

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 20.

15. Mai.

Apparate.

Carl Woytaček, *Ein neues Trockensystem*. Der App. besteht aus einer zwei-halsigen WOLFFSchen Flasche u. 2 in deren Hälse eingeschliffenen, gegen außen durch Glashähne abschließbaren Zylindern, welche zur Aufnahme von Chlorcalcium, Natronkalk etc. dienen, während in die Flasche Schwefelsäure kommt. Der Zylinder, durch welchen die Gaszuführung erfolgt, besitzt ein bis an den Boden der Flasche reichendes Verlängerungsrohr. Abbildung im Original. Zu beziehen von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg. (Chem.-Ztg. 36. 316. 21/3. Hamburg.) HÖHN.

Heintz, *Neue Bürette mit Nullpunkteinstellung*. Die im Original abgebildete, sehr einfach konstruierte Bürette läßt sich an jedes Standgefäß anbringen und gestattet sowohl schnelles Arbeiten, als auch Verwertung des Überlaufes. Zu beziehen von CONSTANTIN HEINTZ, Stützerbach i. Thür. (Chem.-Ztg. 36. 171. 13/2.) HÖHN.

R. Hase, *Neue Bürette mit Nullpunkteinstellung*. Die von HEINTZ (vgl. vorst. Ref.) beschriebene Bürette wird vom Vf. schon seit ca. 10 Jahren in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 36. 317. 21/3. [13/2.] Hannover.) HÖHN.

Franz M. Feldhaus, *Ein Destillationsapparat vom Jahre 1500*. Kurzer Hinweis auf einen „Ofen zum Destillieren von Scheidewasser“. Der abgebildete Ofen findet sich auf einem Blatt der atlasförmigen Handschrift des „General-Ingenieurs“ LEONARDO DA VINCI, die in Mailand aufbewahrt wird. (Chem.-Ztg. 36. 361. 2/4.) BLOCH.

Carl Zelmanowitz, *Ein neuer Eisschrank*. Vf. beschreibt einen Eisschrank, der unabhängig von seinem Standort und bei höheren Temp. im Sommer mit relativ geringen Kosten auf einer tiefen Temp. gehalten werden kann. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 39. 151–54. 4/3. [23/1.] Berlin. Kais. Augusta-Viktoria-Haus z. Bekämpfung d. Säuglingssterblichkeit.) RONA.

K. Friedrich, *Über ein einfaches Verfahren zur ersten Orientierung beim Studium der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zersetzbarer Mineralien*. Vf. benutzt zur Erhitzung einen Platinreagensrohrföfen und als Widerstand einen Heizstromregler, die gesamte von ihm zusammengestellte Apparatur liefern die Vereinigten chemisch-metallurgischen u. metallographischen Laboratorien, Berlin C19, Adlerstraße 7. Durch Abtragen der Zeiten u. zugehörigen Temp. in einem Koordinatensystem werden die Erhitzungs-, bezw. Abkühlungskurven erhalten. Bei Verwendung der Zeitdifferenzen resultieren die Erhitzungs-, bezw. Abkühlungsgeschwindigkeitskurven. Die Methode liefert, wie Vf. zeigt, bei der Unters. von Hydraten, Sulfaten, Carbonaten, Sulfiden, Arseniden etc., also überall, wo die Zerlegung und Abspaltung gasförmiger Bestandteile mit meßbaren Wärmetönungen verknüpft ist, zwar nicht wissenschaftlich exakte, aber sehr wohl vergleichbare Resultate. Sie gibt Aufschluß über Schmelzungen, Umwandlungen und die gegenseitige Lage der

Zersetzungspunkte. Bei hinreichendem Abstand der Einzelzerlegungen enthüllt sie die Existenz basischer Salze u. deren Beständigkeitsbereiche. Theoretisch ließ sich zeigen, daß sie auch für das Studium der Konstitution zusammengesetzter Körper recht nützlich sein kann. — Für das *Mangansulfat* wurde F . zu 700° , für das *Silbersulfat* zu 660° gefunden. Unbekannte *Umwandlungspunkte* wurden gefunden für *Silbersulfat* bei 410° , *Zinksulfat* bei 740° u. *Mangansulfat* bei 860° . Für *Zinksulfat* und *Kupfersulfat* wurden die *basischen Sulfate* $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$ und $3\text{ZnO}\cdot 2\text{SO}_3$ nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 174—84. 15/3. 207—20. 1/4. Breslau. Hüttenmänn. Inst. d. techn. Hochschule.) ETZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, *Neunzehnter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Die im Jahre 1911 veröffentlichten Bestimmungen.* Ausführlichere Schilderung als S. 65. Außer den dort angeführten Elementen werden Kalium, Selen, Iridium u. Holmium besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 225—32. März. [21/1.]) BLOCH.

E. Briner, *Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen gasförmigen Stoffen. Beitrag zur Frage nach den „falschen chemischen Gleichgewichten“.* Die reaktionskinetische Unters. der Vereinigung von H_2 und O_2 oder von CO und O_2 hat bei verschiedenen Beobachtern ganz verschiedene Ergebnisse gehabt, die mit den Reaktionsgleichungen häufig nicht übereinstimmten und u. a. DUHEM zur Aufstellung des Begriffes der „falschen Gleichgewichte“ führten. Vf. will die Ursache der Verschiedenheit dieser Ergebnisse aufklären und untersucht die *Bildung des Wassers aus Knallgas* unter der gleichzeitigen Einw. hoher Temp. und Drucke nach der früher von E. BRINER und A. WROCZYNSKI (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 389—414; C. 1912. I. 188) angegebenen Methode. Die Umsetzung bei 400° und 300 und 400 Atm. betrug täglich $1,2\%$, bei 1 Atm. und derselben Temp. $1,1\%$. Die Vf. ziehen daraus nicht den Schluß, daß der Druck ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, sondern daß die Vereinigung der Gase an den Wänden des App. erfolgt, die im letzten Falle eine Fläche von 80 qcm, im ersten Falle von 4 qcm hatten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier also viel größer. Die *Zers. des Stickoxyduls* bei Temp. zwischen 450 und 560° und bei Drucken zwischen 320 und 570 mm verläuft ganz unregelmäßig und läßt sich nicht reproduzieren. Es tritt sehr bald eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Es wurde dann die *Bildung von Schwefelsäureanhydrid* untersucht, indem ein Gemisch von $\frac{1}{3}$ SO_2 und $\frac{2}{3}$ O_2 mehrere Wochen auf 211° erhitzt wurde. In dem einen Gefäße befand sich etwas Platinasbest. Auch hier trat sehr bald eine Verlangsamung der Rk. ein, in dem mit etwas Pt-Asbest versehenen Gefäße allerdings nicht so rapide wie in dem anderen.

Es werden dann Betrachtungen über die falschen Gleichgewichte und über ihre Ursachen in gasförmigen Systemen angestellt. DUHEM betrachtet die falschen Gleichgewichte als durch einen der Reaktionstendenz entgegengesetzt wirkenden Widerstand, analog der Reibung in mechanischen Systemen, aufgehoben. Während man sonst die Reaktionsgeschwindigkeit V als das Verhältnis der treibenden chemischen Kraft F zum chemischen Widerstande R betrachtet, ist nach DUHEM $V = F - R$. BRINER ist von dieser Ansicht nicht befriedigt. Um die bei den Gasrkk. beobachteten Unregelmäßigkeiten und Geschwindigkeitsverminderungen zu erklären, nimmt er an, daß bei diesen Rkk. die Gefäßwände so verändert werden, daß sie den Reaktionsverlauf störend beeinflussen. Man betrachtet daher ein in einem Gefäße eingeschlossenes gasförmiges System am besten als heterogenes

System. Dann findet man für die zahlreichen, bei den Rkk. beobachteten Anomalien vollkommen natürliche Erklärungen: Das Aufhören der Rkk. vor dem Erreichen des Gleichgewichtes, das sich mit atomistischen Anschauungen nur schwer vereinbaren läßt, ist dann nur eine sehr große Verlangsamung der Rk., und die Gebiete der falschen Gleichgewichte kann man als die Gebiete betrachten, in denen die Rkk. außerordentlich langsam und unregelmäßig verlaufen. (Journ. de Chim. physique 10. 129—44. 25/3. 1912. [Mai 1911.] Genf. Lab. für technische und theoretische Chemie an d. Univ.)
MEYER.

Filippo Bottazzi, *Über eine genauere Definition der kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloide im allgemeinen.* (Vgl. S. 460.) Vf. vertritt eine von der üblichen abweichende Anschauung betreffend Definition und Systematik der Kolloide. Er hält die ultramikroskopisch erkennbare optische Heterogenität nur für ein sekundäres Merkmal, weil sie nicht allein von der Teilchengröße, sondern auch noch von dem mehr oder weniger zufälligen Unterschied der Brechungs-exponenten von Lösungsmittel und Kolloid abhängig sei. Dagegen bevorzugt er als Klassifikationsmerkmal die Beziehungen, die zwischen den dispersen Stoffen u. dem W. bestehen. Wie bei den Krystalloiden, so ist auch bei den echten kolloiden Lsgg. eine Beeinflussung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des W. durch die gelöste Substanz vorhanden, u. zwar des F., des osmotischen Drucks, der Oberflächenspannung und der Viscosität. Zu dieser Klasse gehören vor allem die organischen Kolloide, aber meist nur, solange sie ionisiert sind. Durch elektrische Neutralisation wandelt sich die kolloidale Lsg. in ein wahrhaft heterogenes System, eine „mikrogranulare Suspension“ um, bei der nun die Beeinflussungen der Eigenschaften des W. ausbleiben. Für die gelösten Kolloidteilchen, die „Mizellen“, ist die Imbibition mit W. charakteristisch, die gleichzeitig ihre häufig optische Ununterscheidbarkeit von der umgebenden Fl. plausibel macht. Die Mineralkolloide, z. B. Eisenhydroxyd und Kieselsäure, sind zwischen den echten kolloidalen Lsgg. und den Suspensionen einzureihen. Vf. polemisiert gegen einzelne von P. P. v. WEIMARN vorgeschlagene Bezeichnungen. Die Hydrogele GRAHAMS sind im allgemeinen heterogene Suspensionen; doch gibt es auch z. B. bei hochprozentigen Gelatinelsgg. Systeme, die fast die gleiche Konsistenz wie die echten Hydrogele besitzen, doch aber unter dem Ultramikroskop homogen sind. Vf. will den Namen Hydrogel nun gerade für die letztere Klasse anwenden, während er die früher so genannten Hydrogele als Koagula bezeichnet. Der elektrischen Überführung mißt BOTTAZZI nur eine geringe Bedeutung für die Systematik bei. Einige der gegebenen Definitionen werden auf den Fall des Protoplasmas angewandt. Es soll im Normalzustand ein halbfl. oder halbfestes homogenes Hydrogel sein, das mit W. oder wss. Lsgg. nicht mischbar ist und daher auch nicht mit dem Blutplasma. Erst infolge Koagulation seiner Proteine wird das Protoplasma, indem es sich dehydratisiert, heterogen, mehrphasig (eine feste, an koaguliertem Kolloid reichere Phase, die Granula, Fibrillen oder Alveolarwände bildet, und eine fl., an suspendiertem Kolloid arme und an W. reiche Phase). (Kolloidchem. Beihefte 3. 161 bis 184. 29/2. Neapel.)
BYK.

Wo. Ostwald, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung von F. Bottazzi.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. sieht in dem Standpunkt BOTTAZZIS eine Rückkehr zu demjenigen von GRAHAM, was einen Verzicht auf alle Erkenntnisse der Zwischenzeit bedeuten würde. Insbesondere trägt seine Auffassung der Rolle der Ultramikroskopie und der Ultrafiltration nicht genügend Rechnung. Den neueren Erfahrungen entspricht auch nicht die Annahme bestimmter kolloidaler Substanzen, die gewissen chemischen Verbindungstypen angehören, sondern es muß vielmehr von einem kollo-

idalen Zustand gesprochen werden, der bei wie immer molekular gearteten Körpern eintreten kann, gerade so wie der kristallisierte Zustand. (Kolloidchem. Beihefte 3. 185—90. 29/2. Leipzig.) BYK.

H. Freundlich und E. Posnjak, *Die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit als Adsorptionserscheinung*. (Vgl. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 245; C. 1911. I. 2.) Die Unters. der *Adsorption von Brenzcatechin, Resorcin, Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure, m-Nitrobenzoesäure, Benzoin, Pikrinsäure, Bernsteinsäure aus ihren Acetonlösungen durch Blutkohle* ergab, daß diese Stoffe aus äquimolaren Lsgg. meist nahezu gleich stark adsorbiert werden. Nur Bernsteinsäure zeigt eine erhebliche, Resorcin und Brenzcatechin eine größere Abweichung. Die Annahme von FREUNDLICH, daß die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe auf einer Adsorption an der Grenzfläche der Krystalle beruht, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit. Der Wert des Adsorptionsexponenten $1/n$ lag analog wie bei wss. Lsgg. zwischen 0,2 u. 0,9. Da die *Schmelzdiagramme von Benzophenon-Resorcin und Benzophenon-Brenzcatechin* (die Verss. sind nur in Form eines Diagrammes mitgeteilt) analogen Verlauf zeigen, ist das abweichende Verhalten des Resorcins (und ebenso wohl auch anderer Stoffe) bei den Verss. von v. PICKARDT, sowie PADOA u. GALEATI jedenfalls nicht auf Veränderungen in der Schmelze zurückzuführen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 168 bis 176. 19/3. 1912. [24/11. 1911.]) GROSCHUFF.

E. Oettinger, *Über Strömungsströme in Glascapillaren*. Die Arbeit ist identisch mit der von A. T. CAMERON und E. OETTINGER früher (vgl. Philos. Magazine [6] 18. 586; C. 1909. II. 1830) veröffentlichten Arbeit. (Physikal. Ztschr. 13. 270—76.) BYK.

J. Koenigsberger, *Zum elektrischen Verhalten einiger Sulfide und Oxyde und über Kontinuität und Reversibilität physikalischer Eigenschaften in verschiedenen Modifikationen fester Substanzen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 35. 1; C. 1911. II. 183.) Der Unterschied im elektrischen Leitvermögen zweier homogener Pyrite verschiedener Herkunft bei gleichem Paramagnetismus veranlaßte Vf., dem Grund hiervon nachzugehen. Er findet ihn im folgenden. *Pyrit* sowie einige andere Halbleiter (*Magnetit, Magnetkies*) existieren in einer stark paramagnetischen, bei niedriger Temp. auch kristallographisch stabilen α -Modifikation und in einer schwach paramagnetischen, oberhalb einer gewissen Temp. stabilen β -Modifikation. Die elektrische Leitfähigkeit der reinen Substanz ändert sich bei Erhitzung von α über den Umwandlungspunkt in β diskontinuierlich und irreversibel, der Paramagnetismus der reinen Substanz reversibel und kontinuierlich, wenn auch in der Nähe des Umwandlungspunktes besonders rasch. Daher findet man in den aus Schmelzen erhaltenen Stücken bei niedrigen Temp. zwar den Paramagnetismus der α -Modifikation, aber die elektrische Leitfähigkeit der β -Modifikation. (Physikal. Ztschr. 13. 281—84. 1/4. [28/2.] Freiburg i. B.) BYK.

A. Stein, *Die Beziehung zwischen elektrischem Widerstand, absoluter Schmelztemperatur und Atomvolumen der Metalle*. (Vgl. S. 634.) Vf. sucht die individuelle Verschiedenheit des elektrischen Widerstandes der einzelnen Metalle bei einer bestimmten Temp. in dem Größenunterschied der Amplituden der betreffenden Atome. Der Quotient aus dem Widerstande des einzelnen Atoms und dem Amplitudenquadrat sollte für alle Metalle gleich sein. Die relativen Widerstände der einzelnen Atome werden gemessen durch: $\frac{\sigma}{v^{1/2}}$, wobei σ der spezifische Widerstand des ein-Würfels u. v das Atomvolumen. Das Amplitudenquadrat ist nach F. A. LINDE-

MANN $\frac{v^2 T}{T_0}$, wobei T die jeweilige absol. Temp., T_0 der absol. F. Somit sollte $\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_0}{v}$ konstant sein. Die Beziehung wird an einer Reihe Metalle geprüft. Sie zerfallen bezüglich der Werte des Quotienten in drei Gruppen, die jede einem anderen, aber innerhalb der Gruppe konstanten Wert entsprechen. Eine Ausnahme bilden Ag und Zn. Die Hauptgruppe bilden die Metalle Cu, Au, Al, Mg, Cd, Sn mit dem Werte $\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_0}{v} \cdot 10^6 = 1,1$. Die Werte in den anderen beiden Gruppen sind das Doppelte und Dreifache hiervon, so daß allgemein gilt: $\sigma = nC \frac{vT}{T_0}$, wobei nun C eine allen Metallen gemeinsame Konstante und n eine kleine ganze Zahl. Letztere soll mit der Elektronenzahl im Atom zusammenhängen. (Physikal. Ztschr. 13. 287—88. 1/4. 1912. [Dez. 1911.] Grimma i. S.) BYK.

G. Poma und B. Tanzi, *Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Dissoziationskonstante des Wassers*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 353; C. 1911. II. 1191.) Namentlich zur Erklärung der Anomalie der starken Elektrolyte sind zahlreiche Hypothesen aufgestellt worden, die meist eine Erhöhung des Dissoziationsgrades des W. bei Zusatz von Elektrolyten fordern. Zur Prüfung der Zulässigkeit dieser Voraussetzung wenden Vf. das elektrometrische Verf. an. Es wurde die EMK. der Wasserstoffkette gemessen, in der die beiden elektrodischen Lsgg. nicht nur die gleiche Konzentration, bzgl. eines und desselben, praktisch als nicht hydrolysiert anzusehenden Neutralsalzes hatten, sondern auch die gleichen Normalitäten von S. und Alkalihydrat. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach BJERRUM beseitigt. Die Neutralsalze, deren Einfluß bestimmt wurde, waren Kalium-Natriumchlorid und Kaliumbromid; die Konzentrationen derselben waren 2,55 und 1,71*n*. Die Dissoziationskonstante des W. wird bedeutend herabgesetzt, so von $1,247 \cdot 10^{-14}$ auf $0,255 \cdot 10^{-14}$. Als weiterer Beweis für den Einfluß des Elektrolyten auf die Dissoziationskonstante des W. wird angeführt, daß bei hohen Konzentrationen der sauren u. alkal. Elektrodenflüssigkeiten auch ohne Zusatz eines Neutralsalzes die Konstante erniedrigt wird, wobei allerdings die Korrektur für das Flüssigkeitspotential nach BJERRUM unsicherer ist. Die Theorie der *Elektrophilie* von LEWIS und PLUMER WHEELER, wonach Neutralsalze die dissoziierende Kraft des W. nach Maßgabe ihrer eigenen elektrolytischen Spaltbarkeit erhöhen, ist demnach abzuweisen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 55—62. 20/2. 1912. [Nov. 1911.] Parma. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

George Jaffé, *Bemerkung zur Elektronentheorie der Metalle*. Nach der Elektronentheorie der Metalle von DRUDE soll $\frac{k}{KT}$ eine Konstante sei, wobei k die Wärme-, K die Elektrizitätsleitfähigkeit bedeutet. Bei reinen Metallen steigt nach LEES der Wert dieses Ausdrucks von kleinen Beträgen zu einem für alle Substanzen gleichen Grenzwert bei hohen Temp. Vf. will dies durch die Quantenhypothese erklären, wobei er auf die Analogie hinweist, die hierzwischen und dem Verhalten der spezifischen Wärmen der Metalle nach NERNST besteht. Träger des Elektrizitäts- und Wärmestromes sollen demnach außer den dem Gesetze von der Gleichverteilung der Energie unterworfenen Elektronen Atomionen sein, deren Energie im n. gebundenen Schwingungszustande quantenhaft ist und die den entsprechenden Energiebetrag auch auf ihren freien Weglängen beibehalten. Um dies plausibel zu machen, wird angenommen, daß die Atomionen schon beim ersten Zusammenstoße wieder ihre freie Beweglichkeit verlieren. Die Theorie wird im einzelnen mathematisch entwickelt, wobei eine Größe a auftritt, die das Verhältnis des von den

Atomionen getragenen Stromes zum Elektronenstrom für hinreichend hohe Temp. angibt. a wird provisorisch von der Temp. unabhängig angenommen. Außerdem braucht man für jede Substanz die Eigenschwingungen, die von NERNST entnommen werden. So wird für Al, Cu, Zn $\frac{k}{KT}$ als Temperaturfunktion berechnet und mit den experimentellen Resultaten von LEES verglichen. Die Übereinstimmung ist angesichts des Umstandes, daß die Formel zwei individuelle Konstanten enthält, keine glänzende, was zum Teil auf die willkürlich angenommene Unabhängigkeit von a von der Temp. geschrieben wird. Immerhin bleibt bemerkenswert, daß die eine Konstante v der Eigenschwingung aus unabhängigen Beobachtungen stammt, u. daß die Absolutwerte von a gestatten, die Abweichungen zwischen den Messungen von NERNST über spezifische Wärme und der EINSTEINSchen Formel durch die spezifische Wärme der Elektronen zu erklären. (Physikal. Ztschr. 13. 284—87. 1/4. [Januar.] Paris.) BYK.

