er sintert beim Erwärmen bei 49°, schm. bei 54—57° und siedet unter teilweiser Zers. bei etwa 185° im Vakuum.

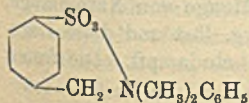
Kl. 12 q. Nr. 245534 vom 19/12. 1909. [11/4. 1912].

H. Trommsdorff, Aachen, *Verfahren zur Darstellung eines Quecksilberoxydsulfosalzes der Dijodphenol-p-sulfosäure*, darin bestehend, daß man Quecksilberoxydsulfosalze in Lsg. auf Dijodphenol-p-sulfosäure oder Salze dieser S. in wss. Lsg. in äquimolekularen Mengen einwirken läßt. Hierbei darf die Temp. von 30° nicht überschritten werden, um Zers. zu vermeiden. Das Salz ist in W. unl. und gibt mit Alkalilauge oder Ammoniak einen schwarzen, mit Chlornatrium oder Salzsäure einen rein weißen Nd.

Kl. 12 q. Nr. 245535 vom 22/11. 1910. [15/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234915 vom 23/3. 1910; früheres Zus.-Pat. 234916; C. 1911. II. 114.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dimethylphenylbenzylammoniummonosulfosäure*. An Stelle der Methylbenzylanilindisulfosäure wird die im Benzylrest sulfurierte Methylbenzylanilinmonosulfosäure in Form ihrer Salze der erschöpfenden



Methylierung unterworfen. Die erhaltene *Dimethylbenzylphenylammoniummonosulfosäure* (s. nebenstehende Formel) ist wie die Disulfosäure eine für Druckereizwecke wertvolle Verb. Sie ist in W. ll.; beim Erwärmen der Lsg. mit Äthylanilin entsteht die bekannte *Äthylbenzylanilinsulfosäure* und Dimethylanilin.

Kl. 12_q. Nr. 245536 vom 23/2. 1911. [11/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235141 vom 25/5. 1910; C. 1911. II. 115.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrooxyarylarisinsäuren*. Die für die Gewinnung pharmakologisch verwendbarer Verbb. wertvolle *3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure* kann auch in der Weise hergestellt werden, daß man an Stelle der *3-Nitro-4-aminobenzol-1-arsinsäure* die entsprechende *3-Nitro-4-halogenbenzol-1-arsinsäure* mit Ätzalkalilaugen in der Wärme behandelt. In analoger Weise sind die Homologen der *3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure* erhältlich. Die als Ausgangsstoffe des Verf. dienenden Nitrohalogenarsinsäuren können z. B. durch Nitrieren der *4-Halogenarylarisinsäuren* hergestellt werden. Die aus der bekannten *4-Chlorbenzol-1-arsinsäure* durch Nitrieren in konz. Schwefelsäure erhaltliche *3-Nitro-4-chlorbenzol-1-arsinsäure* bildet aus verd. A. umkrystallisiert weiße Blättchen, in h. W., Essigsäure, A., Methylalkohol ll.; beim Erhitzen unter Verpuffung zers. Von der *4-Amino-3-methylbenzol-1-arsinsäure* (*o-Toluidinarsinsäure*) ausgehend, kann man durch Zers. ihrer Diazoverb. in Ggw. von Kupferchlorür die *3-Methyl-4-chlorbenzol-1-arsinsäure* gewinnen, welche aus verd. A. in Nadeln, F. 180°, krystallisiert. Diese liefert, mit Salpeterschwefelsäure nitriert, die *3-Methyl-4-chlor-5-nitrobenzol-1-arsinsäure*, welche, aus A. krystallisiert, gelbliche, bei 310° schm. Nadeln bildet. Sie löst sich in verd. Natronlauge farblos auf. Wenn man die Nitrosäure mit Alkalilauge erwärmt, entsteht *3-Methyl-4-oxy-5-nitrobenzol-1-arsinsäure* (Nitrokresolarsinsäure).

Kl. 12_q. Nr. 245756 vom 18/5. 1911. [18/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden wasserlöslichen Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*. Beim Zugeben einer *Formaldehydsulfoxyatlsg.* zu wss. Lösungen der Salze des *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols* mit SS. entstehen Ndd., welche sich leicht in Alkali lösen. Zur vollständigen Lsg. der Ndd. ist nur ein so geringer Überschuß an Alkali nötig, daß man die Lsgg. als praktisch neutral bezeichnen kann. Derartige Lsgg. besitzen noch die volle therapeutische Wirksamkeit des reinen Diaminodioxyarsenobenzols und bieten durch ihre neutrale Löslichkeit in ihrer Anwendung wichtige Vorteile gegenüber den Lsgg. des Diaminodioxyarsenobenzoldichlorhydrats und -dialkaliphenolats. Die Menge des Formaldehydsulfoxyats, welche zur Erzielung klarer Lsgg. erforderlich ist, kann in weiten Grenzen schwanken. Fällt man eine so dargestellte Lsg. des Diaminodioxyarsenobenzols mit verd. Salzsäure aus, so entstehen Ndd., welche die Eigenschaft einer S. besitzen. Sie lösen sich leicht in Alkalien und Ammoniak. Die Zus. dieser SS. ist verschieden, je nachdem das Sulfoxyat bei Zimmertemp. oder bei 60—70° auf das *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol* eingewirkt hat. Im ersten Fall entsteht eine S., welche nur eine saure, schwefelhaltige Gruppe, im zweiten Fall eine solche, die diese Gruppe zweimal enthält. Diese SS. bilden hellgelbrote, pulverige MM. und sind swl. in W. und unl. in A., Ä., Aceton, Bzl. Die Alkalisalze erhält man, wenn man die SS. in der berechneten Menge von Natronlauge, Kalilauge, Ammoniakfl., Natrium- oder Kaliumcarbonatlsgg. löst und diese Lsgg. mit A. oder Aceton fällt oder im Vakuum zur Trockne eindampft. Die festen Alkalisalze sind ebenfalls hellgelbrote, in W. ll. MM.

Kl. 12 q. Nr. 245892 vom 26/1. 1911. [20/4. 1912].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kresolgemisch mit der zur B. der Monosulfosäuren beider Kresole erforderlichen Menge konz. oder rauchender Schwefelsäure oder auch mit weniger Schwefelsäure in der Kälte oder unter mäßigem Erwärmen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels für p-Kresol, wie Benzol, behandelt, die *m-Kresolmonosulfosäure* auskristallisieren läßt, aus den getrennten Monosulfosäuren die Kresole in bekannter Weise abscheidet und freies *Kresol* dem Reaktionsprod. durch Benzol oder andere geeignete Lösungsmittel entzieht.

Kl. 22 a. Nr. 245746 vom 14/2. 1909. [15/4. 1912].

Wülfing, Dahl & Co., Akt.-Ges., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Farbblackfabrikation geeigneten roten Azofarbstoffs*. Wird der Farbstoff aus Diazonaphthalinsulfosäure-2,1 und β -Naphthol nach der Kupplung gekocht, so entsteht das im Handel befindliche Litholrot R. Es wurde gefunden, daß der ungekochte Farbstoff nicht mit dem gekochten identisch ist, und daß zwei Moleküle des ungekochten Farbstoffs beim Kochen ein Molekül W. aufnehmen, daß somit der ungekochte Farbstoff als Anhydrid des gekochten Farbstoffs aufzufassen ist und kurzweg als F-Anhydrid bezeichnet werden soll. Der bei gewöhnlicher Temp. hergestellte Farbstoff, auch wenn er nicht gekocht wird, verwandelt sich durch Wasseraufnahme in Litholrot; dagegen ist, wie weiter ermittelt wurde, das F-Anhydrid durchaus beständig, wenn die Kupplung bei höherer Temp. bei An- oder Abwesenheit von neutralen Alkali- oder Ammoniumsalzen vorgenommen wird. Das so hergestellte F-Anhydrid hält sich in Teigform aufbewahrt monatelang, ohne sich in Litholrot umzusetzen, während es beim Kochen durch Wasseraufnahme leicht in Litholrot übergeht. Das F-Anhydrid liefert mit Türkischrotöl, bezw. Monopoleiseife und Calcium- oder Strontiumsalzen gekocht einen blautichigen Farbblack.