A. Occhialini, *Funken bei niedrigem Potential*. Vf. vertritt die Anschauung, daß das Anfangsstadium einer *Bogenentladung* den Charakter einer *Funkenentladung* besitzt, und beruft sich dabei auf folgende Beobachtungen: 1. Bei Anwendung einer geeigneten Kapazität im Nebenschluß zum Bogen erscheinen zu Anfang in diesem die Linien hoher Erregung, die dem Kondensatorfunken eigentümlich sind; 2. die Linien, die man im bereits im Gang befindlichen Bogen und nicht im Funken findet, treten in der Anfangsperiode des Bogens nicht auf; 3. man kann die Linien hoher Erregung mit Hilfe einer in den Kondensatorkreis eingeschalteten Selbstinduktion schwächen und sogar unterdrücken; 4. zu Anfang erscheinen in einem mit einer Kapazität gezündeten Bogen die Luftlinien, die man nur in dem durch die Entladung eines Kondensators ohne Selbstinduktion erzeugten Funken findet. Der Nachweis gelingt durch eine Anordnung, die gestattet, das Bogenphänomen auf seine Anfangsperiode zu beschränken. Sie besteht aus einem System dreier Elektroden, von denen zwei aus Kohle an den O und den — Pol eines Dreileitersystems (± 110 Volt) angeschlossen sind; die dritte Elektrode aus Metall liegt an dem + Pol. Zwischen diesem und der Metallelektrode ist ein Lampenwiderstand eingeschaltet. Neben der \pm Elektrodenstrecke ist eine Kapazität geschaltet. (Physikal. Ztschr. 13. 268—70. 1/4. 1912. [September 1911.] Pisa. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski, *Über den Durchgang von Kanalstrahlen durch Gase*. (Vgl. S. 313.) Die Theorie zeigt, daß bei Zusammenstößen nur eine sehr geringe Geschwindigkeitsabnahme und geringe Streuung der Kanalstrahlen statthaben kann, falls der Zusammenstoß mit den Elektronen erfolgt. Das Experiment gibt die folgenden Resultate: Die Geschwindigkeit des positiven *H-Strahls* bleibt innerhalb $\pm 0,5\%$ Fehler konstant bei Drucken bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und einer Wegstrecke von 14 cm; dies gilt für Geschwindigkeiten von $1,5$ — $2,6 \cdot 10^8$ cm/sec. Die Geschwindigkeit des dissoziierten *H-Strahls* ist gleich der des positiven innerhalb $\pm 0,5\%$ Fehler für die Geschwindigkeiten von $1,5 \cdot 10^8$ bis $2,6 \cdot 10^8$ cm/sec; dies gilt auch für He- und H_2 -Strahlen. Es ist daher auch höchst wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit des neutralen Strahls innerhalb der genannten Fehlergrenzen der des positiven gleich ist. Es wurde die angenäherte Theorie der Umladung für bestimmte Versuchsbedingungen zunächst abgeleitet auf Grund der Annahme, daß die Art der Umladung und Absorption für positive und neutrale Strahlen gleich ist. Die aufgestellte Theorie der Umladung steht als Spezialfall in Übereinstimmung mit der gleichzeitig aufgestellten Theorie von W. WIEN, die hinsichtlich der Umladung allgemeiner ist. Die Weglänge der Umladung für be-

stimmte $\frac{e}{m}$ ist eine Funktion der Geschwindigkeit, des Druckes und des Mol.-Gew. des Gases und als solche durch Kurven dargestellt und theoretisch diskutiert worden. Zwei Erklärungen für die Umladungen werden mathematisch formuliert. Das Verhältnis, das zwischen der Zahl der positiven Teile und der neutralen besteht, ist eine von dem Druck im Beobachtungsraum wesentlich unabhängige Konstante. Sie hängt von der Geschwindigkeit ab, ist für $v = 1,8 \cdot 10^8$ bis $2,6 \cdot 10^8$ cm/sec 0,45–0,8 und nähert sich vermutlich für größere Geschwindigkeiten dem Wert 1. Die Weglänge des positiven Ions bei gleicher Geschwindigkeit und bei gleichem Drucke in verschiedenen Gasen hängt von der Natur des Gases ab, ungefähr in der Weise, wie es den Querschnitten der ruhenden Moleküle entsprechen würde. Für verschiedene Kanalstrahlionen ist die Weglänge (λ_p) bei gleicher kinetischer Energie und gleichem Gasdrucke ungefähr proportional $1/\sqrt{m}$. Die Absorption der wesentlich positiven Kanalstrahlteile bei den Drucken von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in dem Bündel scheint proportional dem Drucke und fast unabhängig von der Geschwindigkeit (bei $v = 1,8 \cdot 10^8$ bis $2,6 \cdot 10^8$ cm/sec) zu sein. Auf Grund der Annahme, daß im Entladungsraume die Weglänge der positiven und neutralen Teile gleich ist, könnte man den Wert des Quotienten zwischen dem direkt beobachteten Potentialgefälle und dem berechneten aus der Gleichung $eE = mv^2$ bestimmen. Er würde für H-Strahlen gleich 2 sein, was mit Beobachtungen von W. WIEN ziemlich gut übereinstimmen würde. Die negativen Ionen entstehen hauptsächlich bei Anwesenheit des Wasserdampfes sowohl im Entladungsraume, wie im Beobachtungsraume. Bei der Umladung aus negativen Ionen bilden sich neutrale, aus diesen neutralen bilden sich sowohl positive, wie negative durch Dissoziation. Die Geschwindigkeit der im Entladungsraume entstandenen negativen H-Ionen ist kleiner als die der positiven. (Ann. der Physik [4] 37. 161–232. 20/2. 1912. [November 1911.] Freiburg i. B. Mathem.-physik. Inst. d. Univ.) BYK.

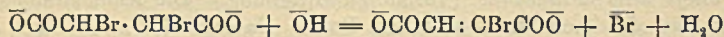
Ernst Wagner, *Über Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Kanalstrahlen zeigen eine Abnahme des Leuchtens auf ihrer Bahn. Es erscheint zweifelhaft, ob dies von einer Verminderung der Zahl oder der Geschwindigkeit der Teilchen herrührt. Um dies zu entscheiden, beobachtet Vf. den STARK-DOPPLER-Effekt durch zwei Fenster in dem hinter dem Entladungsraume befindlichen Ansatzrohr. Bei kleinen Drucken von etwa 0,05 mm Hg war der Abstand der ruhenden Linie vom Maximum der bewegten bei Fenster II., d. h. an späteren Punkten der Flugbahn, größer als am Fenster I. Dies läßt auf eine selektive Absorption der langsameren Teilchen im Laufe der Bahn schließen. Doch vermutet Vf., daß dies eine sekundäre, nicht durch die Gasmoleküle, sondern durch den schweren *Aluminiumstaub* hervorgerufene Erscheinung sei. Durch Beobachtung in schräger Richtung entfernte man das Beobachtungsfeld aus der Nähe der Kathode, wo sich vorwiegend der dichteste Al-Staub befand, und dann blieb die Erscheinung in der Tat aus. Bei kleinen Drucken waren nunmehr die Dopplereffekte am Fenster I und II völlig identisch. Bei höheren Drucken verkleinerte sich derselbe am Fenster II verhältnismäßig, und diese Verkleinerung stieg stetig mit dem Druck bis zu dem maximal verwendbaren von 0,28 mm Hg. Hieraus folgt eine starke Verminderung der Geschwindigkeit der fliegenden Teilchen bei Zusammenstößen mit ruhenden Gasmolekülen. (Physikal. Ztschr. 13. 257–59. 1/4. [18/2.] München. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Eberhard, *Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Felder auf der Bromsilberplatte.* Wie der Vf. findet, ist die Schwärzung eines Feldes auf einer

Trockenplatte von der Schwärzung der benachbarten Plattenteile abhängig, und zwar in dem Sinne, daß die Feldschwärze stets durch angrenzende geschwärzte Plattenteile verringert wird. Dem entspricht, daß kleinere, kreisförmige Partien bei gleicher Belichtung stärker geschwärzt werden als größere, weil bei jenen der von dem verringern den Einfluß der Nachbarschaft unabhängige Rand des Bezirks eine größere Rolle für den Gesamteffekt spielt. Bei geeigneter Entwicklung kann die Differenz zwischen Feldern verschiedener Größe auf sechs Stern-Größenklassen ansteigen. Die Erscheinung bietet Analogien von Kontrastwrkg. des menschlichen Auges; Platte wie Auge sehen nämlich ein Objekt vor einem hellen Hintergrund dunkler, als wenn es sich vor einem dunklen Hintergrund befindet. Mit Solarisation haben die Erscheinungen nichts zu tun, da man sich wesentlich unter der Solarisationsgrenze bei den Verss. befand. (Physikal. Ztschr. 13. 288—92. 1/4. [7/2.] Potsdam. Astrophysikal. Observatorium.) BYK.

Hans Thirring, *Über den Einfluß der Absorption im Inneren eines radioaktiven Präparates auf die ausgesendete Strahlung.* Vf. berechnet für eine Kugel aus aktiver Substanz das Verhältnis v der bei Absorption in der eigenen Schicht ausgesandten Strahlung zu der von den Teilchen emittierten Gesamtstrahlung. Angenommen wird, daß die Absorption dem Gesetze folgt: $i = i_0 e^{-\mu x}$, wenn i die austretende, i_0 die einfallende γ -Strahlenintensität und x die Weglänge ist. Setzt man den Kugelradius gleich 2 cm, $\mu = 0,044 \text{ cm}^{-1}$, so wird $v = 0,9375$. Die Werte für kleinere Radien werden größer, und zwar z. B. für $r = 0,1 \text{ cm}$, $v = 0,9968$. (Physikal. Ztschr. 13. 266—68. 1/4. [4/3.] Wien.) BYK.

Bror Holmberg, *Über Kationkatalyse.* (I. Mitteilung.) (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 145; Svensk Kemisk Tidskrift 1911. Nr. 5; C. 1911. II. 940. 1432.) Vf. untersuchte die *Geschwindigkeit der Zersetzung von racemischer Dibrombernsteinsäure* in rein wss. und in alkal. Lsg. Die Rk. ist bimolekular und verläuft nach der Gleichung:



unter Abspaltung von HBr und B. von *Bromfumarsäure*. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen nicht nur von der Anfangskonzentration, sondern auch von der Metallionkonzentration (Calciumion ist wirksamer als die Ionen von Ba, K, Na) ab, und zwar ist die Konstante proportional der Kubikwurzel aus der Metallionkonzentration. Die Anionen sind dagegen (nach Verss. mit gleichionigen Neutralsalzzusätzen) praktisch ohne Einfluß. Die Geschwindigkeitskonstante der racemischen S. folgt nicht der ARRHENIUS-VANT HOFFSchen Temperaturfunktion. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Kationen ist die katalytische Wrkg. bei Ggw. von K^+ und Na^+ additiv, von Na^+ und Ba^{++} , von Na^+ und Ca^{++} oder Ca^{++} u. Ba^{++} kleiner als berechnet. — *Isodichlorbernsteinsäure* zeigt analoge Verhältnisse, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als bei dem racemischen Bromderivat ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 147—67. 19/3. 1912. [24/11. 1911.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

J. D'Ans, *Experimentelle anorganische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 301—2. 19/3. 323—24. 23/3. 346—47. 28/3. 359—61. 2/4. 376—77. 4/4.) BLOCH.

Jane Molyneux, *Einige Versuche zum Nachweis einer Verschiebung der Mittelkomponenten von normalen Zeemanschen Triplets im Heliumspektrum.* Vf. versucht, mit Hilfe einer Interferenzplatte von FARRY u. PEROT die etwaige Verschiebung der Metallinie eines He-Triplets bei 21520 Gauß Feldstärke nachzuweisen; doch ohne Erfolg, obgleich die Anordnung den Effekt bei einer gelben Hg-Linie, wo er bereits bekannt ist, zu erkennen gestattet. Als Nebenresultat folgt aus den Messungen am He als Mittelwert $\frac{e}{m} = 5,655 \cdot 10^{17}$. (Physikal. Ztschr. 13. 259—60. 1/4. 1912. [Aug. 1911.] Göttingen. Theor.-physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. F. Sacher, *Eine einfache Gedächtnisregel betreffend das spezifische Gewicht und den Prozentgehalt wässeriger Aluminiumsulfatlösungen.* Bei 15° ist die ganze Zahl des Prozentgehaltes einer wss. Aluminiumsulfatlsg. gleich den beiden ersten Dezimalziffern der D., und die 3. Dezimalziffer ist 7, wobei die einstelligen ganzen Zahlen des Prozentgehaltes mit 01—09 einzusetzen sind. Genauigkeit = $\pm 0,0006$, auf die Werte des spezifischen Gewichtes bezogen. Den Aluminiumsulfatgehalten der Lsg. von z. B. 1, 2, 5, 10, 16 u. 25% entsprechen so die D.D. 1,0170, 1,0270, 1,0569, 1,1071, 1,1668, 1,2572. — Bei 25° sind die zwei ersten Dezimalziffern des spezifischen Gewichtes gleich den Ziffern des Prozentgehaltes; Genauigkeit $\pm 0,002$. Die D.D. für 5, 15 und 25% betragen z. B. 1,0503, 1,1522, 1,2483. (Farbenzeitung 17. 1272. 16/3.) HÖHN.

Otto v. Baeyer, Otto Hahn und Lise Meitner, *Das magnetische Spektrum der β -Strahlen des Thoriums.* Die früheren photographischen Aufnahmen des magnetischen Spektrums der β -Strahlen von Mesothor 2, die v. BAEYER u. HAHN (Physikal. Ztschr. 11. 488; C. 1910. II. 283) gemacht hatten, lassen sich mit Hilfe der Methode von LISE MEITNER (S. 322) zur Abscheidung dieser Substanz auf sehr dünnen Drähten wesentlich verfeinern, und man kann auch die Spektren der ursprünglichen und der Umwandlungsprodd. voneinander trennen. Auch neu hergestellte starke Präparate von Th B gestatteten erfolgreichere Messungen. Vf. fassen die bisher an den Zerfallsprodd. der Thoriumreihe gefundenen β -Strahlen in folgender Liste zusammen: Mesothor 2: Schnelle β -Strahlen über 0,7 Lichtgeschwindigkeit, außerdem $\beta = 0,66$; 0,60 (schwach); $\beta = 0,57$; 0,50; 0,43; 0,39; 0,37 (stark). Th X: $\beta = 0,51$ (schwach); $\beta = 0,47$ (stark). Th A: $\beta = 0,72$ (schwach); $\beta = 0,63$ (sehr stark). Th (B + C + D): Schnelle β -Strahlen über 0,72 Lichtgeschwindigkeit, außerdem $\beta = 0,36$ (schwach); $\beta = 0,29$ (stark). (Physikal. Ztschr. 13. 264—66. 1/4. [23/2.] Physikal. u. chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BYK.

H. H. Paine, *Die Koagulation des kolloidalen Kupfers. Geschwindigkeit der Koagulation.* Nach BREDIG hergestellte kolloide Cu-Lsgg. sind rotbraun; beim Stehen werden sie allmählich dunkler, was wenigstens vom Teil durch eine Oxydation erklärt werden kann. Denn diese Lsgg. reagieren mit HNO_3 so, daß sie genau ohne Gasentw. dann entfärbt werden, wenn auf jedes Cu 2HNO_3 angewendet worden sind, was nur verständlich ist, wenn alles Cu als CuO vorliegt. Dieses Verhalten wurde zur Best. des Cu-Gehaltes der kolloiden Lsgg. benutzt. Durch H_2SO_4 wird das kolloide Cu ebenfalls gel., doch tritt gleichzeitig Koagulation ein. Die Geschwindigkeit der Koagulation des kolloiden Cu durch ein- und zweiwertige Anionen wurden in der Weise gemessen, daß die Konzentration des Kolloids in der Lsg. nach Zusatz bekannter Mengen NaCl oder Na_2SO_4 nach gewissen Zeitintervallen durch Titration mit HNO_3 bestimmt wurde. Zum Ausflocken des Koagulums wurde die Lsg. entweder erhitzt oder in der Kälte gerührt; der Einfluß der beiden Verff. auf die Konzentration wurde genau untersucht. Ganz

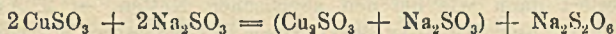
allgemein erhält man eine Anfangsperiode ohne Fällung, die dann sehr schnell erfolgt, um schließlich immer langsamer zu werden. Die Absorption der Anionen durch das Kolloid entspricht den Absorptionskurven FREUNDLICH'S (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 385; C. 1910. II. 1112), auch wurde der Exponent $1/n$ der Elektrolytkonzentration in den Gleichungen der Kurven: $y = \alpha c_1^{1/n}$ (einwertiges Anion); $y/2 = \alpha c_2^{1/n}$ (zweiwertig) in Übereinstimmung mit FREUNDLICH zu ca. 0,16 gefunden. Durch Verss. mit $K_4Fe(CN)_6$ wurde diese Theorie auch für ein vierwertiges Anion bestätigt; die ungünstigen Resultate mit $K_3Fe(CN)_6$ dürften auf eine chemische Veränderung des dreiwertigen Ions zurückzuführen sein.

Die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Elektrolyten verläuft so, daß das Verhältnis der Zeitabszissen zweier gleicher Kolloidkonzentrationen konstant ist. Angenähert gilt die Beziehung $(-dm/dt) \propto c^p$, wo m die Konzentration des Kolloids, c die des Salzes und p eine Konstante ist, die merkwürdigerweise mit n übereinstimmt; unter c ist die Konzentration in der Lsg. zu verstehen, so daß, besonders für mehrwertige Ionen, eine Korrektur wegen der Absorption notwendig ist. Der Einfluß der Konzentration des Kolloids auf die Geschwindigkeit folgt dem Massenwirkungsgesetz. Die Abweichung bei der Koagulation durch NaCl wird durch die Umkehrbarkeit des Prozesses hervorgerufen; man kommt zu einer theoretischen Bestätigung der beobachteten Resultate, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit der Umkehrung der Konzentration proportional ist, während doch die der Koagulation m^2 proportional ist. Die Dispersion des durch Chlorid gefällten Cu-Koagulums ist von der Natur des Absorptionskomplexes abhängig; denn sie geht beim Waschen des Komplexes mit Na_2SO_4 verloren, kann aber umgekehrt dem Sulfatkomplex durch Waschen mit NaCl erteilt werden. Das Koagulum selbst hat keinen Einfluß auf die Koagulation.

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die Koagulation des kolloiden Cu ein definierter Zeitprozeß ist, was wohl auf ähnliche Fälle erweitert werden darf. Die Anfangsperiode ist so zu erklären, daß die sofort beginnende Assoziation erst in einiger Zeit bis zur Größe der koagulierten Teilchen fortschreitet; die Absorption der Ionen verläuft fast momentan, kann also keine Verzögerung der Koagulation bewirken. Eine Erklärung für das Gesetz des Einflusses der Elektrolytkonzentration kann nicht gegeben werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 430—55. 7/3. [22/1.] Cambridge. Trinity College. Cavendish Lab.) FRANZ.

H. Baubigny, *Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Kupfersalze*. Ein Überblick über die Literatur hinsichtlich der *Rk. von Cuprisalzen mit Sulfiten, bezw. schwefeliger S.* zeigt, daß das isolierte oder in Salzform vorliegende Kupferoxyd leicht zu Cuprooxyd reduziert wird, welches sich dann mit schwefeliger S. zu Cuprosulfid oder komplizierteren Sulfiten vereinigt. Der Vf. prüfte die *Rk.* hauptsächlich in der Richtung, ob sich dabei nicht wie bei der Zers. von Silbersulfiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 735. 858; C. 1910. I. 244. 603) *Dithionsäure* bildet. Er behandelte also eine Kupfersulfatlsg. mit überschüssigem Alkalisulfid, so daß sich der zuerst gebildete grünliche Nd. wieder auflöste, und erhitzte die farblose Lauge auf dem Wasserbad. Es bildete sich ein rötlicher, amarantfarbiger Nd., in dessen Filtrat in der früher beschriebenen Weise die Anwesenheit von Dithionsäure festgestellt werden konnte. Der amarantfarbige Nd. bestand aus einem Cuprosulfid, welches sich leicht zers. unter Verlust von SO_2 und B. von $CuSO_4$ und metallischem Cu u. wohl als ein Zersetzungsprod. eines Cuprosoalkalidoppelsulfits anzusehen ist, welches zu der B. von Dithionsäure in keinerlei Beziehung steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 434—37. [12/2.*]) BLOCH.

H. Baubigny, *Untersuchungen über den Prozeß der Bildung von Dithionsäure bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Kupfersalze*. Die B. von Dithionsäure (Unterschwefelsäure) bei der Einw. von überschüssigem Natriumsulfit auf Cuprisulfat unter Entfärbung des Lösungsgemisches (vgl. vorat. Ref.) findet auch schon in der Kälte statt. Die Unters. der sich abscheidenden, leicht zersetzlichen, an der Luft braun, dann grün werdenden Krystalle, welche durch Waschen mit A. für einige Zeit haltbar gemacht werden, zeigte, daß sie die Zus. eines wasserhaltigen *Cupronatriumsulfits* von der Formel $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ haben. Die B. dieser Verb. wird wohl durch die Gleichung:



ausgedrückt. Dieses Doppelsulfit liefert auch unter der Einw. der Wärme den amaranthfarbigen Nd. Bei einem Überschuß von Alkalisulfit ist dessen Zers. niemals vollständig. — Die B. der Dithionsäure aus diesen Kupfersalzen ist die gleiche Erscheinung wie die B. der S. aus den Silbersalzen, sie erfolgt aber hier schneller in der Kälte mit Ausbeuten von 57–70% der nach obiger Gleichung theoretisch berechneten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 701–3. [11/3.*].) BLOCH.

J. R. Cain und J. C. Hostetter, *Reduktion der Vanadinsäure in konzentrierter Schwefelsäure durch Wasserstoffsperoxyd und durch Persulfate*. Die Färbung bei der *colorimetrischen Best. von Vanadin nach Gregory* (Chem. News 100. 221; C. 1910. I. 57) mit Strychnin u. konz. H_2SO_4 scheint nur mit fünfwertigem V entwickelt zu werden, keinesfalls mit vierwertigem. Und Lsgg. von wenig V in konz. H_2SO_4 scheinen bei GREGORYS Methode leicht zu vierwertigem V reduziert zu werden. — Vanadinsäure (Vanadinperoxyd) wird in stärkeren Lsgg. in konz. H_2SO_4 durch H_2O_2 schnell und quantitativ zu vierwertigem V reduziert. Der sofortige Umschlag der Farbe von Orange oder Strohgelb in Tiefblau, sowie die Titration gegen Permanganat beweisen diese Reduktion. Sie gewährt eine bequeme Methode zur Einstellung reiner Vanadinsgg. Man dampft die Lsg. in konz. H_2SO_4 ein, bis Dämpfe entweichen, kühlt, fügt einen kleinen Überschuß von 3%ig. H_2O_2 zu, erhitzt unter Bedeckung der Schale einige Minuten länger zur Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 und titriert dann die Lsg. gegen KMnO_4 . Molybdän, Titan und Eisen werden nicht in gleicher Weise reduziert. H_2O_2 ist dem Gebrauch von BaO_2 , ZnO_2 , MgO_2 u. Na_2O_2 vorzuziehen. — Auch Persulfate reduzieren die Lsgg. von Vanadinsäure in konz. H_2SO_4 . Die wirksame Verb. ist hier wohl *Carosche Säure*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 274–76. März. [4/1.] Bureau of Standards Washington D. C.) BLOCH.

Organische Chemie.

A. Béhal, *Vorschlag für die Nomenklatur der heterogenen Ringe und Ausdehnung auf die verschiedenen Ringe und auf die Nomenklatur der acyclischen Ketten*. Definition der heterogenen Ringe. 1. Regeln für die Nomenklatur der Ketten. Man bezeichnet die Anzahl der Glieder des Hauptringes mit dem griechischen Zahlwort. Die gesättigten, O-, N- und S-haltigen Ringe endigen mit der Silbe „an“; sie werden nach der Angabe der Anzahl der Glieder der Kette durch oxo, azo, thio, bezw. wenn sich der O, N und S in der Ozonium-, Azonium- und Sulfiniumform befinden, durch oxonio, azonio, sulfinio bezeichnet. Der Rest SO heißt thion, der Rest SO_2 sulfon. Die Vokale dieser Reste werden vor den Vokalen der anderen Teile des zu bildenden Wortes elidiert. Vor den Namen setzt man das Wort Cyclo. So wird eine gesättigte Kette aus 5 Gliedern,

von denen eines ein O-Atom ist, mit Cyclopentoxan, eine eben solche, welche ein N- oder S-Atom enthält, mit Cyclopentazan, bezw. Cyclopentathian bezeichnet. Eine oder mehrere Doppelbindungen werden mit der Endsilbe en, dien, trien etc. kenntlich gemacht. Wenn die Ringe mehrere von Kohlenstoff verschiedene Elemente enthalten, so rangiert man sie nach ihren steigenden At.-Geww., z. B. Cyclopentazoxothian. Befinden sich O, N oder S zwei- oder dreimal in der Kette, so drückt man dies durch di, bezw. tri vor dem Namen des Elementes aus.

Die Numerierung der Atome der Hauptkette. Man fängt in einer heterogenen Kette mit dem heterogenen Element mit dem niedrigsten Mol.-Gew. an und numeriert dann wie bei den acyclischen Ketten. — 2. Ausdehnung der Nomenklatur auf die polycyclischen heterogenen Ketten. Man gibt zunächst die Anzahl der vorhandenen Ringe durch Dicyclo, Tricyclo, Tetracyclo etc. an und bezeichnet mit Ziffern den Platz, wo sich die Ringe bilden. Dann folgt mit griechischen Zahlwörtern die Anzahl der Glieder, aus denen sich die polycyclische Kette zusammensetzt. Das Wort endigt mit dem Characteristicum des oder der heterogenen Elemente. So wäre z. B. Indol mit Dicyclo-4,9-nonazo-1-teten-2,4,5,7, Chinolin mit Dicyclo-5,10-decazo-1-penten-1,3,5,6,8 zu bezeichnen. — 3. Möglichkeit der Ausdehnung auf die homogenen cyclischen KW-stoffe und Übereinstimmung mit den für dieselben bereits angenommenen Regeln. Das Decahydronaphthalin wäre nach der obigen Nomenklatur Dicyclo-5,10-decan, die übrigen hydrierten Naphthaline würden die Bezeichnungen Dicyclo-5,10-decen, Dicyclo-5,10-decadien, Dicyclo-5,10-decatrien und das Naphthalin selbst die Bezeichnung Dicyclo-5,10-decapenten erhalten. Das Anthracen würde das Tetracyclo-1,8,2,7,9,14-tetradecahexen-2,3,5,9,10,12 sein.

4. Ausdehnung auf die Brückenringe. Die C-Atome, welche die Brücke bilden, werden durch die Buchstaben a, b, c, d etc. bezeichnet; a gibt an, daß nur ein einziges Kohlenstoffatom; a,b, daß deren zwei die Brücke bilden. Der Hauptname gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Ringe an. Die Brücken werden vor dem Namen des KW-stoffes durch die Buchstaben und die Ziffern ihrer Haftpunkte angegeben. Das Pinen würde also das Dicyclo-a,6,4-hepten-1-trimethyl-a,a,1 sein. Das Pinen kann aber auch als ein Hexen aufgefaßt werden, welches eine Brücke aus nur einem dimethylierten Kohlenstoffatom enthält, oder als ein trimethyliertes Hexen mit einer aus einem einzigen, einfachen Kohlenstoffatom bestehenden Brücke betrachtet werden. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, empfiehlt Vf., als Basis die längste Kette, welche sich konstruieren läßt, und bei gleichlangen Ketten die komplizierteste als Brücke zu wählen. — 5. Ausdehnung auf die polycyclischen heterogenen Ketten. Bei gleichlangen Ketten nehme man stets die heterogenen Elemente als Brücke. Betrachtet man das Chinon als Dioxyd, so würde es das Dicyclo-a,b,1,4-octodioxotrien-1,3,5 sein. Man kann auch neben die Ziffern der Brücke die Symbole der Elemente setzen, aus denen die Brücke besteht. Das Chinon wäre dann Dicyclo-a,b,O,O,1,4-octodioxotrien-1,3,5 zu schreiben. Bei den Brücken, die aus einem heterogenen und einem Kohlenstoffatom bestehen, trägt das erstere den im Alphabet zuvorderst stehenden Buchstaben. In den Fällen, wo Kette u. Brücke heterogen sind, wählt man das schwerere heterogene Atom als Brücke.

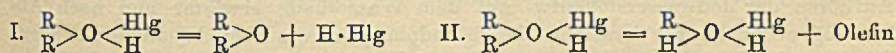
6. Ausdehnung auf die von der acyclischen Reihe abgeleiteten Funktionen. Unter abgeleiteten Funktionen versteht man solche, die mehrere Kohlenstoffreste durch ein heterogenes Atom (O, N, S) miteinander vereinigen. Als Basis nehme man die längste, bezw. bei gleichlangen die komplizierteste heterogene Kette. Bei der Numerierung der Seitenketten folge man den Genfer Vereinbarungen. Den doppelt an Kohlenstoff gebundenen O bezeichne man mit „on“. — 7. Ausdehnung auf die gemischten acyclischen und cyclischen Ketten. Man

nehme als Basis die kompliziertesten cyclischen Ketten und betrachte die an diese cyclischen Ketten gebundenen Reste als Seitenketten. Demnach wäre Triphenylmethan das Dicyclo-1,6,8,13-tridecahexen-2,4,6,8,10,12-cyclohexatrien-7,7^{1,3,5}.

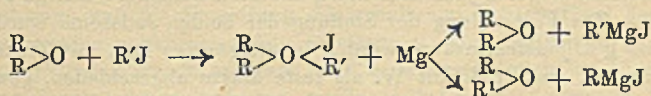
Die vorgeschlagene Nomenklatur ist die sprachliche Übersetzung der Formel; sie vermag die letztere zu rekonstruieren und in den Tabellen entbehrlich zu machen. — Für die Tabellen sind folgende 3 Abkürzungen möglich. 1. Anstatt Cyclo-, Dicyclo-, Tricyclo- etc. kann man C, 2C, 3C etc. setzen. — 2. An Stelle der ausgeschriebenen griechischen Zahlwörter kann man fettgedruckte Ziffern verwenden. — 3. An Stelle der Bezeichnungen azo, oxo, thio etc. kann man die chemischen Symbole N, O, S etc. verwenden. — Mit diesen Abkürzungen würde das α -Perhydronaphthol 2C-1,6,10-anol-2, das nicht im Phenolkern hydrierte β -Tetrahydronaphthol 2C-1,6,10-trien-2,4,6-ol-3, das Hexoxan C-1,6,6-O-1-an zu schreiben sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 264—75. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf die sekundären Alkohole.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 276—84. 20/3. — C. 1912. I. 888.) DÜSTERBEHN.

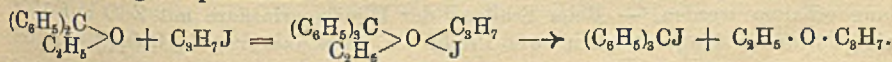
G. Stadnikow, *Zur Frage über Oxoniumverbindungen.* Vf. polemisiert gegen die theoretischen Anschauungen NEFs über B. von Äthern aus Halogenalkylen und alkoh. Laugen, wonach sich erstere in Halogenwasserstoff, der durch die Lauge neutralisiert wird, und in eine Methylenverb. (R—CH:) spalten, wobei letztere mit Alkohol den Äther gibt oder sich zu einer ungesättigten Verb. isomerisiert (R=CH). Vf. meint, daß das Halogenalkyl in Radikal und Halogen dissoziiert, die sich unter B. von Oxoniumverb. an den Alkohol anlagern; diese könnten sich dann in einen Äther und Halogenwasserstoff (I.) spalten oder in ein Olefin und die Oxoniumverb. des Alkohols (II.). Diese Anschauungen wurden durch experimentelles Material ge-



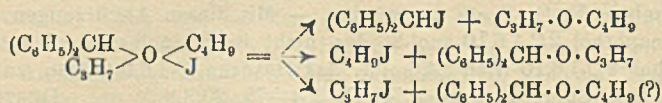
stützt. Auf *magnesiumorganische Verb.* bezüglich müßten folgende Rkk. möglich sein:



14,4 g *Triphenylmethyläthyläther* und 17 g n-Propyljodid wurden mit 100 g trockenem Xylol übergossen und nach Zugabe von 2,4 g Mg im Wasserstoffstrome schwach erwärmt. Die energische Rk. ist nach 5 Min. beendet, und es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelber Nd. von Triphenylmethylmagnesiumjodid ab; darauf wird beim Erwärmen CO₂ während einer Stunde durchgeleitet und zum Schluß mit W. und verd. H₂SO₄ wie üblich zersetzt, wobei sich ziemlich viel Gas entwickelt. Im Vakuum wird das Xylol abdestilliert u. der zurückgebliebene Rest mit Natronlauge gewaschen (um eventuell gebildete Triphenylelessigsäure zu isolieren, die aber nicht vorhanden war) u. aus A. umkrystallisiert: *Triphenylmethan*, C₁₉H₁₈, F. 94—95°; Ausbeute 7 g. In der wss., mit H₂SO₄ angesäuerten Lsg. konnte nur *Buttersäure* nachgewiesen werden. Ein ähnlicher Vers. mit Triphenylmethyläthyläther, Isobutyljodid und Mg gab gleichfalls *Triphenylmethan* u. wenig *Isovaleriansäure*. — Die Reaktionsprodd. sprechen dafür, daß zuerst Propyljodid (eventuell Isobutyljodid) sich an den Äther anlagert, u. darauf sich die Oxoniumverb. spaltet, wobei mit Mg entsprechende Verb. entstehen.

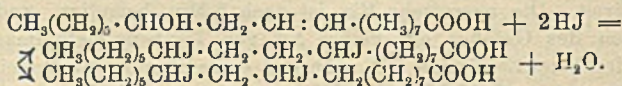


Ein dritter Vers. wurde mit dem Benzhydrylpropyläther angestellt. — Benzhydrol entsteht in einer Ausbeute von 91,8% aus Benzophenon durch Reduktion. — Benzhydrylbromid aus Benzhydrol u. Bromwasserstoffgas in Benzollsg.; Kp.₁₁ 170°; Ausbeute 90%. — Benzhydrylpropyläther, C₁₆H₁₈O, durch Erwärmen von Benzhydrylbromid und wasserfreiem Propylalkohol; Kp.₁₃ 163—164°; Ausbeute 93%. — 11 g Benzhydrylpropyläther und 18 g Isobutyljodid in 100 g Toluol mit 2,4 g Mg gaben wie oben Tetraphenyläthan, Kp. 205—206°; daneben etwas Diphenylmethan; in der wss. Lsg. wurden Isovaleriansäure neben Buttersäure(?) nachgewiesen. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema: (C₆H₅)₂CH·O·C₃H₇ + C₄H₉J =



Das entstehende Benzhydryljodid reagiert mit Mg nach WÜRTZ-FITTIG weiter unter B. von Tetraphenyläthan. — Durch Nachweis der B. von Oxoniumverb. obiger Art ist auch die katalytische Wrkg. des Äthers bei den verschiedenartigen GRIGNARD'schen Rkk. aufgeklärt. — Betreffs der Polemik mit den Anschauungen anderer Forscher muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1244—57. 16/11. [Aug.] 1911. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖLICH.

B. Chonowski, *Zur Geschichte der Ricinoleinsäure*. Vf. hat die historischen Verss. über Ricinoleinsäure wiederholt und kritisch untersucht. Dijodstearinsäure, C₁₈H₃₄J₂O₂, wurde nach KLAUS und HASENKAMPF dargestellt: zu Jodphosphor (aus 100 g Jod u. 10 g Phosphor) wurden 100 g Ricinoleinsäure und 15 g starke Jodwasserstoffsäure zugegeben und stehen gelassen; nach 24 Stdn. wird bis zum Aufhören der Jodwasserstoffentw. auf dem Wasserbade erwärmt und nach Abkühlung nochmals mit derselben Menge Jodphosphor wie oben behandelt; das mit W. abgeschiedene Prod. wird nach üblicher Reinigung isoliert. Ausbeute theoretisch. Die von den früheren Forschern erhaltene S. — Jodstearidinsäure — war wohl ein Gemisch obiger Dijodstearinsäure mit Ricinoleinsäure infolge zu schwacher Jodierung. — Zur Feststellung der Stellung der beiden Jodatome wurde die Säure reduziert: 30 g Dijodstearinsäure werden in essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub in der Wärme reduziert, das Prod. mit W. als feste Masse abgeschieden, gewaschen und aus A. umkrystallisiert: Stearinsäure, F. 70—71°. Die Entstehung von Stearinsäure spricht dafür, daß in der Ricinoleinsäure die Hydroxylgruppe sich am 12. Kohlenstoff befindet, und die Doppelbindung zwischen dem 9. und 10.



Beim Erwärmen der Dijodstearinsäure mit alkoh. KOH entstand eine ungesättigte S. (isomer mit Linolsäure) mit zwei Doppelbindungen, deren Stellungen verschieden sein können; das Bariumsalz der rohen S. wurde mit Ä. extrahiert und aus A. umkrystallisiert; die freie S. wird an der Luft schnell dick. Verb. C₁₈H₃₂O₂. — Ag·C₁₈H₃₁O₂. — Ba(C₁₈H₃₁O₂)₂. — Tetrabromstearinsäure, C₁₈H₃₂Br₄O₂, aus obiger S. mit Brom in äth. Lsg., leicht zersetzlich. — Bei der Oxydation der S. mit KMnO₄ wurde keine Tetraoxystearinsäure erhalten, sondern harzige Massen und daraus etwas Azelainsäure. — Dieselbe isomere Linolsäure, C₁₈H₃₂O₂, konnte auch durch Erhitzen des Zinksalzes der Ricinoleinsäure mit ZnCl₂ bei 180° 8 Stdn. lang erhalten werden. — Beim Erhitzen der Dijodstearinsäure mit ZnO auf 150° einige Stunden lang entstehen zwei Prodd. 1. Oxyoleinsäure, C₁₈H₃₄O₃(?), F. 108

F. 60,5°; l. in Ä., 95% ig. A. und in warmem 60% ig. A.; wl. in Ligroin. — *β-Dilaurin*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOR}\cdot\text{CH}_2\text{OR}$, Krystalle (aus Ligroin); VZ. 246,0; F. 56,3°; l. in Ä. und w. 95% ig. A.; unl. in 60% ig. A., auch in der Wärme. In Lg. ist es mehr l. als Monolaurin. — *Dichlormonolaurin*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOR}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$; farblose Fl.; Kp.₄ 180—181°; l. in Ä., A. und Lg., wl. in 60% ig. A.; VZ. 63,9. — *β-Dibrommonolaurin*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{OR}$; schwach gelbe Fl.; Kp.₃ 197—198°; ll. in Ä., 95% ig. A. u. Lg.; VZ. 417,7. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 284—307. 26/2. Chem. Lab. der Kerzenfabrik „Gouda“, Holland.) BLOCH.

Karl Raske, *Über die Einwirkung von Cyanammonium, resp. Cyankalium und Chlorammonium auf gechlorte Aldehyde*. Bei der Einw. einer wss. Lsg. von KCN und Chlorammonium auf *Monochloracetaldehyd* in äth. Lsg. und Verseifung des entstandenen Nitrils mit HCl entsteht statt der erwarteten (vgl. ZELINSKY, STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2061; C. 1908. II. 499) *α*-Amino-*β*-chlorpropionsäure *β*-Chlormilchsäure. Verwendet man anstatt des Chloracetaldehyds den *β*-Chlorpropionaldehyd, so entsteht an Stelle der erwarteten *α*-Amino-*β*-chlorpropionsäure, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute, *α*-Oxy-*γ*-chlorbuttersäure. — Wie gering die Neigung der chlorierten Aldehyde zur B. von Aminonitrilen, resp. Aminosäuren ist, geht aus dem Verhalten des Chlorals hervor. Bei der Behandlung von Chloralacetamid (vgl. SCHIFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 165) mit Blausäure u. HCl ließ sich ein Körper isolieren, der eine Verb. von Trichlormilchsäureamid und Acetamid darstellte. In diesem Falle wurde also sogar die bereits angelagerte und acetylierte Aminogruppe abgespalten.