Kl. 22 b. Nr. 245768 vom 24/11. 1910. [18/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224500 vom 26/3. 1909; C. 1910. II. 611.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man α - oder β -Aminoanthrachinone gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln mit Chlorschwefel auf den Kp. des Nitrobenzols übersteigende Temp. erhitzt. Man erhält dann Küpenfarbstoffe, die sich durch erhöhte Echtheit und zum Teil durch andere Nuance auszeichnen. Der aus α -Aminoanthrachinon bei 250° dargestellte Küpenfarbstoff ist ein schwärzliches Pulver, wird von konz. Schwefelsäure nur wenig mit olivgrüner Farbe aufgenommen. Er löst sich in alkal. Hydrosulfitlg. mit brauner Farbe und färbt Baumwolle in echten grauen Tönen an.

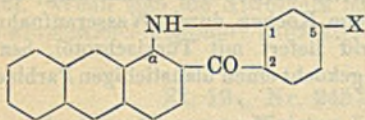
Kl. 22 b. Nr. 245769 vom 16/7. 1910. [18/4. 1912].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Triarylmethanfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die durch Einw. von *p*-Chloromethyl-*o*-kresotinsäure oder *p*-Oxymethyl-*o*-kresotinsäure, bezw. deren Anhydroverb. auf mono- oder dialkylierte aromatische Amine oder deren Kernsubstitutionsprodd. mit freier Parastelle erhältlichen, unsymmetrisch substituierten Diphenylmethanderivate bei gelindem Erwärmen mit Nitrosylschwefelsäure sich zu den entsprechenden Hydrolen (Diphenylcarbinolen) oxydieren lassen, welche, ohne daß deren Isolierung nötig ist, fähig sind, in der schwefelsauren Lsg. sich mit aromatischen Oxycarbonsäuren oder Naphtholsulfo-

säuren zu Triarylmethanleukokörpern zu kondensieren, die durch weitere Einw. der Nitrosylschwefelsäure in die *Triarylmethanfarbstoffe* übergehen. Entsprechend diesen verschiedenen Phasen kann die Ausführung des Verf. in der Weise erfolgen, daß man die Oxydation des Methankörpers in schwefelsaurer Lsg. mit nur so viel Nitrosylschwefelsäure, bezw. Natriumnitrit bewirkt, als die Überführung in das Hydrol gerade erfordert, daß man sodann das Hydrol mit der nun zugesetzten Oxycarbonsäure oder Naphtholsulfosäure sich kondensieren läßt und nun erst die zur Überführung der gebildeten Leukoverb. in den Farbstoff nötige weitere Menge von Nitrosylschwefelsäure oder Natriumnitrit zusetzt. In den meisten Fällen ist jedoch eine solche Trennung der verschiedenen Reaktionsstufen nicht nötig und wird zweckmäßig schon die Oxydation zum Hydrol mit einem auch für die weitere Oxydation des Leukokörpers genügenden Überschuß von Nitrosylschwefelsäure vorgenommen. Die erhaltenen Farbstoffe stellen in Form ihrer Ammoniumsalze rötlichbraune bis violett-schwarze, bronzegänzende Pulver dar, welche sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter bis grüner, in verd. Natronlauge mit fuchsinroter bis violett-blauer Farbe lösen und Wolle aus saurem Bade in roten bis violetten Tönen anfärben, die durch Nachchromierung in lebhaftere von Rotviolett bis zu Grünlich-blau variierenden Färbungen von sehr guter Walkechtheit übergehen.

Kl. 22b. Nr. 245875 vom 27/1. 1910. [18/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von echten alizarinrot färbenden Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß unter den Anthrachinonacridonen, welche im Benzolkern substituiert sind, diejenigen mit Halogen in Parastellung zum Carbonyl, also die Verb. der nebensteh.



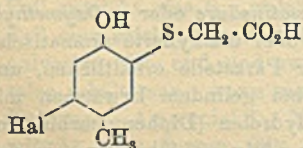
Konstitution ganz besonders wertvolle Prodd. sind. Während das einfache Anthrachinonacridon trübe blaurote Färbungen liefert, sind diejenigen, welche man mit den Bz-para-halogensubstituierten 1-Anthrachinonacridonen erhält, von der Nuance,