α-Oxy-*γ*-chlorbuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$. B. aus *β*-Chlorpropionaldehyd in der 10-fachen Menge Ä. mit einer konz., wss. Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. Chlorammonium u. einer konz., wss. Lsg. von 1 Mol. KCN unter Eiskühlung und Behandlung des entstandenen gelben Öles mit konz. HCl unter Kühlung mit Eiswasser, Stehenlassen, Verdünnen mit der gleichen Menge W. und Erwärmen auf dem Wasserbade. Die S. bildet rhombische Platten, beim Verdunsten aus Ä.-PAe. oder aus Chlf. (Impfen), F. 58° nach vorherigem Sintern; fast unl. in PAe., ll. in W., A., Ä., h. Chlf. Ammoniumsalz, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$, B. aus äth. Lsg. mit alkoh. NH_3 , Blättchen mit meist unregelmäßiger Begrenzung, zuweilen dreieckige Formen, sl. in W., schwerer in A., unl. in Ä. — *α,γ*-Dioxybuttersäure-

lacton, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, B. aus *α*-Oxy-*γ*-chlorbuttersäure in wss. Lsg. bei Siedetemp., wobei zunächst die *α*-Oxy-*γ*-chlorbuttersäure entsteht, die aber bei dem Vers. ihrer Isolierung in das Lacton übergeht. Dasselbe Lacton entsteht auch aus dem beschriebenen Ammoniumsalz, wenn man es bei Zimmertemp. aufhebt, Spuren von W. scheinen dabei beschleunigend zu wirken. Beim Kochen seiner wss. Lsg., besonders bei Ggw. von Alkali, geht das Lacton quantitativ in die S. über. Durch 1-stdg. Kochen des Lactons mit Kalkmilch entsteht das Ca-Salz der *α,γ*-Dioxybuttersäure, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COO}]_2\text{Ca}$, sl. in W., unl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, verliert das W. über P_2O_5 bei 100° und 15 mm Druck.

Verbindung von Trichlormilchsäureamid + Acetamid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$, B. aus 40 g Chloralacetamid mit 120 ccm absol. A. u. 50 g 20% ig. Blausäure (ca. 2 Mol. wasserfreier Blausäure) bei Siedetemp. und Verseifung des gebildeten Nitrils durch mit Eis gekühlte, konz. HCl; derselbe Körper entsteht auch in wss. Lsg. bei Anwendung eines größeren Überschusses von Blausäure; meist sechseckige Blättchen aus Chlf. oder Bzl., F. 88—89° ohne Zers.; ll. in W., A., Ä., weniger in Chlf, Bzl., wl. in PAe. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Entwickelt mit NaOH in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr schnell u. reichlich NH_3 . Gibt in der Kälte mit Platin-

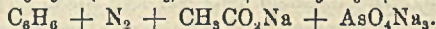
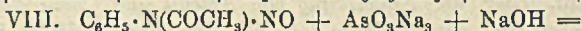
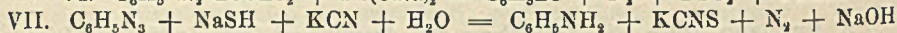
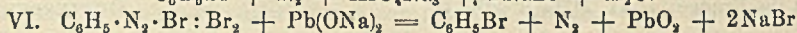
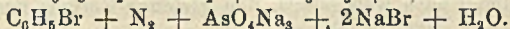
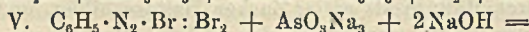
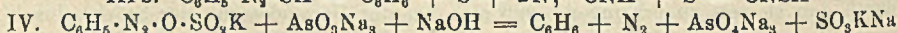
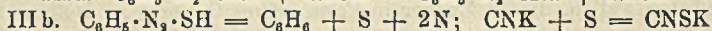
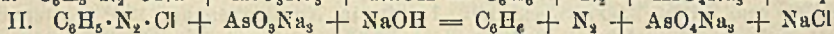
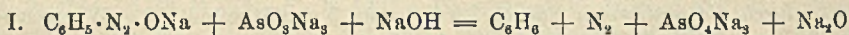
chlorid keinen Nd., beim Erwärmen Platinsalmiak. Sublimiert im Vakuum bei 78°. — Die Konstitution dieser Verb. ergibt sich aus folgenden Verss.: Sie wird durch HCl bei Zimmertemp. in *Trichlormilchsäureamid* und *Acetamid* zerlegt. Die Verb. entsteht auch, wenn man beliebige Mengen von Trichlormilchsäureamid und Acetamid zusammen aus Chlf. oder Bzl. umkrystallisiert. — Die Verb. mit Acetamid scheint die einzige krystallinische Verb. zu sein, welche das Trichlormilchsäureamid mit Aninden liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 725—34. 23/3. [26/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
Busch.

Carl Neuberg, *Chemische Umwandlung durch Strahlenarten*. V. (Vgl. Biochem. Ztschr. 29. 279; C. 1911. I. 56.) Die photochemischen Unterss. des Vfs., die unter „physiologischen“ Bedingungen ausgeführt worden waren — Ggw. anorganischer Katalysatoren, Anwendung physiologischer Temp. und von Sonnenstrahlen ohne Quarzgefäße —, führten nicht zu den Resultaten, die BERTHELOT u. GAUDECHON und EULER bei ihren Verss. mit ultravioletten Strahlen und bei hoher Temp. erhalten haben. Während letztere vielfach nur in einer Zerstörung der bestrahlten organischen Substanz durch das konz. ultraviolette Licht bestehen, kann man die vom Vf. beobachteten Effekte eher den bekannten Wrkgg. hydrolysierender und oxydierender Enzyme an die Seite stellen. — In Verss. mit *Traubenzucker* ist es Vf. nicht gelungen, eine Veränderung desselben durch Sonnenlicht zu erreichen; war jedoch Ferrisulfat (1%) zugegen, so war die Drehung in 3 Tagen von 9,9% auf 6,4% zurückgegangen unter B. von Ozon und von die Orcinrk. liefernden Körpern. Ebenso lagen die Verhältnisse beim *Rohrzucker*. — Selbst 19-tägige Beleuchtung einer reinen *Milchsäurelsg.* im Quarzkolben läßt (falls kein Katalysator zugegen ist) völlig unverändert. Auch die vom Vf. beschriebene Kernhydroxylierung der *Benzoessäure* zu *Salicylsäure* läßt sich ohne den Metallsalzkatalysator weder durch Sonnenlicht, noch durch die Strahlen der Quarzlampe verwirklichen. (Biochem. Ztschr. 39. 158—66. 4/3. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)
RONA.

A. Fernbach und M. Schoen, *Einige Beobachtungen über die Verzuckerung der Stärke durch die verdünnten Säuren*. Vff. haben 5 g Stärke mit 50 g W., welches pro 1000 cem 0,125—2,00 g S. enthielt, 1 Stde. im Autoklaven auf 120° erhitzt und das Reaktionsprod. sodann auf die Ggw. von Maltose untersucht. Es gelang ihnen in den meisten Fällen, diesen Zucker in Form seines Osazons zu isolieren und dadurch den Beweis zu erbringen, daß sich bei der Verzuckerung der Stärke durch verd. SS. oder durch Maltase als erster Zucker Maltose bildet, und daß beide Prozesse, in ihrer ersten Phase wenigstens, den gleichen Verlauf nehmen. (Bull. Soc. Chim de France [4] 11. 303—8. 20/3.)
DÜSTERBEHN.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanidsulfid auf Diazoverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 480. 3623; C. 1909. I. 740; II. 1737 und frühere.) Arsenit u. normales Diazobenzolnatrium. Die Einw. bei 5° findet statt unter N-Entw. und B. von Benzol und tertiärem Natriumarsenat nach I.; 1 Mol.-Gew. Diazobenzolalkalisalz vermag ½ Mol.-Gew. As₂O₃ zu oxydieren. Die Rk. kann zu einer quantitativen Best. des Gehaltes einer Diazolag. auf ihre Wirksamkeit Verwendung finden. — Arsenit u. Diazobenzolchlorid reagieren in eiskalter Lsg. unter B. des gleichen Reaktionsprod. nach II. — Kaliumcyanid-Sulfid u. n-Diazobenzolnatrium. Eine konz. wss. Lsg. von Cyanidsulfid, hergestellt durch Einleiten von H₂S in 15%ig. NaOH bis zur Sättigung und Zusatz von NaOH u. KCN, liefert bei Zusatz von Diazobenzolnatrium N, Benzol u. Rhodankalium, vermutlich unter Zwischenbildung von explosiven Thiodiazoverbb. nach III.

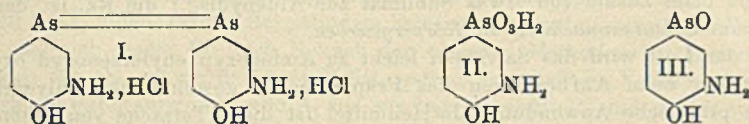
— Aus Isodiazobenzolkalium und Arsenit ist die Ausbeute von Arsenat u. die N-Entw. bedeutend geringer; Cyanid-Sulfidlg. wirkt überhaupt nicht ein. — p-Nitrodiazobenzolchlorid und Arsenit. Die Rk. verläuft unter B. von tertiärem Natriumarsenat und wenig *Nitrobenzol* zum Teil analog Gleichung II. — Mit Iso-p-nitrodiazobenzolnatrium findet keine Einw. statt. — Azoxybenzol, p-Oxyazobenzol, Diazoaminobenzol, Aminoazobenzol, Azobenzol, Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol u. Phenylnitrosamin verhalten sich wie Isodiazoverbb. und reagieren mit Arsenit auch beim Erwärmen nicht unter N-Entw. und Arsenatbildung. — Die Einw. von Arsenit auf labiles, benzoldiazosulfosaures Kalium dürfte unter B. von Benzol nach Gleichung IV., die von Kaliumcyanid-Sulfid analog III. stattgefunden haben. Auf stabiles benzoldiazosulfosaures Kalium wirken weder Arsenit, noch Kaliumcyanid-Sulfid, selbst wenn vorher mit HCl bei 5° sauer gemacht wurde. Das stabile Salz kann somit durch Ansäuern bei niedriger Temp. nicht in das labile zurückverwandelt werden, wie dies beim Isodiazobenzolkalium festgestellt ist. — Diazobenzolnatrium und Natriumsulfit. In eiskalter, stark alkal. Lsg. unter H findet auch bei 16-stdg. Stehen weder in der Kälte, noch beim Erwärmen N-Entw. statt. Dagegen tritt sofort auf Zugabe von tertiärem Natriumarsenit N-Entw. u. Benzolgeruch auf. Das Nichtreagieren bei Abwesenheit von Arsenit ist umso auffälliger, als eine schwach alkal. Lsg. von Sulfit mit einer schwach sauren Diazobenzolchloridlsg. unter B. von phenylhydrazinsulfosaurem Alkali und Sulfat reagiert und eine *saure Diazobenzolchloridlsg.* beim Einleiten von *schwefliger Säure* letztere sofort zu Schwefelsäure oxydiert. Bei Annahme einer reaktiven Atomgruppe (wie in den früheren Abhandlungen des Vf.) käme dem orangefelben *labilen benzoldiazosulfosaurem Kalium die Konstitutionsformel* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot SO_2 K$ zu, während dem hellgelben stabilen Salz die bisher übliche Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot OK$ verbleiben würde. — Arsenit und p-diazobenzolsulfosaures Natrium. Die Einw. hat in der Hauptsache analog Gleichung I. stattgefunden. — Kaliumcyanid-Sulfid u. p-diazobenzolsulfosaures Natrium. Unter Zwischenbildung von thiodiazobenzolsulfosaurem Kalium dürfte die Rk. unter B. von *benzolsulfosaurem K* und Rhodankalium analog Gleichung III. verlaufen.



Arsenit, bezw. Kaliumcyanid-Sulfid u. Diazobenzolperbromid. Die Reduktion des Perbromids geht hier nur bis zum *Brombenzol* (V). — Diazobenzolperbromid vermag im Gegensatz zu Diazobenzolchlorid eine Plumbitlg. zu *Bleidioxyd* zu oxydieren (VI.); dabei ist ein isonitrilähnlicher Geruch bemerkbar. — Diazobenzolimid u. Arsenit. Die Reduktion geht hier nur bis zum Anilin, desgleichen bei Einw. von Kaliumcyanid-Sulfid (VII). Die dem Diazobenzolimid zugrunde liegende Stickstoffwasserstoffsäure vermag in alkal. Lsg. eine tertiäre Arsenitlg. auch beim Kochen nicht zu zerlegen. — Nitrosoacetanilid u. Arsenit, bezw. Kaliumcyanid-Sulfid. Die Rk. dürfte unter B. von Benzol,

bezw. Benzol und Rhodankalium nach VIII. verlaufen sein. — Benzoylphenyl-nitrosamin und Arsenit, bezw. Kaliumcyanid-Sulfid. Die Umsetzung erfolgt auch hier unter B. von Benzol, bezw. Benzol und Rhodanat analog VIII. Diese Reaktionsfähigkeit der *Nitrosoanilide* bildet eine Stütze für die Diazoformel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot COCH_3$ derselben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 821—32. 23/3. [19/2.] Staatl. Hygien. Inst. Hamburg. Chem. Abteilung.) BLOCH.

P. Ehrlich und A. Bertheim, *Über das salzsaure 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol und seine nächsten Verwandten*. (Vgl. DRP. 224953, 235391, C. 1910. II. 701; 1911. II. 172.) Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Chemie des genannten Körpers, des *Salvarsans* (I), dessen medizinisch-biologische Eigenschaften bereits ausführlich gewürdigt sind (vgl. EHRlich-HATA, *Chemotherapie der Spirillosen*). — Die experimentellen Ergebnisse sind zum Teil in den zitierten Patenten schon mitgeteilt. Nachzutragen ist folgendes:



3-Amino-4-oxypyphenyl-1-arsinsäure, $C_6H_5O_4NaAs$ (II), B. aus der entsprechenden 3-Nitroverb. (vgl. BENDA, S. 223 etc.) in Methylalkohol mit 4%ig. Natriumamalgam auf sd. Wasserbade; reduziert TOLLENSsche Silberlag. in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort, ihre alkal. Lösungen färben sich an der Luft gelb bis braun; $C_6H_7O_4NaAsNa$, in W. sl. mit neutraler Rk., enthält ein oder 2 Mol. Krystallwasser. — *3-Amino-4-oxypyphenyl-1-arsenoxyd* (III), B. aus Aminophenolarsinsäure II. (46,8 g) in 360 ccm W. und 208 ccm HCl (D. 1,12) mit 10 g KJ und Einleiten von SO_2 . Um den Gehalt an reiner Arsenoxydverb. schnell zu ermitteln, kann man das Rohprod. in schwach mineral-saurer Lsg. mit J titrieren. Es ist ll. in kohlen-sauren Alkalien, Essigsäure, sl. in A. Das Chlorhydrat, $C_6H_7O_2NaAsCl$, $\frac{1}{2} C_6H_5O$, weißer, pulveriger Nd., ist sl. in W., A., Methylalkohol, wl. in Eg., swl. in Aceton u. Ä. Die wss. Lsg. reagiert neutral auf Kongo, sauer auf Lackmus, sie gibt mit β -naphthochinonsulfosaurem Na eine dunkelroten, in Alkali l. Nd. u. liefert mit Aldehyden, besonders Phenolaldehyden, leicht Kondensationsprodd. Gibt mit Natriumhydro-sulfit, selbst in stark verd. wss. Lsg. sofort einen lichtgelben Nd. von Diamino-dioxyarsenobenzol, in konz. Lsg. mit $SnCl_2$ und überschüssiger HCl eine gelbe Fällung von Salvarsan I. Das alkoholhaltige Prod. zieht an feuchter Luft energisch Wasser an, beginnt zu zerfließen und besitzt nach dem Trocknen die Zus. $C_6H_7O_2NaAsCl, 1 H_2O$.

Salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-diox-1,1-arsenobenzol, Salvarsan (I.) (vgl. EHRlich, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1260; C. 1911. II. 80). B. aus 3-Nitro-4-oxypyphenyl-1-arsinsäure in wss. NaOH mit 80%ig. Natriumhydro-sulfit in W. und krystallisiertem $MgCl_2$ bei 55—60° und Lösen des Rohprod. in Methylalkohol und der berechneten Menge methylalkoh. HCl, oder aus Aminoxyphenylarsenoxyd III. (s. o.) mit 4%ig. Natriumamalgam bei Zimmertemp. unter Zusatz von Essigsäure derart, daß die Reaktionsfl. stets schwach essigsauer bleibt, und Behandlung mit methylalkoh. HCl wie oben. Das fertige Präparat von der Zus. $C_{12}H_{14}O_2N_2As_2Cl_2, 1 CH_3 \cdot OH$, wird sofort in hochevakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen eingeschmolzen. Nach dem Trocknen bei 65° in einem Strom reiner, luftfreier CO_2 zersetzt sich die Substanz, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei ca. 185—195° unter Schwärzung. Das Salvarsan ist ll. in W., Methylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, wl. in A., swl. in Eg., Aceton, Ä., konz. HCl.

Die gelbe, wss. Lsg. reagiert sauer auf Lackmus, Kongo wird meist eine Spur nach violett hin verändert. Durch 2 Mol. NaOH wird das ganze freie Diaminodioxyarsenobenzol ausgefällt bei neutraler Rk. der Fl. Mit mehr Alkali geht der Nd. wieder als Alkaliphenolat in Lsg., und zwar wird zur klaren Auflösung im allgemeinen ungefähr so viel Alkali verbraucht, als zur B. des Mononatriumphenolats theoretisch erforderlich wäre; die Menge des verbrauchten Alkalis schwankt etwas bei Präparaten verschiedener Darst., auch die Art der Auflösung der festen Substanz, ob in reinem W., in alkoholhaltigem W., in physiologischer Kochsalzlg., sowie die Schnelligkeit des Alkalizusatzes spielen eine Rolle, wobei anscheinend kolloidale Vorgänge eine Rolle spielen. Die klare, mäßig alkalisch reagierende Phenolatlg. wird durch CO_2 gefällt und trübt sich deshalb beim Stehen an der Luft, da die freie Base wl. in Na_2CO_3 ist, unl. in NaHCO_3 . Das schwefelsaure Salz ist swl. in W. Eine Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd in verd. HCl gibt mit Salvarsanlg. einen orangefarbenen Nd., auch bei ziemlicher Verdünnung, besonders beim Zusatz von etwas Sublimat zur Aldehydsg.; die Rk. ist dann geeignet zum *Salvarsannachweis in Körpergeweben*.

An der Luft wird das Salvarsan leicht zu Aminoxyphenylarsenoxyd oxydiert, selbst schon beim Aufbewahren des Präparates in gewöhnlichen Pulvergläsern. Für die praktische Anwendung als Heilmittel ist diese Tatsache von größter Bedeutung, weil die letztere Verb. ca. 20-mal giftiger ist als die reine, salzsaure Verb. Durch Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Arseno- u. der Arsenoxydbase gelang es den etwaigen Gehalt des Präparates an letzterer annähernd zu bestimmen. Ein Präparat, das 4 Wochen in einem Pulverglase mit eingeschlifftem Glasstopfen aufbewahrt worden war, enthielt 2,44% Arsenoxydverb. Bei energischerer Sauerstoffeinw. entsteht Aminoxyphenylarsinsäure, z. B. wenn man der Salvarsanlg. so lange J-Lsg. zufügt, wie das J verbraucht wird (vgl. GAEBEL, Arch. der Pharm. 249. 241; C. 1911. II. 106), oder bei der Oxydation mit H_2O_2 . Während das feste Präparat in seinen Ampullen durchaus haltbar ist, sind seine wss. und metbylalkoh. Lsgg., noch mehr die alkal. Mono- u. Diphenolatlgg. auch bei vollständigem Luftabschluß sehr veränderlich, sie färben sich beim Stehen rot und bilden schließlich unter völliger Entfärbung der Fl. dunkelrotbraune Ndd. Die Anfänge dieses Zersetzungsprozesses, die physikalisch und chemisch kaum nachzuweisen sind, lassen sich durch die Erhöhung der Toxizität feststellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 756–66. 23/3. [6/3.] Frankfurt a/M. Chem. Abteilung des GEORG-SPEYER-Hauses.)

BUSCH.

A. Mailhe und M. Murat, *Halogenderivate der Kresyläther*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1303.) Nachzutragen ist folgendes. *Monochlor-o-kresyläther*, Kp. 308–310°, D^{10} 1,1741, $n_D = 1,590$, Mol.-Refr. 66,7, ber. 66,5. — *s. Dichlor-o-kresyläther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 328–330°, D^{10} 1,2980, $n_D = 1,611$, Mol.-Refr. 71,3, ber. 70,6. — *Monobrom-o-kresyläther*, aus o-Kresyläther und Brom in CS_2 -Lsg. in Ggw. von etwas Jod, dickliche Fl., Kp. 323–325°, D^{10} 1,4090, $n_D = 1,613$, Mol.-Refr. 68,1, ber. 68,8, neben *s. Dibrom-o-kresyläther*, Fl., Kp. 250°, sd. unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. — *Monochlor-m-kresyläther*, Kp. 312°, D^{13} 1,1630, $n_D = 1,588$, Mol.-Refr. 67,3, ber. 66,5. — *s. Dichlor-m-kresyläther*, dicklich Fl., Kp. 336–338°, D^{13} 1,2882, $n_D = 1,606$, Mol.-Refr. 71,4, ber. 70,6. — *Monobrom-m-kresyläther*, Fl., Kp. 330°, D^{10} 1,4162, $n_D = 1,624$, Mol.-Refr. 68,3, ber. 68,8. — Die Halogenatome befinden sich hier in p-Stellung zur Äthergruppe. — *Monochlor-p-kresyläther*, $n_D = 1,602$, Mol.-Refr. 67,3, ber. 66,7. — *Monobrom-p-kresyläther*, $n_D = 1,620$, Mol.-Refr. 68,5, ber. 68,8. Die Halogenatome dürften sich hier in o-Stellung zur Äthergruppe befinden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] II. 288 bis 294. 20/3.)

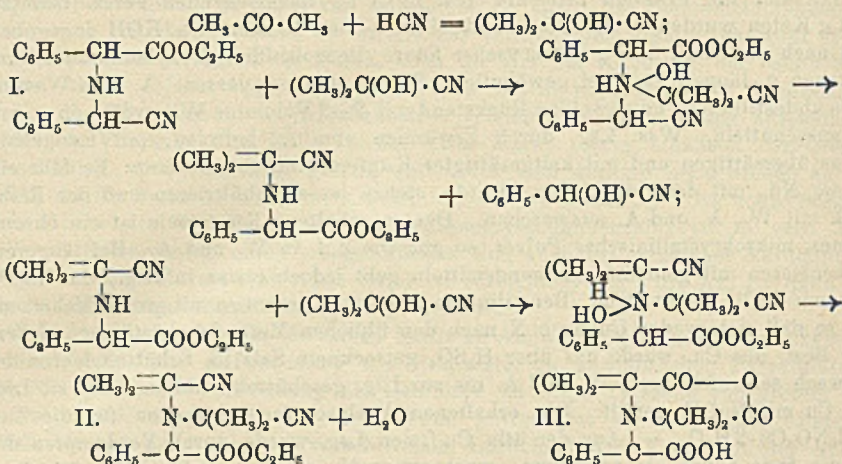
DÜSTERBEHN.

L. Balbiano, *Über die Aldehydreaktion nach Angeli-Rimini*. In Verfolg seiner Arbeit (vgl. S. 336) berichtet Vf. über die Wiederholung seiner Verss. mit den beiden Isomeren *Phenyläthylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, u. *Benzylmethylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Käufliches Benzylmethylketon wurde durch fraktionierte Dest. gereinigt und die Fraktion 210—214° (ca. 75%) zu nachstehenden Verss. benutzt. 1,34 g Keton wurden in 10—15 ccm absol. A. gelöst, 10 ccm $\frac{2}{1}$ -n. KOH zugegeben und nach und nach 1,77 g PILOTYScher Säure (Benzolsulfhydroxylaminsäure) eingetragen u. längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. A. vom Wasserbade abdestillieren, milchweißen Rückstand mit 2—3 Volumina W. verdünnen u. mit Ä. ausschütteln. Wss. Lsg. durch Erwärmen vom Ä. befreien, mit Essigsäure etwas übersättigen und mit kaltesättigter Kupferacetatlsg. versetzen: Es fällt ein grüner Nd., mit der Mutterlauge 24 Stdn. stehen lassen, abfiltrieren und der Reihe nach mit W., A. und Ä. auswaschen. Das so erhaltene Kupfersalz ist ein chromgrünes, mikrokristallinisches Pulver, so gut wie unl. in W. und A. Bei längerem Stehenlassen mit genannten Lösungsmitteln geht jedoch etwas in Lsg., da die Fl. sich mit $FeCl_3$ violett färbt. Bei gelindem Erwärmen brennt es mit großer Vehemenz ab, so daß sich weder Cu noch N nach den üblichen Methoden bestimmen ließen. Zur Best. des Cu, wurde das über H_2SO_4 getrocknete Salz im Schütteltrichter mit schwach schwefelsaurem W. und Ä. bis zur Lsg. geschüttelt, und in der wss. Lsg. das Cu mit NaOH gefällt. Die erhaltenen Analysenwerte sprechen für die Zus. $C_6H_5NO_2 \cdot Cu \cdot 2H_2O$. — Aus der äth. Cu-freien Lsg. wurde durch Verdampfen des Ä. die freie Säure als rotbraune, wachsartige M. erhalten, wl. in W. Die Lsg. färbt sich mit $FeCl_2$ intensiv rotviolett. Durch Ausziehen mit W. bei gewöhnlicher Temp. wurde eine farblose Lsg. erhalten, die nach dem freiwilligen Verdunsten wenig krystallinischen Rückstand hinterließ, der sich beim Trocknen über H_2SO_4 gelbrot färbt. F. 86—90° zu einer roten Fl. — Benzhydroxamsäure schmilzt nach BEILSTEIN bei 124—125°, nach RIMINI bei 131—132°. Sein Cu-Salz ist reinblau und zers. sich beim Erwärmen ohne abbrennen. — Phenyläthylketon ergab bei gleicher Behandlung nicht die geringste Spur von Hydroxamverb. Vf. nimmt an, daß die Ketone mit PILOTYScher Säure in ihrer Enolform $R \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{CH}_2$, die durch Einw. von Alkali entstanden ist, reagieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 389—93. 17/3.) GRIMME.

G. Stadnikow, *Die Reaktion des Nitrils der α -Oxyisobuttersäure mit dem Nitriloester der C,C-Diphenyliminodiessigsäure*. Vf. polemisiert gegen die Anschauungen NEFS über die Rk. von organischen Ammoniakverb. mit anderen Verb. und findet eine experimentelle Stütze für seine von ihm vertretene Anschauung, daß bei Umwandlungen organischer Ammoniakverb. erst Assoziationen der reagierenden Molekeln stattfinden.

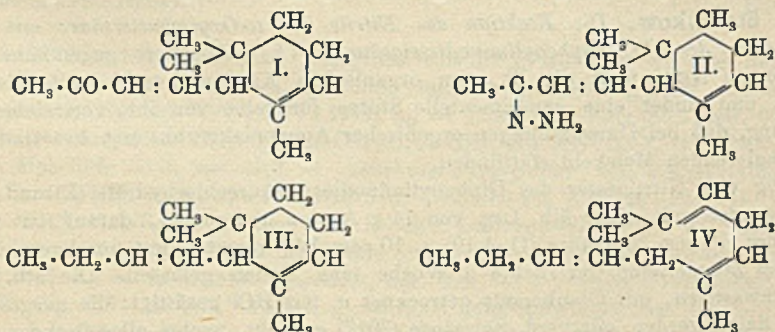
32 g vom Nitriloester des Diphenyliminodiessigsäurechlorhydrats (I.) und 14 g KCN werden mit einer äth. Lsg. von 14 g Aceton übergossen, darauf mit verd. Salzsäure [10 ccm Salzsäure (D. 1,19) u. 10 ccm W.] versetzt, gut durchgeschüttelt und bei Zimmertemp. im Lichte 1 Woche lang stehen gelassen. Die äth. Lsg. wird gewaschen, mit Glaubersalz getrocknet u. mit HCl gesättigt: die ausgeschiedenen Salze werden mit verd. Salzsäure (20%) gekocht, wobei alles in Lsg. geht, und im Destillat HCN und Benzaldehyd nachweisbar sind. Die saure Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft u. der Rest aus W. umkrystallisiert: es schieden sich 5 g in Methylalkohol ll. Nadeln aus; aus der Mutterlauge wurde nach Neutralisation mit NH_3 noch 9,7 g eines in Methylalkohol größtenteils nicht löslichen Prod. erhalten, das *Phenylaminoessigsäure*, $C_6H_5NO_2$, darstellt; das in Methylalkohol

lösliche Prod. ist das *Anhydrid der Tetramethylphenylnitrilotriessigsäure*, $C_{16}H_{10}O_5N$ (III.), F. 180—181° im zugeschmolzenen Röhrchen. Den Reaktionsverlauf stellt sich Vf. folgendermaßen vor. Das sich bildende Nitril der α -Oxyisobuttersäure reagiert auf das Diphenyliminodiessigsäurederivat nach folgenden Gleichungen:



Der Nitriloester (II.) geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in die Säure und später in das Anhydrid (III.) über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1235—44. 16/11. 1911. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

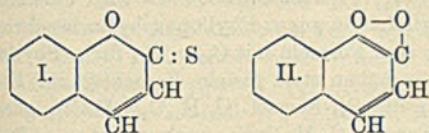
N. Kishner, *Über die Zersetzung der Alkylidenhydrazine. Übergang des Jonons und Pseudojonons in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe* $C_{13}H_{22}$. Eine Mischung von 25 g Jonon (I.) in alkoh. Lsg. u. 25 g Hydrazinhydrat (50%ig.) werden 5 Stdn. lang gekocht, darauf aus dem Ölbad destilliert, bis das Thermometer 160° zeigt; der Rest, die *Hydrazinverb. des Jonons* (II.), wird zuerst mit Pottasche in der Wärme getrocknet und darauf in Ggw. von festem KOH zersetzt, wobei α -Jonon, $C_{13}H_{22}$ (III.), überdestilliert; Kp.₇₄₇ 220—221°; D.²⁰ 0,8530; n_D = 1,4784; Ausbeute 20 g; riecht terpenantartig; gibt in Lsg. von Essigsäureanhydrid mit H₂SO₄



Rotfärbung; oxydiert sich leicht an der Luft; addiert Brom: *Verbindung* $C_{13}H_{22}Br_4$. Aus 50 g Pseudojonon und 50 g Hydrazinhydrat wurde wie oben 40 g eines Prod. erhalten, das *Pseudojonon*, $C_{13}H_{22}$ (IV.), darstellte; Kp.₇₅₁ 224—225°; D.²⁰ 0,8151; n_D = 1,4725; wird an der Luft gelb; addiert Brom. Beim Kochen des Pseudojonons in essigsaurer Lsg. in Ggw. von 2,5% H₂SO₄ isomerisiert es sich zu α -Jonon.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1398—1402. 16/11. [1/9.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

Arthur Clayton und William Godden, *Über Thioanalogue von Cumarin und seinen Derivaten*. Der Unterschied in der Fähigkeit von Thiocumarinen u. Cumarinen, Oxime und Hydrazone zu bilden (vgl. CLAYTON, Journ. Chem. Soc. London 93. 524; C. 1908. I. 1931), findet seinen Ausdruck in den nebenstehenden Formeln,



wo *Thiocumarin* (I.) als ein Thio-*keton* hingestellt ist, während *Cumarin* eine davon verschiedene, aber ähnliche Struktur hat. Zur Stütze dieser Formulierung wurden Nitrothiocumarine hergestellt. Die Thionierung von Nitrocumarinen

durch Schmelzen mit P_2S_5 war nicht möglich, da das Gemisch schon vor der Thionierung entflammte (wohl infolge spontaner Oxydation durch die Nitrogruppe). Erfolgreich erwies sich das Erhitzen des Nitrocumarins mit P_2S_5 in Xylol oder Toluol oder im Gemisch beider Lösungsmittel. Die Konstitution der dargestellten Verb. ergab sich aus ihrer Oxydation mit Salpeter- oder Chromsäure, wobei in jedem Fall das entsprechende Cumarin oder Nitrocumarin erhalten wurde. — Ungleich den Nitrocumarinen, welche, wenn sie nicht eine Nitrogruppe im Lactonring enthalten, sämtlich farblos sind — auch das von v. MILLER und KINKELIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1706; C. 89. II. 500) dargestellte gelbe 8-Nitrocumarin wird auf dem Weg über die Thioverb. vollkommen weiß erhalten — zeigen die Nitrothiocumarine tiefgelbe, bisweilen goldrote Farbe, sie bilden wie das Thiocumarin Hydrazone, Oxime u. amorphe unl. Mercurchloridverb. — Die Ketonstruktur ist also sowohl in Homologen wie Nitroverb. desselben erhalten geblieben. Das weist darauf hin, daß die Unterschiede in der Konstitution von Cumarin und Thiocumarin nur auf die verschiedenen Funktionen des S- und O-Atoms zurückzuführen sind. — Die Thiocumarine haben eine große Neigung, sich in Cumarine zurückzuverwandeln, was z. B. bei den Verss. der Nitrierung, der Reduktion mit $SnCl_4$, der Bromierung an 6-Nitrothiocumarin beobachtet wurde. Sonderbarer Weise kann aber das Schwefelatom durch Kochen in Xylollsg. mit Na, Cu- oder Al-Pulver nicht herausgeholt werden. — Der auch hier bei Thiocumarinen gefundene locker gebundene Schwefel scheint nicht in der Form eines Persulfids, sondern einer Molekularverb. von Thiocumarin und irgend einer schwefelhaltigen Verb. vorhanden zu sein. — Aminothiocumarine konnten nicht erhalten werden.

Experimentelles. 6-Nitrothiocumarin, $C_9H_5O_3NS$; goldbraune Nadeln (aus Eg.); F. 229°; gibt mit A. und gelbem HgO oder mit HNO_3 6-Nitrocumarin; gibt mit $NH_2OH \cdot HCl$ und $NaOH$ in A. 6-Nitrocumarinoxim ($C_9H_5O_4N_2$; hellgelbe, federartige Nadeln; F. 249—250°), mit Phenylhydrazin und A. 6-Nitrocumarinphenylhydrazon [$C_{15}H_{11}O_3N_3$; Nadeln (aus Eg.); F. 213°], mit $HgCl_2$ in Ä. oder A. 6-Nitrocumarinmercurichlorid, $C_9H_5O_3NS \cdot HgCl_2$; gelblichweißes Pulver. — 8-Nitrothiocumarin; goldbraune Krystalle (aus Eg.); F. 195—196°. Das mit HNO_3 (D. 1.5) daraus entstehende 8-Nitrocumarin bildet weiße Nadeln. — 6-Nitro-7-methylthiocumarin, $C_{10}H_7O_3NS$; goldgelbe, wollige Krystalle (aus Eg.); F. 202°. — 6,7-Dimethylthiocumarin, $C_{11}H_{10}OS$; goldgelbe, zwl. Nadeln (aus Eg.); F. 162—163°. — 5-Nitro-6,7-dimethylthiocumarin, $C_{11}H_9O_3NS$; goldgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 199—200°. — 4,6,8-Trimethylthiocumarin, $C_{12}H_{12}OS$; goldgelbe Flocken; F. 182—183°. — 5-Nitro-4,6,8-trimethylthiocumarin, $C_{13}H_{11}O_3NS$; goldgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 181—182°; ll. in Xylol. — 4,6,7-Trimethylthiocumarin; Krystalle (aus Eg.). — 5-Nitro-4,6,7-trimethylthiocumarin; goldbraune Nadeln (aus Eg.); F. 180—181°. — Ein ungünstiges

gewordenen Destillate sieht man nadelförmige Prismen. Es ist wl. in k. W., PAe. und Lg., hinreichend l. in A., Bzl., Aceton und Essigester, unvollständig l. in Ä. F. 100—150°. Die beiden Komponenten lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Ä. oder durch Dest. mit Wasserdampf trennen. Die ganze M. wird so lange mit k. Ä. ausgezogen, bis der Rückstand farblos ist. Weißes Pulver. F. 130—150°. Die äth. Lsg. wird abgedampft und der rötlichgelbe Rückstand mit Dampf destilliert. Im Destillationskolben bleibt ein ungelöster Rückstand. Nadelchen. F. 130—135°, während das farblose Destillat beim Durchschütteln mit Ä. an diesen eine krystallinische Verb. abgibt. Umkrystallisieren aus verd. A., sodann aus sd. Lg. Täfelchen oder rötliche Prismen. F. 121—122°. Identifiziert als *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol*, $C_8H_{11}NO$ (I.). — Die in Ä. unl. Verb. vom F. 130—150° ist hinreichend l. in sd. W., A., Chlf., Bzl. und Essigester, fast unl. in PAe. Aus absol. A. und dann aus Essigester umkrystallisiert, glänzende, farblose Nadelchen, F. 160°. Nach seiner Zus. höchstwahrscheinlich *2,3,4-Trimethyl-5-acetylpyrrol*, $C_9H_{13}NO$ (II.). — Die obengenannte Verb., F. 130—135°, ist kein einheitlicher Körper. Sie enthält sicherlich reichliche Mengen von I. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 410—15. 17/3. Parma. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Annie Homer, *Notiz über die Kondensation des Tryptophans mit einigen Aldehyden*. Tryptophan gibt mit feuchtem Ä., der mittels eines Glasstabes lokal erhitzt wurde, wobei H_2O_2 u. Formaldehyd entstehen, Verb. $C_{24}H_{28}O_6N_4 + 2H_2O$, krystallinisch, F. 322°, wl. in W., A., verliert bei 110° $2H_2O$, geht bei 150—200° in Verb. $C_{24}H_{24}O_4N_4$ über, l. in Na_2CO_3 , woraus sie durch verd. SS. wieder gefällt wird; wird durch konz. SS. und kaustische Alkalien zers. Mit Formaldehyd liefert Tryptophan Verb. $C_{11}H_{13}O_2N_2 + 2H_2O$, F. 235—240° (Zers.), verwandelt sich bei 110° in $C_{13}H_{15}O_2N_2 + H_2O$ und beginnt bei 150° sich zu zers.; geht bei der Hydrolyse in Verb. $C_{24}H_{24}O_4N_4$ über. Aus Glyoxylsäure und Tryptophan in W. entsteht die S. $C_{13}H_{11}O_4N_2$, krystallinisch, F. 322°, wl. in h. W., A., ll. in wss. Alkalien, woraus Essigsäure $Na \cdot C_8H_{10}O_4N_2 + 4H_2O$ abscheidet, zerfällt bei 205° in CO_2 und $C_{24}H_{24}O_4N_4$. Das Verhalten dieser Stoffe gegen konz. H_2SO_4 ergibt, daß *Formaldehyd* ein wesentlicher Faktor für die ADAMKIEWICZSche Reaktion ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 405—8. 7/3. 1912. [27/11.* 1911.]) FRANZ.