sowie Echtheit des Alizarinrots. Die neuen Farbstoffe gewinnt man durch Einw. von wasserentziehenden Mitteln auf Bz-5-halogen-2-carboxyaryl-1-aminoanthrachinone beispielsweise aus *Bz-5-chlor-2-carboxyaryl-1-aminoanthrachinon*, das man durch Umsetzen von Chloraminobenzoessäure ($\text{NH}_2 : \text{CO}_2\text{H} : \text{Cl} = 1 : 2 : 5$) mit α -Chloranthrachinon herstellen kann, und Chlorsulfonsäure bei 25° . Der Farbstoff ist ein gelb-rotes Pulver, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wl. oder gar nicht l.; aus Nitrobenzol kann es umkristallisiert werden. Mit alkal. Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine rotviolette Küpe, welche Baumwolle anfärbt und beim Verhängen an der Luft eine gelbstichig rote Färbung in der Nuance des Türkischrots von ausgezeichneter Echtheit gibt.

Kl. 22e. Nr. 245544 vom 9/10. 1910. [15/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241910 vom 20/3. 1907; frühere Zus.-Pat. 243087, 244615 und 244616; C. 1912. I. 963.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines violett-blauen Küpenfarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß



man unter Anwendung des Verf. des Hauptpat. auf 3-Methyl-4-halogen-6-alkyloxyphenylthioglykolsäure (s. nebenstehende Formel) zu einem technisch besonders wertvollen violett-blauen neuen Küpenfarbstoff gelangen kann. Der Farbstoff

aus 3-Methyl-4-chlor-6-methoxyphenylthioglykolsäure u. Chlorsulfosäure stellt ein

violettblaues Pulver dar, in W. unl., in A. fast unl., in h. Nitrobenzol mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Mit alkal. Hydrosulfitlg. bildet er eine gelbe Küpe, aus der Baumwolle und Wolle in violettblauen Tönen angefärbt werden.

Kl. 22e. Nr. 245633 vom 13/3. 1907. [16/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198864 vom 18/1. 1906; früheres Zus.-Pat. 241839; C. 1912. I. 182.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung eines roten Farbstoffs. Die 3,4-Dichlorphenylthioglykolsäure (weiße Nadeln, wl. in k. W., ll. in A.) welche z. B. aus dem 3,4-Dichloranilin durch Diazotierung, Kupplung mit Xanthogenat zum Xanthogensäureester, Verseifung desselben zu Mercaptan und Kondensation des letzteren mit Chloressigsäure zu erhalten ist, ergibt bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen wertvollen Küpenfarbstoff. Dieser Farbstoff zeigt die Eigenschaft, auf Baumwolle in der Küpe kräftig und in bordeauxroten Tönen aufzuziehen, während die entsprechenden Farbstoffe, welche sich aus der 2,5- oder aus der 3,5-Dichlorphenylthioglykolsäure erhalten lassen, auf Baumwolle nur außerordentlich schwer aufziehen; auch zeichnen sich die Färbungen durch Wasch- und Blutechtheit aus. Der Farbstoff zeigt ferner den Vorteil, daß er auf Wolle in demselben Bordeauxton aufzieht wie auf Baumwolle.

Kl. 22f. Nr. 245525 vom 5/1. 1907. [11/4. 1912].

Wülfig, Dahl & Co., A.-G., Barmen, Verfahren zur Darstellung von blauroten Farblacken. Wenn man diazotierte Naphthylaminsulfosäure 2:1 und β -Naphtholnatrium in verd. und neutraler Lsg. vereinigt, entsteht ein Farbstoff, der nach den Analyseergebnissen eine Molekel W. weniger enthält als das in konz. alkal. Lsg. hergestellte sog. Litholrot. Der neue Farbstoff zeigt die Eigenschaft, mit Türkischrotöl und Calciumsalzen einen tiefblauroten Farblack zu liefern, während bei der Verlackung ohne Türkischrotöl ein roter Farblack gebildet wird. Wird Litholrot verlackt, so entsteht sowohl bei Ggw. wie bei Abwesenheit von Türkischrotöl der normale rote Litholrotcalciumlack.