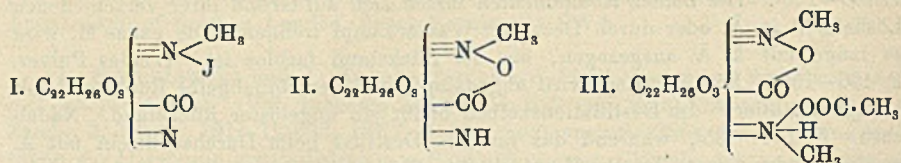
Hans Einbeck, *Alkaloidchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 5. 175—88. 1/4.) BLOCH.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. (XXV.) *Abbau des Sparteins. Bildung eines Kohlenwasserstoffes, des Sparteilens*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 294—96. 20/3. — C. 1912. I. 827.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. (XXVI.) *Übergang vom Dimethylspartein zum Spartein*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 827.) Nachzutragen ist folgendes. — *Dimethylhemisparteinen*, $C_{14}H_{21}N(CH_3)_2$, $D_{16,5} 0,9019$, $n_D^{19,5} = 1,5224$, Mol.-Refr. 82,90, ber. 82,58. — *Sparteinen*, $C_{16}H_{23}$, $D_{16,5} 0,8945$, $n_D^{19,5} = 1,5348$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 296—300. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Gustav Mossler, *Über Methylierungsversuche mit Brucin*. Da der durch Anlagerung von Halogenalkyl an Brucin entstehende quaternäre Körper keinen aktiven Sauerstoff mehr anzulagern vermag, können im Brucinperoxyd und im Strychninperoxyd die beiden aktiven Sauerstoffatome nur an dem einen, jetzt durch Alkylierung reaktionsunfähig gewordenen N-Atom stehen (vgl. Monatshefte f. Chemie

31. 329; C. 1910. II. 886). — Der aus Brucinjodmethylat I. mit Silberacetat entstandene Körper erwies sich als das Acetat des Methylbrucins II., wonach zur B.



des im Methylbrucin vorliegenden Betainringes das Freimachen der Ammoniumbase nicht einmal nötig ist. Verss. der Einw. von H_2O_2 auf Methylbrucinacetat verliefen negativ, wodurch die Annahme von PERKIN, ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 97. 305; C. 1910. I. 1361), daß dieses N-Atom einem hydrierten Chinolinring angehört, eine Bestätigung findet, da nach MAAS und WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2189; C. 97. II. 1026) Tetrahydrochinolin der Aufspaltung durch H_2O_2 nicht fähig ist. — Für das aus Methylbrucin mit Jodmethyl entstehende Jodid einerseits, und das daraus erhaltene Acetat andererseits (vgl. den experimentellen Teil) ist nicht dieselbe Base anzunehmen, vielmehr im Acetat entsprechend der

Wasserlöslichkeit, die Betainstruktur des methylierten Methylbrucins, also III., im Jodid dagegen die Form des wasserunl. u. alkalibeständigen quaternären Ammoniumjodids IV. (Einzelheiten vgl. Original). — Die Darst. von Dimethylbrucin (Schließung des Betainringes) aus dem Jodid IV. gelang nicht, desgleichen nicht die weitere Methylierung von Dimethylbrucinjodid IV. durch Einw. von CH_3J .

Methylbrucinacetat (entsprechend Formel II.), $C_{22}H_{26}O_5N_2 \cdot C_2H_4O_2 + 5H_2O$, B. aus Brucinjodmethylat in der ca. 20-fachen Menge W. von 80° mit molekularen Mengen von Silberacetat; rhombische Platten, aus Essigäther + A., F., krystallwasserfrei, $208-209^\circ$ unter Zers., wobei schon gegen 200° Bräunung eintritt; sl. in W., A., Methylalkohol, fast unl. in Aceton, Essigäther; die wss. Lsg. bleibt auf Zusatz von Lauge klar; verliert im Vakuum bei 100° vollständig das Krystallwasser; $\alpha_D = -9,97^\circ$ (in $4,01\%$ ig. wss. Lsg.). Derselbe Körper entsteht auch aus Methylbrucin u. Essigsäure. — Gibt beim Erwärmen mit HCl *Brucinchloromethylat*, $C_{24}H_{20}O_4N_2Cl + 3H_2O$; aus A., F., lufttrocken, $259-260^\circ$ unter totaler Zers.; ll. in W., wl. in A. — Die wss. Lsg. des *Methylbrucins* und auch des Acetats gibt mit KJ-Lsg. *Brucinjodmethylat*, $C_{24}H_{20}O_4N_2J + 3H_2O$ (I.), F. 270° (Zers.). Das *Brucinchlor-* u. *Jodmethylat* verlieren beide ihr Krystallwasser bei 100° im Vakuum. — *Dimethylbrucinjodid*, $C_{25}H_{30}O_5N_2J + 2\frac{1}{2}H_2O$ (IV.), B. aus Methylbrucin oder Methylbrucinacetat in methylalkoh. Lsg. mit etwas mehr als der berechneten Menge CH_3J bei Siedetemp.; flache, rechtwinklige Tafeln, aus W., F. 268° (Zers.), verliert bei 100° im Vakuum das Krystallwasser; swl. in k., zll. in sd. W.; wird durch NaOH (darin unl.) nicht verändert. — *Dimethylbrucinacetat*, $C_{27}H_{36}O_7N_2 + 5H_2O$ (III.), B. aus Dimethylbrucinjodid mit Silberacetat analog dem Methylbrucinacetat; Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse wie bei letzterem, l. in W. und Lauge; F. vakuumtrocken $205-206^\circ$, $\alpha_D = -7,14^\circ$ (in $4,2\%$ ig. wss. Lsg.); gibt mit HCl unter Annahme von 2 HCl-Molekülen u. Abspaltung von Essigsäure das salzsaure *Dimethylbrucinchlorid*, $C_{25}H_{34}O_5N_2Cl_2 + 3H_2O$, F. 261° unter Zers. Eine wss. Lsg. von Dimethylbrucinacetat gibt mit KJ-Lsg. oder beim Kochen mit CH_3J Dimethylbrucinjodid. (Monatshefte f. Chemie 33. 19-32. 30/1. 1912. [16/11.* 1911.] Chem.-pharmaz. Untersuchungsanstalt des K. K. Ministeriums des Intern.) BUSCH.

A. Ostrogovich, *Über die Einwirkung von Thioessigsäure auf Cyanguanidin. Synthese von Methyliminotriazin.* (Vorläufige Mitteilung.) (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 634—39. November-Dezember 1911. Chem. Inst. Univ. Bucarest. — C. 1912. I. 1123.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Harald Kylin, *Über die roten und blauen Farbstoffe der Algen.* Vf. hat seine früheren Unterss. über *Phykoerythrin* u. *Phykocyan* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 169; C. 1911. I. 329) auf eine größere Anzahl von Florideen ausgedehnt. Außerdem wurde auch das Phykocyan einiger Cyanophyceen untersucht. Die genannten beiden Farbstoffe kommen in verschiedenen Modifikationen vor.

1. *Phykoerythrin.* Neben der in der früheren Mitteilung (l. c.) beschriebenen *Phykoerythrinmodifikation*, welche aus 20 Florideenarten extrahiert werden konnte, gibt es bei drei untersuchten Arten, *Polysiphonia Brodiaei*, *P. nigrescens* und *Rhodomela subfusca* eine andere Modifikation, die sich von der zuerst erwähnten nur dadurch unterscheidet, daß sie vollkommen oder fast vollkommen der Fluorescenz entbehrt. Das *Phykoerythrin* aus *Polysiphonia Brodiaei* und *Rhodomela subfusca* wurde nicht in Krystallen erhalten. *Polysiphonia-* und *Rhodomelaarten* nehmen, wenn sie in W. liegend absterben, nicht wie die meisten übrigen Florideen eine orangefelbe Farbe an. — Legt man die Algen in eine 5—10%ig. NaCl- oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. und setzt etwas Toluol zu, so erhält man in den Zellen leicht *Phykoerythrinkrystalle*, die, wie MOLISCH nachgewiesen hat, mit den *Rhodosperminkrystallen* identisch sind. Bei 27 Florideen gelang die B. der Krystalle in der Zelle, bei 9 Arten mißlang der Vers. — Das *Phykoerythrin* ist bisher nur bei Florideen gefunden worden. Die Angaben von HANSEN (Mitteil. aus der Zoolog. Station zu Neapel 11. Berlin 1893) über das V. bei anderen Algen erweisen nicht, daß der rote Farbstoff dieser Algen mit dem *Phykoerythrin* identisch ist.

2. *Phykocyan.* Es wurden folgende *Phykocyanmodifikationen* nachgewiesen: 1. *Blaugrünes Phykocyan*; hexagonale Rhomboeder, nur selten prismatisch ausgebildete Krystalle, ohne erkennbaren Pleochroismus. Die Lsg. ist blau-blaugrün, bei geringer Konzentration blaugrün-grün, bei größerer blau-blauviolettviolett. Sie zeigt dunkelcarminrote Fluorescenz und besitzt ein Absorptionsband, welches im Orange zwischen C und D liegt mit Maximum bei λ 624—618. Diese Modifikation kommt bei *Batrachospermum Gallaei*, *Lemanea fluviatilis* und *Calothrix* sp. vor; aus der letzten Art wurde sie jedoch nicht in Krystallen erhalten. — 2. *Blaues Phykocyan* wurde bei einer *Phormidiumart* nachgewiesen und ist wahrscheinlich bei den Cyanophyceen sehr verbreitet. Es dürfte mit der von MOLISCH für eine *Oscillariaart* beschriebenen *Phykocyanmodifikation* identisch sein. Es wurde nicht in Krystallen erhalten. Die Lsg. ist hellblau, bei geringerer Konzentration mit einem Stich ins Grün, bei größerer Konzentration indigoblau-blauviolettviolett. Sie zeigt eine dunkelcarminrote Fluorescenz und besitzt zwei Absorptionsbänder, das eine im Orange zwischen C und D mit Maximum bei λ 615—610, das andere etwas schwächere im Gelbgrün zwischen D und E, aber näher an D mit Maximum bei λ 577—573. — 3. *Blauviolettes Phykocyan* ist die in der früheren Mitteilung (l. c.) für *Ceramium rubrum* beschriebene Modifikation. Das *Phykocyan* aus *Dumontia filiformis* u. *Porphyra hiemalis* stimmt wahrscheinlich spektroskopisch mit dieser Modifikation überein. Das *Dumontiaphykocyan* wurde nicht in Krystallen erhalten, das *Porphyraphykocyan* krystallisiert sehr schwer in aus feinen Nadeln bestehenden Krystalldrusen. —

Dieselbe Methode, die zum Krystallisieren des Phykoerythrins innerhalb der Zellen führt (s. oben), läßt sich auch für das Phykocyan verwenden. Dieses wurde so noch in folgenden Florideen nachgewiesen: *Batrachospermum Gallaei*, *B. moniliforme*, *Ceramium rubrum*, *Porphyra umbilicalis* u. *Bangia fuscopurpurea*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 396—425. 19/2. 1912. [9/12. 1911.] Upsala. Med.-chem. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Georges Masson, *Das Saponoid der Primula officinalis*. (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 85; C. 1911. I. 1065.) Der grob gepulverten Wurzel wurde zunächst durch PAe ein festes, gelbes, in absol. A. l. Fett u. ein solches, welches in absol. A. unl. war, entzogen. Die entfettete Wurzel wurde dann durch sd., 70%ig. A. erschöpft, das alkoh. Extrakt nach Entfernung des A. in der doppelten Menge 5%ig. H_2SO_4 gel. und die Lsg. wiederholt dialysiert. Im Dialysat befanden sich Glucose, l. Salze und *Volomit*. Im Dialysator blieb eine in W. unl. Substanz, die rohe Primulinsäure, zurück. Nach der Entfärbung durch Tierkohle bildete die *Primulinsäure* ein weißes, amorphes Pulver, welches sich von 230° ab färbt, dann erweicht und sich zers., ohne einen scharfen F. zu zeigen, unl. in W., Ä., Essigester, l. in absol. A., ll. in verd. A. und wss. Alkalien, opt.-inaktiv. Die Alkalisalze sind weiß, unl. in absol. A., l. in verd. A. und W., in letzterem unter Dissoziation. Die Pb-, Ba- und Cu-Salze sind unl.; letzteres Salz ist rein blau gefärbt und wird durch W. leicht zers. Mit Tannin bildet die Primulinsäure einen in W. unl., in A. l. Nd. Die Acidität von 1 g Primulinsäure entspricht 4,69% H_2SO_4 . Durch sd., 5%ig. H_2SO_4 wird die Primulinsäure in Primuligeninsäure und einen reduzierenden Zucker, $[\alpha]_D = +10,21^\circ$ (in 10%ig. Lsg.), Osazon, gelbe Nadeln, F. 158—159° (MAQUENNEScher Block), l. in sd. W., fast unl. in k. W., ll. in Holzgeist, gespalten. Die *Primuligeninsäure* bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 210 bis 211° (MAQUENNEScher Block), ll. in A., besitzt eine 5,78% H_2SO_4 entsprechende Acidität. Das Ba-Salz ist unl., das Na-Salz ist krystallinisch, l. in sd. W. u. verd. A., fast unl. in k. W. und absol. A. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 699—702.)

DÜSTERBEHN.

J. Virieux, *Über Achromatium oxaliferum Schew*. Sie enthält zwei Arten von Einschlüssen, kugelförmige u. kleinere Korpuskeln. Die Kugeln enthalten Calcium und können Oxalsäure produzieren. Nach dem Tod diffundieren sie durch die Membran u. bilden in destilliertem W. große Krystalle von oxalsaurem Kalk. Das Salz findet sich nicht innerhalb der Zelle. Man findet auch keine freie Oxalsäure. Es handelt sich also um eine Kalkverb., entweder von teilweise veresterter *Oxalsäure* nach SCHEWIAKOW (Heidelberg 1893) oder von einem Körper, der post mortem Oxalsäure bilden kann. — Die Korpuskeln unterscheiden sich von den Kugeln durch Unlöslichkeit in verd. Essigsäure; sie bestehen wahrscheinlich aus *Schwefel*. Außer einer großen Ähnlichkeit mit Beggiaocentröpfchen weisen verschiedene Rkk. darauf hin: Löslichkeit in reiner Essigsäure, Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren etc. Werden sie auf Sumpfwasser kultiviertem Achromatium täglich einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so lebt der Organismus, die Kugeln sind verschwunden, die Korpuskeln haben sich vermehrt, derart, daß die Zellen schwarz erscheinen. Umgekehrt verliert Achromatium in reinem W. die Kugeln u. in 2—3 Tagen die Korpuskeln. In dieser Beziehung schließt sich Achromatium den *Schwefelbakterien* an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 716—19. [11/3.*])

BLOCH.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Der Stickstoffgehalt des Blutes*. Blut enthält bei Körpertemp. 0,96 ccm N pro 100 ccm, 0,13 ccm mehr als bei Annahme des BOHRschen Absorptionskoeffizienten 0,011 (Skand. Arch. f. Physiol. 18. 364) zu erwarten wäre. Wäre dieser N blos physikalisch im Blut absorbiert, so müßte

bei Verringerung des alveolaren N-Druckes durch Atmung von reinem O der N allmählich aus dem Blut verschwinden oder auf einen äußerst geringen Wert sinken. Es zeigte sich in Verss. an urethannarkotisierten Tieren, daß die *Löslichkeit des N in Blut* hierbei nicht dem DALTON-HENRY'schen Gasdruckgesetz folgt. Ferner zeigte das venöse Blut bei O-Inhalation einen erheblich höheren N-Gehalt als das arterielle. Der höhere N-Gehalt des venösen Blutes wird durch eine allmähliche Diffusion von N aus den erheblich mehr N-lösenden, fetthaltigen Geweben in das Blut erklärt. Der Überschuß von N im arteriellen Blut erklärt sich durch unvollkommene Gleichgewichtsherstellung mit der Alveolarluft in den Lungen-capillaren. (Journ. of Physiol. 43. 401—16. 27/2. London. Phys. Lab.) GUGGENH.

Paul Grosser und Joseph Husler, *Über das Vorkommen einer Glycerophosphotase in tierischen Organen*. Aus den Unterss. der Vf. geht hervor, daß die Darmschleimhaut und die Nierenzellen (von Katzen) ein Ferment besitzen, das Glycerophosphatlg. vollständig spaltet, und daß ein solches Ferment auch in den Lungen enthalten ist, anscheinend aber in geringer Menge. Leber u. Milz weisen dieses Ferment nur spurenweise auf, während Pankreas, Muskel, Herzmuskel u. Blut es überhaupt nicht enthalten. Das Ferment ist mit keinem bisher beschriebenen identisch (Biochem. Ztschr. 39. 1—5. 4/3. [7/1.] Frankfurt a. M. Kinderklinik des städt. Krankenhauses.) RONA.

Angelo Pugliese (mit F. Giacomini), *Zusammensetzung des durch Wärme und Arbeit erzielten Schweißes des Pferdes*. Der Reichtum des Schweißes an festen Elementen und besonders an stickstoffhaltigen Substanzen wächst mit dem Zunehmen des Alters des Pferdes. Der durch Muskularbeit hervorgerufene Schweiß enthält die Bestandteile des Wärmeschweißes in erheblich höheren Mengen. Die N-Menge, die die Muskeln auch während einer intensiven und andauernden Arbeit an den Schweiß abgeben, ist immer sehr gering und nie imstande, die N-Bilanz, wie sie durch Harnanalyse geliefert wird, zu beeinträchtigen. — Pferdeschweiß u. Menschenschweiß, beide durch Wärmezufuhr gewonnen, unterscheiden sich durch einen größeren Gehalt des ersteren an festen organischen und anorganischen Stoffen und durch eine weitaus höhere Zahl des osmotischen Druckes. (Biochem. Ztschr. 39. 133—50. 4/3. [30/1.] Mailand. Inst. f. exper. Physiol. der Tierärztl. Hochschule.) RONA.

J. Sarthou, *Untersuchung der Oxydationserscheinungen. Rolle der oxydierenden Enzyme. Oxydasen mit Eisen als Grundlage. Anwendung der neuen Ideen bei den Ernährungskrankheiten*. Vf. gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der oxydierenden Enzyme (Oxydasen, Anaerolydasen, Katalasen), den er wie folgt präzisiert. Die Oxydase muß als ein Katalysator betrachtet werden, der aus einer Verb. einer sehr leicht spaltbaren Eiweißsubstanz mit einem Metall, wie Mn oder Fe, besteht. Mit diesen Enzymen sind Koenzyme verbunden, welche aktivierend wirken und gleichzeitig neue, spezifische Eigenschaften erzeugen. Wahrscheinlich besteht der für die direkten u. indirekten Oxydasen geltende Unterschied in Wirklichkeit nicht, sondern ist auf ungenügend studierte Erscheinungen zurückzuführen. Der Begriff der Koenzyme gibt uns die Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften, welche die verschiedenen oxydierenden Enzyme voneinander unterscheiden und jedes derselben zu einer besonderen Wesenheit machen.

Stützt man sich auf die Tatsache, daß die oxydierenden Enzyme spezifische Eigenschaften besitzen und sich nicht bei der Oxydation der verschiedenen Körper gegenseitig ersetzen können, so wird man annehmen müssen, daß in unserem Organismus Mengen von verschiedenen Oxydasen vorhanden sind, von denen jede ihre

besondere Aufgabe hat; die eine oxydiert die Eiweißstoffe, die andere die Kohlenhydrate, eine dritte die Harnsäure etc. Die Ernährungskrankheiten, wie Diabetes, Fettleibigkeit, Lithiase etc., dürften demnach ihre Ursache darin haben, daß die Zellen des Organismus, welche die Zers. des Zuckers, der Fette und der Harnsäure zu besorgen haben, zu arm an oxydierenden Enzymen sind. Der günstige Einfluß der Alkalisierung auf die Fähigkeit der Oxydasen spielt gleichfalls eine bedeutende Rolle in der Physiologie und Therapie. (Bull. des sciences Pharmacol. 18. 671—76. 724—30. Militärhospital Saint-Martin.) DÜSTERBEHN.

Martin Jacoby, *Über die Reaktionen zwischen Toxinen und Antitoxinen*. Durch Schütteln wird sowohl die agglutinierende Wrkg. des Ricins wie seine Fähigkeit, durch Antiricinserum neutralisiert zu werden, vermindert. (Biochem. Ztschr. 39. 73 bis 74. 4/3. [25/1.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

D. Minami, *Über die Reaktionen zwischen Fermenten und Antifermenten*. Durch Schütteln und durch die Erwärmung werden *Trypsin* und *Pepsin* so verändert, daß sich das Verhältnis der eigentlichen Fermentfunktion zum Bindungsvermögen für Serum verschiebt. Zumeist findet das in dem Sinne statt, daß das Bindungsvermögen abnimmt. (Biochem. Ztschr. 39. 75—80. 4/3. [25/1.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Peter Rona und Josine Ebsen, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Ester-spaltung im Blute*. Der Verlauf der fermentativen Spaltung des *Tributyryns* durch die Esterase des Blutes entspricht nur scheinbar einer monomolekularen Rk., da die nach der Gleichung der monomolekularen Rk. gewonnenen Konstanten in guter Annäherung in umgekehrtem Verhältnis zu der Anfangskonzentration des *Tributyryns* stehen. Es wird versucht, dieses Verhalten theoretisch zu begründen (vgl. Original). In einem weiten Bereich der Fermentkonzentrationen ist die Geschwindigkeit der Spaltung in guter Annäherung proportional der Fermentmenge. (Biochem. Ztschr. 39. 21—35. 4/3. [9/1.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.) RONA.

Ernesto Signorelli, *Über die Ausscheidung der Aminosäuren durch den Harn bei Anstrengungen im Hochgebirge*. Die Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die Menge des durch den Harn während der Ruhe ausgeschiedenen Gesamt-N nimmt in Höhen von 3000—4000 m ab, was mit den Resultaten von ZUNTZ, DURIG und SCAFFIDI im Einklang steht u. annehmen läßt, daß beim Aufenthalt im Hochgebirge eine Retention von N eintritt. An Tagen der Anstrengung ist die Ausscheidung des Gesamt-N gesteigert. Diese Steigerung hält auch am ersten Ruhetag nach der Anstrengung an, während später eine Rückkehr zur normalen Quote eintritt, was als eine Reparationserscheinung erklärt werden muß. Die Trainingung übt höchstwahrscheinlich einen beträchtlichen Einfluß auf die Menge des während der Anstrengung ausgeschiedenen N in dem Sinne aus, daß mit dem Fortschreiten der Angewöhnung der Überschuß der N-Ausscheidung die Tendenz hat, aufzuböhen. Die mit dem Harn in 24 Stdn. ausgeschiedene Menge von Aminosäuren ist im Hochgebirge geringer. Diese Abnahme läßt sich erklären als die Folge einer Erhöhung der Verwertungsgrenze der Aminosäuren, die entweder durch die erhöhte Assimilationsfähigkeit der Gewebe oder durch das größere Oxydationsvermögen des Organismus während der Anstrengung im Hochgebirge bedingt ist. (Biochem. Ztschr. 39. 36—49. 4/3. [9/1.] Inst. ANGELO MOSSO am Col d'Olen u. Neapel. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) RONA.

Martin Kochmann, *Zur Wirkung des Phosphors auf den Kalkstoffwechsel des Hundes*. Als Ergebnis eines 41-tägigen Stoffwechselfers. am Hunde zeigt sich:

1. daß der Phosphor einen Einfluß auf den Kalkstoffwechsel u. den der Phosphorsäure im Sinne einer Retention oder doch wenigstens einer Verminderung der negativen Bilanzen tatsächlich besitzt; 2., daß die wirksamen Gaben sich den toxischen nähern und sie sogar erreichen, ohne einen Einfluß über die Zeit der Darreichung hinaus auszuüben; 3. daß die Wirkungsweise möglicherweise so erklärt werden kann, daß giftige Stoffwechselschlacken, die sonst den Kalk in Anspruch nehmen, unter der Wrkg. des Phosphors zu ungiftigen Substanzen abgebaut werden; 4. daß der Magnesiastoffwechsel in den Bilanzen im großen u. ganzen mit dem Stickstoffwechsel gleichsinnig verläuft u. vom Phosphor direkt nicht beeinflußt wird; 5. die Verss. zeigen, daß sich Hunde, deren Kalkstoffwechsel durch diätetische Maßnahmen gestört ist, zu experimentell-therapeutischen Verss. besonders gut eignen. (Biochem. Ztschr. 39. 81—87. 4/3. [27/1.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Warburg, *Über Hemmung der Blausäurewirkung in lebenden Zellen.* Die Blausäure nimmt hinsichtlich ihrer oxydationshemmenden Wrkg. eine ganz besondere Stellung ein (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 305; C. 1910. II. 484). Dies zeigte sich auch durch folgende Verss.: Zahlreiche Substanzen, wie Alkohole, Formaldehyd, Urethane, substituierte Harnstoffe, addieren sich in ihrer Wrkg. auf die Oxydationsprozesse, ebenso wie für eine und dieselbe Substanz die Wrkg. proportional der Konzentration ist. Die Wrkg. des Gemisches ist etwa gleich der Summe der Wrkgg. der einzelnen Komponenten oder häufig auch etwas größer. Bringt man dagegen HCN und Alkohole, HCN und Urethane gleichzeitig in die Zelle, so ist die Hemmung keineswegs gleich der Hemmung durch die Summe der Komponenten, sondern bedeutend kleiner, bei passender Wahl der Konzentrationen sogar kleiner als die Hemmung durch die Blausäurekomponente allein. Es kann also die Atmung blausäurebeladener Zellen gesteigert werden durch Zufügung von Substanzen, die in den benutzten Konzentrationen allein die Atmung hemmen. — Eine bestimmte Menge Urethan verhindert nicht eine bestimmte Menge O, an der Rk. in der Zelle teilzunehmen, sondern verlangsamt die Oxydationsgeschwindigkeit um einen bestimmten Bruchteil, wie Verss. mit verschieden stark atmenden Zellen zeigten. — Zur Unters. wurden ebenso wie früher Gänseerythrocyten benutzt. Die Methode der Sauerstoffbestimmungen wurde durch einige Abänderungen (cf. Original) genauer gestaltet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 331—46. 19/2. 1912. [24/11. 1911.] Heidelberg. Med. Klinik.) KEMPE.

L. Lattes, *Über die Giftwirkung des Pankreassaftes*, die nach einigen Autoren unabhängig von der *Trypsinwirkung*, nach anderen an die proteolytische Wirksamkeit des Pankreassecretes gebunden erachtet wurde, ergaben die an Hunden ausgeführten Verss. folgende Resultate. Erguß von inaktivem Pankreassaft in die Bauchhöhle (sei es durch Durchschneiden des Ductus Wirsunghini, sei es durch intraperitoneale Injektion, ruft keine toxischen Wrkgg. hervor. Die Wrkg. beschränkt sich auf lokale Nekrosen. Der durch Kinase (aktiven Darmsaft oder sonstwie durch Salze, Leukocyten, Bakterien) aktivierte Pankreassaft wirkt unter charakteristischen pathologisch-anatomischen Symptomen tödlich. Injektion derselben Dosen von Kinase (Darmsaft) ist ohne Wrkg. (Arch. de Pharmacol. experim. 12. 37—48. 1/1. 49—52. 15/1. Turin. Inst. f. gerichtl. Med.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Blumenthal und Kurt Oppenheim, *Über aromatische Quecksilberverbindungen. II.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 32. 59; C. 1911. I. 1523.) Vff. stellten eine Reihe von Unterss. über die Organaffinität der Natriumsalze verschiedener aromatischer Hg-Verbb. an. Es ergab sich folgendes. *Diaminomercuridiphenyldicarbonsaures Natrium*: Hg fand sich regelmäßig nur im Darm; niemals in der Leber.

— *Dioxymercuridiphenyldicarbonsaures Natrium*: konstant fand sich Hg in der Leber u. Darm und in meist geringerer Menge im Blute. — *Dinitromercuridiphenylcarbon-saures Natrium*: konstant war Hg nachzuweisen in Leber, Darminhalt u. Blut. — *Hg-Salz der Diaminomereuridiphenylcarbon-säure*: Hg wurde nur im Darm gefunden. Weder in der Leber, noch in Lunge, Blut und Muskel war Hg nachzuweisen. — Die drei Natriumsalze erwiesen sich im Tierkörper als relativ ungiftig. Hingegen war das Hg-Salz der Diaminomereuridiphenyldicarbon-säure von großer Giftigkeit. (Biochem. Ztschr. 39. 50—58. 4/3. [19/1.] Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Georges Lambert, *Die Gärung des Kakaos*. Die Unterss. des Vfs. an Ort u. Stelle haben folgendes ergeben. Die Gärung des Kakaos beruht auf der gleichzeitigen Wrkg. einer durch den Saccharomyces Theobromae hervorgerufenen, alkoh. Gärung u. einer Oxydation seines Farbstoffs durch eine Oxydase, die *Theobromase*. Der Saccharomyces lebt normalerweise auf der Oberfläche der Kakaoschoten, die Oxydase findet sich dagegen fertig gebildet im Samen vor. Bei Abwesenheit des Saccharomyces unterbleibt die Gärung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 574—87.)

DÜSTERBEHN.

A. v. Lebedew, *Notiz über „Phosphatase“*. Zur Nachprüfung der Angabe von EULER und OHLSEN (S. 1324), daß die Fähigkeit zur B. von Phosphorsäureester ohne CO₂-Entw. nur solche Hefe besitzt, die schwach gärt und unwirksamen Saft liefert, benutzte Vf. die bei Zimmertemp. getrocknete Hefe der Brauerei MORITZ in Paris. Sie besitzt eine nur mittlere Gärkraft und lieferte nach der Maceration in W. (ohne Zucker) einen unwirksamen Saft. Vf. mischte ihn mit einer 20%igen Zuckerlsg., die zuvor mittels lebender Hefe so weit vergoren war, daß etwa 0,1 der theoretisch möglichen CO₂ entwickelt wurde. Dabei konnte Vf. weder eine Gärung, noch eine Esterbildung wahrnehmen. — Zum Schluß bemerkt Vf., daß, um einen wirksamen *Hefesaft* darzustellen, die Hefe bei 25—30° und nicht bei Zimmertemp. ausgetrocknet werden muß. (Biochem. Ztschr. 39. 155—57. 4/3. [23/1.]) RONA.

A. Trillat und Fouassier, *Einfluß der Natur der in Wasser gelösten Gase auf die Lebensfähigkeit der Mikroben. Fall des Typhusbacillus*. (Vgl. S. 736. 1129.) Wie die Luft, kann auch das W. für die pathogenen Mikroben ein mehr oder weniger günstiges Milieu sein, je nach der Natur und der Menge der in ihm gel. Gase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 786—88. [18/3.*])
DÜSTERBEHN.

K. v. Karaffa-Korbutt, *Zur Frage des Einflusses des Kochsalzes auf die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen*. NaCl besitzt die Fähigkeit, das Bakterienwachstum zu hemmen, in schwachem Grade. Das Wachstum der pathogenen Bakterienformen wird durch geringere NaCl-Konzentrationen gehemmt als das Wachstum der Saprophytenformen. Für die Colibacillengruppe liegt die Grenze der das Wachstum hemmenden NaCl-Konzentration bei 8—9%, für die Gruppe der septischen Bakterien bei 10—12%. Manche Torulaarten zeigen Wachstum selbst bei 25% NaCl-Gehalt des Nährbodens. Konz. NaCl-Lsgg. töten bei Zimmertemp. sporenfreie Bakterienformen in 2—3 Monaten; sporenhaltige Formen gehen selbst bei längerer Einw. der NaCl-Lsg. nicht zugrunde. Die Wrkg. der nicht konz. Lsgg. besteht in schwach ausgeprägtem baktericiden Vermögen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 161—70. 1/3.)
PROSKAUER.

G. Bösing, *Zusammenfassung der Ergebnisse von Untersuchungen über die Stickstoffsammlung von Azotobakter chroococcum*. Die Arbeit ist zugleich eine Er-

widerung der Kritik KASERERS. Es wird über die Arbeiten REMYS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 561; 29. 36; 30. 349; C. 1909. I. 1109; 1911. I. 921; II. 784), KRZEMINIEWSKIS (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 979; C. 1908. I. 1198), KASERERS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 577; C. 1911. I. 997) berichtet. Den Vorwurf des letzteren auf die gemeinsam mit REMY veröffentlichte Abhandlung des Vfs. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 30. 349; C. 1911. II. 784) widerlegt letzterer; es wurde in dieser nicht die von KRZEMINIEWSKI beobachtete Humuswrkg. als einfache Reizwrkg. aufgefaßt, sondern die fördernde Wrkg. der Humuswrkg. auf die N-Sammlung zunächst als Reizwrkg. bezeichnet. Vf. hat nicht, wie KASERER behauptet, durch seine Verss. das Nährstoffbedürfnis des Azotobaktors allgemein feststellen wollen, sondern es sollte nur eben das Wesen der fördernden Humuswrkg. geklärt werden. Diese Verss. ergaben ausnahmslos, daß als wirksamer Bestandteil der rohen Humussäure in erster Linie das Eisen in Betracht kommt, während die derselben stets in großen Mengen beigemischten SiO_2 - und Al_2O_3 -Mengen jedenfalls dem Fe gegenüber an Bedeutung stark zurücktreten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 618—23. 12/4. Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre Bonn-Poppelsdorf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Schmatolla, *Die Beschaffenheit der für Hebammen bestimmten Kresolseifen*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß die von C. ARNOLD (S. 1582) veröffentlichten Analysen von Kresolseifensgg. unrichtig sein müssen, und empfiehlt sodann, die Seife frisch aus käuflicher, silicat- und aluminatfreier Kalilauge von 40° Bc. und einem geeigneten Öl ohne Zusatz von A. herzustellen u. die fertige, klar l. Seife mit dem Kresol zu vermischen. (Pharmaz. Ztg. 57. 270—71. 3/4.) DÜSTERBEHN.

Bierast, *Apparatlose Raumesinfektion mit Paragan*. Paragan ist die Bezeichnung für die zur Raumesinfektion bestimmten, aus Paraformaldehyd und Kaliumpermanganat bestehenden Mischungen, die bei Berührung mit W. Formaldehyd entwickeln (vgl. LOCKEMANN und CRONER, Desinfektion 2. 549. 724; C. 1909. II. 1581; 1910. I. 673; KALÄHNE und STRUNK, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 63. 375; C. 1910. I. 293). Die Verss. führten zu dem Ergebnis, daß das Paragan in den jetzt von der Fabrik gelieferten Packungen noch kein sicheres Raumesinfektionsmittel ist. Es wird erst dann dafür anwendbar, wenn die Mengen des Desinfektionsmittels für die auf den Packungen angegebene Raummeterzahl erhöht und die Einwirkungsdauer auf 6 Stdn. festgesetzt wird. — Die Rk. setzt mehrere Minuten nach Zusatz des W. zu dem Paragangemisch ein, so daß der Desinfektor mehrere Gefäße hintereinander bedienen kann, ohne durch Formaldehyddämpfe belästigt zu werden. Die Desinfektionsmittel scheinen in ihrer jetzigen Packungsweise durch längeres Lagern im trockenen Raum an Wirksamkeit nicht einzubüßen. (Hygien. Rdsch. 12. 189—98. 15/2. Halle a. S. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Em. Perrot und C. L. Gatin, *Über die als Nahrungsmittel benutzten Algen des äußersten Orients*. Die vorliegende, umfangreiche Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Allgemeines. — 2. Die Industrie der Algen im äußersten Orient. Vermehrung und Kultur der Algen, Ernte, Bereitung und Eigenschaften der aus den Algen gewonnenen Prodd. (Kanten, Funori, Kombu [oder Kombou], Amanori), sowie Handel mit denselben. Zwei weitere Abschnitte handeln über die in Hawai als Nahrungsmittel benutzten Algen und über die in der chemischeu

Industrie verarbeiteten Algen. Besprochen werden ferner: Agar-Agar, Gelose, Mousse de Ceylan, Pflanzenleim etc. Schließlich erörtern Vf. die Wichtigkeit der Industrie der Algen und die Möglichkeiten ihrer weiteren Ausdehnung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 611—21. 650—70. 712—24.) DÜSTERBEHN.

P. Laschtschenko, *Das Getreide des Gebietes von Jakutsk (Nordsibirien)*. Das Gebiet von Jakutsk nimmt die ungeheure Fläche zwischen dem 54. und 75. Grade nördl. Breite und dem 103. und 171. Grade östl. Länge ein. Seines Klimas halber (äußerst strenger Winter, kurzer, kalter Sommer) galt es lange Zeit hindurch als untauglich zum Ackerbau. Vf. teilt die Analysen von Gerste, Roggen, Weizen und Hafer der Jahre 1909 und 1910 aus dem Jakutskgebiete mit und zeigt an der Hand der Ergebnisse, daß die Körner, namentlich von Weizen und Roggen, sehr leicht sind (einzelne derselben wiegen nur 13—14 mg), und daß einzelne Arten sehr viel N-haltige Substanz (bis 24,36%) enthalten. Dagegen bietet der Gehalt an Reinprotein, Rohfett, Rohfaser und Asche nichts Ungewöhnliches. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 157—60. 1/3. Tomsk. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Cabannes, *Über eine Verfälschung der in der Zuckerbäckerei verwendeten Früchte von Citrusarten*. Vf. berichtet über einen Fall von Verfälschung der mit „Chinois“ bezeichneten, überzuckerten, bitteren Pomeranzen durch die Früchte von Citrus triptera. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 569—72. Montpellier.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

A. Tschirch, *Moderne Probleme der Pharmakognosie*. Vf. legt in einem in der Festsitzung der Section des sciences pharmaceutiques der Association française pour l'avancement des sciences in Dijon gehaltenen Vortrag dar, daß die Pharmakognosie im Laufe der letzten 10 Jahre in ein neues Stadium ihrer Entw. eingetreten sei u. sich zu einer selbständigen Wissenschaft ausgewachsen habe, wesentlich dadurch, daß sie die angewandte Pharmakognosie ausschied u. sich ausschließlich rein wissenschaftlichen Fragen zuwandte. Diese Fragen werden vom Vf. weiter erläutert. (Apoth.-Ztg. 27. 237—40. 30/3.) DÜSTERBEHN.

Th. Moreul, *Die knirschende Verbandwatte, ein Fabrikationsfehler*. Vf. weist darauf hin, daß das Knirschen der Watte durch Einlegen der letzteren in verd. H_2SO_4 hervorgerufen wird und keineswegs ein Zeichen für besondere Güte des Prod. sei. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 587—88.) DÜSTERBEHN.

M. Hübener, *Die Verseifungszahl in fetten Ölen*. Vf. weist darauf hin, daß nach dem vom D. A. B. V. vorgeschriebenen Verf. — 1—2 g Öl sollen mit 25 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 15 Min. lang auf dem Wasserbade zum schwachen Sd. erhitzt werden — keine vollständige Verseifung zu erzielen ist, und empfiehlt, 1 g Öl mit einem Gemisch von 25 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge u. 10 ccm Xylol auf dem Wasserbade zu erhitzen. Im letzteren Falle ist die Verseifung in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. (Apoth.-Ztg. 27. 246. 30/3.) DÜSTERBEHN.

L. Devillers, *Über die Darstellung des Quecksilberbenzoats des Codex*. Das nach der Vorschrift des Codex resultierende Prod. bildet einen käsigen, schwer säurefrei zu erhaltenden Nd. Wie Vf. gefunden hat, erhält man ein aus feinen, durchscheinenden Krystallen bestehendes Präparat, welches leicht ausgewaschen werden kann, wenn man in verdünnterer Lsg. und in der Siedehitze arbeitet. Man

löst 10 g HgO k. in 10 g Essigsäure und 100 g W. und verd. die Lsg. auf 1000 cem. Andererseits löst man 14 g Natriumbenzoat in 1000 g W., erhitzt beide Lsgg. zum Sieden, gießt die letztere Lsg. in die erstere, läßt erkalten und wäscht aus. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 639—45. Vincennes.) DÜSTERBEHN.

Marcel Becquet, *Über die Natur der Jodtanninverbindung*. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß eine wirkliche Verb. von Jod und Tannin nicht existiere, und daß in einem Jodtanninpräparat sich das Jod lediglich in maskierter Form befinde. Die Form, in der das Jod in den Jodtanninpräparaten wirkt, ist der HJ; das Tannin ist nur ein vorübergehendes Substrat für das Jod und wirkt lediglich als Sensibilisator, während W. für die B. der Jodtanninpräparate unbedingt erforderlich ist. Es ist daher notwendig, die für die Herst. der Weine und Sirupe bestimmten sog. Jodtanninfluidextrakte sorgfältig auf ihren Jodgehalt und ihre Acidität zu prüfen. — Vf. ist der Ansicht, daß es zweckmäßig sei, die Jodtanninpräparate durch frisch bereitete HJ-Lsgg. von bestimmtem Gehalt zu ersetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 645—49. Havre.) DÜSTERBEHN.

E. Rochereau, *Über den Jodtanninsirup*. Vf. ist der Ansicht, daß das Tannin das Jod nach Art der Phenole fixiere, daß also auf je ein Atom gebundenes Jod ein Mol. HJ freigemacht werde. Um die Ggw. von freiem HJ zu vermeiden, empfiehlt Vf., die Rk. zwischen Jod und Tannin in Ggw. von K_2CO_3 vor sich gehen zu lassen. Hierbei wird die endothermische B. von HJ durch die exothermische B. von KJ ersetzt, die Rk. erleichtert und ein vorheriges Auflösen des Jods in A. unnötig gemacht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 649—50.) DÜSTERB.

Agrikulturchemie.