Kl. 22f. Nr. 245747 vom 19/3. 1908. [16/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines eine reine Bordeauxnuance zeigenden Azofarblacks. Es wurde gefunden, daß man Farblacke von reiner Bordeauxnuance, großer Echtheit u. Deckkraft erhält, wenn man eine aus 2,1-Naphthylaminsulfosäure hergestellte Diazolsg. in eine h., eine Calciumverb. enthaltende β -Naphthollsg. einlaufen läßt. Vorteilhaft werden der β -Naphthollsg. noch bekannte kolloidal wirkende Mittel, wie z. B. Türkischrotöl, Seifen u. dgl., zugesetzt; auch wird die Kuppelung zweckmäßig in Ggw. eines geeigneten Substrates vorgenommen. — Sofort beim Zulaufen der Diazolsg. scheidet sich der fertige Farblack in reiner Bordeauxnuance aus; er findet entweder direkt als Paste oder getrocknet Verwendung und eignet sich besonders für Ölaufstriche, da er völlig ölnl. ist.

Kl. 23c. Nr. 245902 vom 1/10. 1910. [19/4. 1912].

Eugen Schmidt, Lodz, Rußl., Verfahren zur Herstellung von türkischrotölartigen Produkten aus Pflanzenölen, deren Fettsäuren oder aus Derivaten von beiden, bezw. deren Mischungen. Durch Erhitzen der Pflanzenöle usw. mit Persulfaten auf Temp. über 200° erhält man nach dem Erkalten eine gelatinöse M., die entsprechend der Farbe des Ausgangsmaterials mehr oder weniger gefärbt, jedoch etwas dunkler als dieses ist. Aus der gelatinösen M. entsteht durch Rühren wieder ein homogenes

Öl, das einen vorzüglichen Ersatz für Türkishrotöl darstellt. Das Prod. aus *Ricinusöl* ist eine Oxy-sulfuricinölsäure.

Kl. 32a. Nr. 245908 vom 3/2. 1911. [18/4. 1912].

Voelker & Co., G. m. b. H., Beuel b. Bonn, *Verfahren zur Herstellung von Quarzgespinnstfäden*. Um das Zugvermögen der durch Ausziehen aus einem erhitzten Stab hergestellten Fäden zu erhöhen, wird auf den Fäden ein abkühlender Luftzug oder ein sonstiges Abkühlmittel zur Einw. gebracht.

Kl. 39b. Nr. 245640 vom 25/6. 1909. [15/4. 1912].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 27/6. 1908 ist anerkannt.)

William Herbert Hyatt, Finsbury, London, und Percy Douglas Penn, South Croydon, Surrey, Engl., *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk unter Anwendung von Hitze und Druck*, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft aus dem Material während des Erhitzens u. Pressens, event. auch schon vorher, abgesaugt wird.

Kl. 39b. Nr. 245726 vom 20/12. 1910. [15/4. 1912].

Rudolf Rausch, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Schildpatt, Horn od. dgl.* aus entfetteten, mittels Bürsten mechanisch gereinigten, gewaschenen, gefärbten und sodann gepreßten Horn- und Klauenabfällen, darin bestehend, daß die bei einer Temp. von 100–150° u. einem Druck von 150–200 Atm. aus den Abfällen gepreßten Platten aufeinanderfolgend in eine Lsg. von Weinstein-säure, bezw. in Glycerin gelegt und sodann unter Erwärmen auf 40–50° nochmals gepreßt werden.

Kl. 40a. Nr. 245681 vom 27/7. 1909. [16/4. 1912].

H. Specketer, Griesheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Zink durch Destillation*, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Reaktionsraum geeignete, wärmeaufspeichernde Stoffe, insbesondere Kohle, auf Temp. oberhalb der Reduktionstemp. des Zinks erhitzt, ohne die Stoffe zu schmelzen, und die so in diesen Stoffen aufgespeicherte Wärmemenge für die Reduktion u. Ausscheidung des Zinks nutzbar macht, indem man die erhitzten Stoffe mit Zinkerz oder sonstigem zinkhaltigen Gut, dem gegebenenfalls genügend Reduktionskohle beigemischt ist, so lange in innige Berührung bringt, bis infolge der Wärmeabgabe die Zink-entw. aufhört.

Kl. 40a. Nr. 245847 vom 10/8. 1910. [18/4. 1912].

Soc. Commerciale des Mines, Minerais et Métaux, Paris, *Verfahren der gleichzeitigen Gewinnung von Kupfer und Zink aus an Zink reichen Schwefelkupfererzen im Konverter* mit einem hoch kieselsäurehaltigen Futter mit Tonzusatz, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung nahezu allen im Bade vorhandenen Zinks das Futter eine Zus. von ungefähr 60% Quarz, 20% Tonerde u. 20% Koks erhält, und daß dem Bade gegen Ende der Behandlung und vor dem Kippen des Konverters noch ein möglichst wenig Kupfer und Zink enthaltendes Schwefelerz zugeführt wird, um das Kupfer aus der Schlacke auszutreiben und die Kupferausbeute dadurch zu erhöhen.

Kl. 40c. Nr. 245682 vom 12/7. 1910. [16/4. 1912].

W. Reinders, Delft, Holland, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Zinn aus Legierungen, plattierten Waren, Abfällen u. dgl. durch Elektrolyse unter Benutzung des zinnhaltigen Materials als Anode*. Es wird die Elektrolyse in bekannter Weise in einem Bade ohne Diaphragmen vorgenommen, wobei aber der Elektrolyt zwecks

Konstanterhaltung seines Zinngehaltes durch den Anodenraum eines Verstärkungsbades mit Diaphragmen zirkuliert, in welchem von den Abfällen, die als Anode dienen, Zinn gelöst wird, während im zinnfreien Kathodenraum Wasserstoff entwickelt wird.

Kl. 48c. Nr. 245748 vom 19/6. 1910. [16/4. 1912].

Georg Flach, Versailles, *Verfahren zur Herstellung von rosa bis dunkelrot gefärbten Silicateschmelzen*. Es wird der Mischung ein Zusatz verschiedener Mengen von Wismut oder seiner Salze gegeben. Die Färbung der Schmelzen wird um so intensiver, je mehr Wismut oder eines seiner Salze zugesetzt wird. Bei einem Zusatz von 5% des Färbemittels sind die Schmelzen zart rosa gefärbt, bei 10% Zusatz sind dieselben intensiv rosa. Steigert man den Zusatz, so wird die Färbung schließlich weinrot. Will man die Schmelzen in ihrer Farbenwirkung verändern, so setzt man ihnen andere Metalle und ihre Salze zu.

Kl. 55c. Nr. 245975 vom 20/10. 1909. [20/4. 1912].

Albert Kuldkepp und Hermann Graf auf Gut Kerrefer, Estland, Rußland, *Verfahren zur Herstellung einer Harzseife für die Papierleimung unter Verwendung von Wasserglas*. Harz und Casein werden mit Wasserglas bei so niedriger Temp. innig gemischt, daß Kieselsäure nicht frei wird.

Kl. 80b. Nr. 245869 vom 2/6. 1910. [19/4. 1912].

Emil Podszus, Neukölln, *Verfahren zur Herstellung feuerfester, geformter Körper aus schwer schmelzbaren Stoffen*, wie Thoriumoxyd, Zirkonoxyd u. ähnlichen Stoffen mit Hilfe verdampfender Sinterungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Körper zunächst geformt u. so weit vorgebrannt werden, bis sie einigermaßen fest geworden sind, worauf man die Poren mit einem leichter verdampfenden, als Sinterungsmittel dienenden Stoff, wie Phosphorsäure, Borsäure, Pottasche, Borax o. dgl. füllt und überzieht und dann fertig breunt.

Bibliographie.

- Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Chemie, Analyse, Gewinnung und Verarbeitung der Öle, Fette, Wachse und Harze. Herausgegeben von L. Ubbelohde und F. Goldschmidt. (4 Bände.) Bd. III: Fettsäuren, Glycerin, Türkischrotöl und Seifen. Teil 2. Leipzig 1911. gr. 8. S. XIV und 381—1195 mit Figuren. Mark 34.
- Band III, jetzt vollständig. 1209 SS. mit Fig. Mark 46. — Bd. I. 1908. 846 SS. mit 12 Tafeln und 424 Fig. Mark 30. — Bd. II in Vorbereitung.
- Hognon, J., *Traité d'Analyses chimiques Métallurgiques*. Paris 1911. 8. IX et 156 pg. av. 13 figures. cart. Mark 4,50.
- Japing, E., Kupfer und Messing, sowie alle technisch wichtigen Kupferlegierungen, ihre Darstellungsmethoden, Eigenschaften usw. 2., vermehrte Auflage von H. Krause. Wien 1911. 8. 213 SS. mit 49 Figuren. Mark 3.
- Jüptner v. Jonstorff, H., *Das Eisenhüttenwesen. Übersicht seiner Entwicklung sowie seiner kulturellen und wirtschaftlichen Bedeutung*. Leipzig 1912. gr. 8. XII. und 212 SS. mit 123 Figuren. Mark 6.
- Laborde, A., *Méthodes de mesure employées en Radioactivité*. Paris 1911. 8. 170 pg. av. 47 figures. Mark 2,20.

- Lassar-Cohn**, Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. 7. Auflage. Leipzig 1912. 8. VIII und 346 SS. mit 23 Figuren. Gebunden. Mark 4.
- Marzahn R.**, Matières premières de la fabrication du Caoutchouc, de la Gutta-Percha et des industries connexes. Traduit de l'Allemand par J. FRITSCH. Paris 1911. gr. in-8. VII et 358 pg. Mark 10.
- Die **Methoden** der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. ARNDT, DENNSTEDT, FRANKE u. a., herausgegeben von T. Weyl. Liefg. 15 (Band II. Liefg. 12). Leipzig 1911. gr. 8. SS. I—XXI. und 1319—1462 mit 10 Figuren. Mark 6,20.
- Inhalt: WEYL, T., Tabellarischer Vergleich zwischen der Hydroxylamin-, Nitroso-, Isonitroso-, Nitro-, Amino- und Iminogruppe. — GLIKIN, W., Calorimetrie organischer Verbindungen. — LEEUW, W. C. DE, Trocknen organischer Flüssigkeit und fester Lösungen. — Nachträge und Berichtigungen. — Alphabetisches Namen- u. Sachregister.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1909—1911. 374 und 1483 SS. mit 301 Figuren. Mark 52.
- Moldenhauer, W.**, Chemisch-technisches Praktikum. Übungsbeispiele aus der chemisch-technischen Analyse. Berlin 1911. gr. 8. VII u. 206 SS. mit 36 Fig. Leinenband. Mark 6,80.
- Monvoisin, A.**, Le Lait, son analyse, son utilisation. Paris 1911. 8. X et 287 pg. av. 40 figures.
- Morgan, W. C.**, and **Lyman, J. A.**, Chemistry. Elementary textbook. London 1911. 8. with figures. cloth. Mark 5,80.
- Okada, Y.**, Der Mabuki-Prozeß. Die Japanische Gewinnungsmethode des metallischen Kupfers aus Kupferstein. Freiberg 1911. gr. 8. 20 SS. mit 1 Tafel und 6 Figuren. Mark 1,50.
- Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften.** Nr. 179, 180, 183. Leipzig 1911. 8. mit 2 Bildnissen, 3 Tafeln u. Figuren. kart.
- Nr. 179: GRAHAM, T., Abhandlungen über Dialyse (Kolloide). 179 SS. Mark 3. — Nr. 180: MAYER, R., Mechanik der Wärme. 2 Abhandl. 90 SS. mit 1 Bildnis. Mark 1,60. — Nr. 183: COUPER, A. S., Über eine neue chemische Theorie. 40 SS. mit 1 Bildnis. Mark 1.
- Pechmann, H. v.**, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München. 13. Auflage. München. 1912. kl. 8. 124 SS. Mark 2,80.
- Richter, M. M.**, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. (4 Teile in 30—32 Lieferungen.) Leipzig 1911. gr. 8. — Liefg. 22—24: S. 3361—3840. Jede Lieferung Mark 6.
- Teil III. (Liefg. 17—24): Verbindungen $C_{13}H_{10}ON_2Br_3$ — $C_{20}H_{14}O_2$, jetzt vollständig, 1280 SS. Mark 48. — Teil I u. II. 1910—1911. 2560 SS. Mark 96.
- Schulz, F. N.**, Praktikum der physiologischen Chemie. 4. Auflage. Jena 1911. 8. 112 SS. mit 1 farbigen Tafel und 15 Figuren. Mark 2,50.
- Witt, O. N.** und **Lehmann, L.**, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredlung. Band II. Lieferung 1. Braunschweig 1911. gr. 8. S. 1—192 mit 133 Figuren. Mark 12.
- Band I. 1910. 977 SS. mit 2 Tafeln und Figuren. Mark 40.