E. Pantanelli, *Spritzversuche mit Polysulfiden und anderen Desinfektionsmitteln im Jahre 1911*. Aus der ausführlichen Arbeit des Vf., die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referates wiedergeben läßt, ergibt sich kurz folgendes: 1. Die Polysulfide des Ca, Ba, Zn + Na haben gleiche oder höhere Desinfektionswrkg. wie Bordolesser Brühe gegenüber *Exoascus deformans* und andere Pilzkrankheiten des Pflirsichs und der Melone. — 2. Die genannten Polysulfide werden mit Erfolg angewandt gegen die Oidienkrankheit der Rose, der Eiche und Evonymus. — 3. Die Polysulfide, die Mischung aus Ca-Polysulfid u. Bordolesser Brühe, Cu-Acetat (5:1000) und Silberseife (1,04 Ag:10000) haben gute Wrkg. gegen *Peronospora* u. *Oidium* des Weines. — 4. Für die Behandlung im Winter genügt eine 2%ige (auf Schwefel berechnet), für die Behandlung im Frühjahr u. Sommer eine 1%ige Lsg. der Polysulfide. — 5. Die Ba-Verb. u. auch die Zn + Na-Verb. üben einen stimulierenden Einfluß auf das Wachstum aus. — 6. Die Zn + Na-Verb. ist für den allgemeinen Gebrauch zu teuer, die Cu-Verb. ist am billigsten, am wirksamsten ist die Ba-Verb. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 161—90. Rom. Station für Pflanzenpathologie.) GRIMME.

Giulio Masoni, *Versuche über den Einfluß der mit Jauche auf den Boden gebrachten Bakterien auf seine Fruchtbarkeit*. Bericht über vergleichende Vegetationsverss. mit sterilisierter und natureller Jauche auf sterilisiertem u. naturrelem Boden. Den besten Erfolg hatten die Verss., die ohne jegliche Sterilisation angestellt wurden. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 191 bis 213. [Februar.] Pisa. Landw. Chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Giovanni Leoncini und Cosimo Pieri, *Einwirkung von Mangansuperoxyd auf organische Stickstoffsubstanzen, speziell Amide, mit Bezug auf den Gebrauch des Super-*

oxyds als Düngemittel. Die umfassenden Verss. hatten folgendes Ergebnis: 1. Ammoniakverbb. werden durch MnO_2 nicht oxydiert. — 2. In wss. Lsg. oxydieren sich die Amide der Fettsäuren leicht bei Siedetemp. zu HNO_3 , sowohl in neutraler, wie in alkal. oder saurer Lsg. Bei einer Temp. von 30° ist die Oxydation = 0. — 3. Amidosäuren reagieren in wss. Lsg. mit MnO_2 , wedor bei 30° , noch beim Kochen. Dasselbe ist der Fall bei Säureamiden. — 4. Harnsäure u. ihre Derivate, Xanthin und Hypoxanthin werden nicht oxydiert. Es ließen sich nur Spuren von NH_3 nachweisen. — Es ergibt sich also, daß MnO_2 nicht imstande ist, bei gewöhnlicher Temp. den organischen Stickstoff in Salpeterstickstoff zu verwandeln. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 224—44.) GRIMME.

Sommerfeld, *Verwendung von Düngemitteln durch ackerbaureisende Eingeborenenstämme in Deutsch-Ostafrika.* Ein Bericht über Düngergewinnung und Düngerverwertung bei den Eingeborenen. (Der Pflanzler 8. 91—93. Februar.) GRIMME.

A. Eichinger, *Fütterpflanzen und Füttergemische.* Bericht über die hauptsächlichsten Fütterpflanzen Deutsch-Ostafrikas. Vor allen zu empfehlen sind Grünmais, Mtama und Kunde. Nachstehende Tabelle gibt die Rohnährstoffe wieder, die eingeklammerten Zahlen geben die Verdauungsprozente bei Fütterungsverss. mit Wiederkäuern an.

Fütterpflanze	Wasser %	Rohfaser %	Asche %	Protein %	Fett %	N-freie Extraktstoffe %
Mtama	76,3	5,2 (59)	1,1 (—)	1,2 (46)	0,4 (74)	15,2 (74)
Grünmais . . .	77,4	5,8 (65)	1,3 (42)	1,6 (66)	0,5 (68)	14,0 (71)
Kunde	83,4	3,6 (60)	1,9 (23)	3,9 (76)	0,4 (59)	6,8 (81)

Vf. empfiehlt, die Pflanzen untereinander zu bauen. (Der Pflanzler 8. 86—89. Febr. Amani. Biolog.-landwirsch. Institut.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Koenigsberger und M. Mühlberg, *Über die Verwertung von Temperaturmessungen in Bohrlöchern für die praktische Geologie.* Vf. haben an anderer Stelle (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 31) dargetan, daß eine Verkleinerung der geothermischen Tiefenstufe in vielen Fällen auf das Vorhandensein industriell wertvoller Mineralien zurückzuführen ist. Wird bei 200 m oder tieferen Bohrungen die geothermische Tiefenstufe gleich oder größer als 32 m gefunden, so ist sehr unwahrscheinlich, daß man in 500—800 m größerer Tiefe stößt auf 1. Petroleum, 2. wohl stets mit Anhydrit vergesellschaftete Kaliumsalze, 3. Gaskohle, Fettkohle, Braunkohle (Anthrazit und Graphit sind ausgenommen), 4. sulfidische Erze. Das gilt, wenn die Tiefenstufe vergrößernde Wassermassen (Meer, Seen) nicht vorhanden sind. Ist die Tiefenstufe kleiner als 29—30 m, so sind folgende Eventualitäten in Erwägung zu ziehen: a. Gegend nicht eben, Tal mit Gehängen von mehr als 20° durchschnittlicher Neigung und Bergen von mehr als 100 m Höhe über dem Talboden. — b. Vulkanische Ausbrüche und magmatische Intrusionen in posttertiärer oder pliocäner Zeit. — c. Ganz trockene Sande, in Wüsten u. auch Steppen, verwitterter Boden. Trifft a—c nicht zu, so ist das Vorhandensein der nutzbaren Vorkommen 1—4 wahrscheinlich. Bezüglich des Petroleums ist dessen häufige Verknüpfung mit Intrusionen oder vulkanischen Durchbrüchen zu bedenken, so daß

die Verkleinerung der Tiefenstufe sowohl durch l. wie durch b. bewirkt werden kann. Reiner Anthrazit u. Graphit beeinflussen die Bodentemp. nicht. Oxydische Erze sind thermisch bedeutungslos, sie vergrößern die Tiefenstufe eher etwas. Mit zunehmender Tiefenlage der wärmeerzeugenden nutzbaren Stoffe verringert sich der thermometrische Ausschlag, daher sind Lagerstätten unterhalb 2000 m durch solche Messungen kaum wahrzunehmen, kommen aber auch für die Ausbeutung kaum in Frage. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 118—19. März.) ETZOLD.

Rohland, *Die Entstehung der Tone, bezw. die Kaolinisierung.* Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß kleine Organismen, vielleicht Bakterien, einst bei der Entstehung der Tone, bezw. bei der Koalinisierung mitgeholfen, wenn nicht diese voranlaßt haben. Dafür spricht der den Tonen u. Kaolinen anhaftende, von nicht organisierter Materie stammende Geruch. Die den Geruch und Geschmack bewirkende Materie ist zwar mit der Wage nicht faßbar, übt aber intensive physiologische Wrkgg. aus. Der Geruch weist verschiedene Nuancen auf bei verschiedenen Tonen und kann auf andere Substanzen (Eisensaccharat, Ammoniak) übertragen werden (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 325; C. 1909. I. 1614). Außer dem Geruch haben freilich die kleinen Organismen nichts zurückgelassen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 119. März.) ETZOLD.

Sir William Ramsay, *Bericht über die Mineralbadewässer.* Die vorliegende Arbeit gibt außer allgemeineren Ausführungen über Radioaktivität und über die therapeutische Wrkg. emanationshaltiger Badewässer die Resultate einer Unters. dreier englischer Quellen (King's Well, Cross Spring, Hetling Spring) wieder. Die D. des W. der King's-Quelle ist 1,0166; ihr osmotischer Druck ist äquivalent mit dem einer Salzlsg., die pro Liter 1,09 mg NaCl enthält. Das in 24 Stdn. entwickelte Gasvol. beträgt 4927 l (Cross Spring: 218 l, Hetling Spring: 218 l). Das Gas aus der King's-Quelle enthält auf 10000 Tle. 360 Tle. CO₂, 9640 Tle. Stickstoff etc., dagegen keinen Sauerstoff, keinen Wasserstoff und kein Sumpfgas. Der „Stickstoff“ enthält 73,63 Tle. Argon, 23,34 Tle. Neon, 2,97 Tle. Helium. Im W. sind in 1000 Tln. 18,5 Vol.-Tle. Gas gel., das aus 6,9 Tln. CO₂ und 11,6 Tln. Stickstoff besteht. Der Emanationsgehalt des W. der King's Well beträgt 1,73 mg auf 1 Million Liter (entsprechend 0,1387 mg gel. Radium); das Quellwasser von Cross Bath enthält auf 1 Million Liter 1,19 mg Radiumemanation, das von Hetling Bath 1,70 mg. In 1 Million Liter Gas von der King's Quelle finden sich 33,65 mg Emanation. (Chem. News 105. 133—35. 22/3.) BUGGE.

Analytische Chemie.

I. Lutz, *Über den Nachweis und die Charakterisierung des Kohlebakteriums in den Trinkwässern.* Das Kohlebakterium kann nach Art der EBERTSchen Mikroben durch die Methode der Phenolbouillon isoliert werden. Zu seiner Diagnose muß man ihm seine sporenbildenden und virulenten Eigenschaften durch eine Überimpfung der endgültigen Peptonbouillonkulturen auf Mäuse wiedergeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 572—74.) DÜSTERBEHN.

Howard W. Brubaker, *Über eine Abänderung der modifizierten Winklermethode zur Bestimmung von Sulfaten in Wasser.* Die Abänderung des Verf. besteht darin, die Acidität durch Zusatz von Natriumacetat von Salzsäure auf Essigsäure zu übertragen. Man mißt 150 cem ab, fügt 10 Tropfen konz. HCl zu, gibt 0,1 bis 0,2 g reines Bariumchromat zu, erhitzt rasch bis zum Kochen, kühlt schnell, fügt

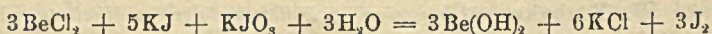
zur gekühlten Lsg. 5 g Natriumacetat, filtriert, bringt 100 ccm des klaren Filtrates in einen Colorimeterzylinder und macht mit NaOH alkalisch. Die Vergleichslsg. soll etwas stärker sein als diese Lsg. und soll nach Zusatz von NaOH bis zur alkal. Reaktion auf 100 ccm verd. werden. Eine blinde Best. mit destilliertem W. ist nötig wegen der Korrektion, welche infolge der Löslichkeit des Bariumchromats anzubringen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 284—85. März.) BLOCH.

A. Petrow, *Eine Abänderung der qualitativen Analyse eines komplizierten Gemisches nach der Kochmethode mit Soda*. Vorgeschlagene Abänderung betrifft die vorherige Abtrennung der SS., die bekanntlich die Bestimmung der Metalle erschweren. Die zu untersuchende Mischung wird mit überschüssiger Sodalsg. gekocht, am besten durch Einleiten vom Dampf, wodurch eine gute Mischung erzielt wird, u. kein Stoßen antritt. Die Sodalsg. wird abfiltriert, mit HNO₃ angesäuert, mit NH₃ übersättigt und der ausgeschiedene Nd. zum ersten Nd. hinzugefügt. Alle SS. (außer H₂SiO₃) sind in Lsg., und die Metalle (einschließlich H₂SiO₃) im Nd. Der übrige Gang der Analyse ist bekannt. Die Methode hat bedeutende Vorzüge gegenüber den sonst gebräuchlichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1258—61. 16/11. 1911. Kasan. Analyt. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Alida Huizinga, *Die Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff in Drainage- und Regenwasser nach der Methode von Schlösing*. (Kurzes Ref. nach Chemisch Weekblad s. S. 162.) Die Best. von N im Drainage- oder Regenwasser geschieht unter Berücksichtigung der ausgeführten Unterss. wie folgt. 5 l Regenwasser, bezw. 1 l Drainagewasser, werden aufgeköcht, mit KOH alkal. gemacht und auf ca. 100 ccm eingedampft. Man setzt 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄ zu, kocht weiter, filtriert warm, fügt nochmals 4 ccm KMnO₄ und 2 ccm H₂SO₄ (1:3) zu, kocht, macht alkal., kocht wieder auf, filtriert heiß, engt auf dem Wasserbad auf 20 ccm ein, fügt 2 ccm konz. Essigsäure hinzu und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit HCl in den SCHLÖSING'schen App. gespült. Das Volumen des alsdann (ohne Vorbehandlung mit NaOH) aufgefangenen Gases wird mit dem aus der Vergleichslsg. erhaltenen Gasvolumen verglichen und aus dem Ergebnis die Menge Nitrat-N + Nitrit-N berechnet. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 273—92. Februar.) HENLE.

Chemiker-Kommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, *Zur Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen*. Briefliche Mitteilung. In der von MOLDENHAUER (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 754; C. 1911. II. 1883) wiedergegebenen Stelle aus der Abhandlung von SIMMERBACH (Chem.-Ztg. 34. 1233; C. 1911. I. 270) bezieht sich die dort erwähnte zulässige Fehlergrenze von 0,5% nicht etwa auf eine in der Analyse zu gestattende Differenz, sondern auf einen Wert, der festgesetzt worden ist, lediglich um zu entscheiden, ob eine Schiedsanalyse notwendig wird, also nicht um eine analytische, sondern um eine kaufmännisch festgesetzte Differenz. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 368. 15/3.) JUNG.

B. Bleyer und **A. Moormann**, *Die maßanalytische Bestimmung des Berylliums*. A. *Jodometrische Best.* Normale Be-Salze reagieren in Lsg. infolge Hydrolyse stets sauer. Versetzt man eine Lsg. mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat, so wird nach folgender Gleichung:



Jod abgeschieden. Das Jod kann titrimetrisch bestimmt werden. Verwendet wurde bei der folgenden Methode der in R. WEINLANDS „Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse“ beschriebene Braunsteinbestimmungsapp. mit der Abänderung, daß

der Destillationskolben einen Ansatz erhitzt, durch den gewaschener H eingeleitet werden kann, um den ganzen Joddampf in die Vorlage zu spülen. Zu 25 cem einer ungefähr $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. des normalen Be-Salzes fügt man im Destillationskolben 10 bis 20 cem einer Lsg. von Kaliumjodat (30 g im Liter) und 1 g Kaliumjodid. Hierauf leitet man H durch den App., erhitzt etwa 20 Min., bis die Fl. fast farblos ist, u. fängt das freigemachte Jod in einer Lsg. von 3 g KJ in W. auf und titriert das Jod in der Vorlage und im Destillationskolben. — B. *Acidimetrische Best.* Die durch Hydrolyse entstandene S. kann glatt acidimetrisch bestimmt werden. BeSO_4 muß erst in BeCl_2 übergeführt werden. Die Methode ist nur anwendbar, wenn reine Salze vorliegen. Enthalten aber Be-Lsgg. überschüssige S., so wird die Lsg. mit CO_2 -freier konz. NaOH tropfenweise versetzt, bis das zuerst ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eben wieder als Beryllat in Lsg. gegangen ist, die alkal. Lsg. wird auf ein bestimmtes Vol. gebracht und ein aliquoter Teil mit Phenolphthalein, ein anderer mit Methylorange als Indicator mit S. titriert. Die Differenz beider Titrationen gibt die dem Berylliumhydroxyd entsprechende Säuremenge an. Diese Methode ist natürlich auch anwendbar, wenn von vornherein eine alkal. Lsg. vorliegt. Bei der Best. darf die Lsg. nicht mehr als 0,1% BeO enthalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 360—67. 15/3. Lab. f. angew. Chem. Univ. München.) JUNG.

B. Guérithault, *Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen in den Pflanzen.* Das bei den Unterss. zu verwendende destillierte W. muß aus gläsernen Gefäßen rektifiziert worden sein. Die notwendigen Reagenzien, wie HCl, HNO_3 und NH_3 , müssen absolut rein sein. Man befreit die zu untersuchende Substanz durch Waschen mit reinem, destilliertem W. von anhängenden Mineralstoffen, eventuell unter Zuhilfenahme von Abbürsten. Die alsdann bei 100° getrocknete und gewogene Substanz wird in einem durch Holzkohle geheizten Muffelofen in einem Porzellantiegel unterhalb Dunkelrotglut verascht. Man behandelt 10 g der Asche in üblicher Weise mit verd. HCl, um die SiO_2 unl. zu machen, behandelt den Rückstand mit h., HCl-haltigem W., filtriert, wäscht nach und verascht das Filter samt Inhalt nochmals bei lebhafter Rotglut. Man laugt die Asche wie oben aus und wiederholt das Veraschen des sich ergebenden Rückstandes und das Auslaugen der Asche noch einmal. Die erhaltenen Filtrate dampft man auf 150 cem ein, stumpft die S. durch NH_3 teilweise ab und fällt das Cu durch H_2S aus. Man filtriert den CuS-Nd. nach 24 Stdn. ab, wäscht ihn durch angesäuertes, mit H_2S gesättigtes W. aus, verascht ihn, löst das CuO in 4%ig. HNO_3 auf, filtriert die Lsg., dampft sie zur Trockne, nimmt den Rückstand in 4%ig. HNO_3 wieder auf und bestimmt in der Lsg. das Cu auf elektrolytischem Wege. Beträgt das Gewicht des Cu etwa 1 mg, so kontrolliert man die Kupfermenge durch eine colorimetrische Best. — Zum eventuellen Nachweis von unwägbaren Cu-Mengen spült man nach beendiger Elektrolyse die Platinschale mit 2 cem verd. HNO_3 aus und prüft diese Fl. durch 2 Tropfen Ferrocyaniumlsg. auf die Ggw. von Cu.

Gefunden wurden nach obiger Methode in Erbsen, Bohnen, Mais, Roggen, Weizen, Hafer, Gerste, Linsen, Radieschensamen, Kressesamen, Euzianwurzel, Absynthspitzen, Wacholderzweigen und -blättern und Verbenaholz zwischen 0,0171 und 0,0046‰ Cu, bezogen auf Trockensubstanz. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 633—39. Inst. PASTEUR. Lab. von G. BERTRAND.) DÜSTERBEHN.

Paul Slavik, *Einfache Methode zur Vanadinbestimmung im Ferrovanadin.* Die die Best. des Vanadins in Gegenwart von Eisen gestattende Methode beruht auf der Überführung des Vanadins in Vanadintetroxyd, welches durch Permanganat nach: $5\text{V}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ zum Pentoxyd aufoxydiert wird; der Vanadintiter der Kaliumpermanganatlsg. läßt

sich durch Multiplikation des Eisentiters mit 0,916 ermitteln. — Man löst 0,5 g der Legierung in 15–20 ccm HNO_3 (D. 1,20), dampft zur Trockene, röstet kurze Zeit, nimmt mit wenig konz. HCl auf, dampft wieder ein und wiederholt dies 2–3-mal; dann nimmt man nochmals in HCl auf, raucht mit 30 ccm H_2SO_4 (1 : 2) ab, bis die HCl vollständig vertrieben ist, nimmt den Rückstand nach dem Erkalten mit W. auf, erwärmt bis zur klaren Lsg., verd. nach Zusatz von 30 ccm Phosphorsäure (D. 1,30) auf 500–700 ccm, kocht auf und titriert die h. Lsg. mit KMnO_4 bis zur bleibenden Rotfärbung. — Auch ein höherer Chromgehalt (2,5–10%) verursacht nur unbedeutende, praktisch nicht in Betracht kommende Differenzen. (Chem.-Ztg. 36. 171. 13/2. Bismarckhütte.)
HÖHN.

O. Bailly, *Die Aminosäuren bei den Pflanzen. Anwendung der Formoltitrationsmethode zu ihrer Bestimmung.* Um die SÖRENSENsche Formolmethode zur Best. der in den Pflanzenauszügen enthaltenen Aminosäuren anwenden zu können, bedarf es einer vorherigen Entfärbung und Neutralisation derselben, sowie einer vorherigen Entfernung der Phosphate durch BaCl_2 in Ggw. von Kalilauge. Die Entfärbung erreicht man durch eine synthetische B. von silicowolframsaurem Chinin in der Fl. und einer darauffolgenden, kurzen Behandlung mit Tierkohle. Die Neutralisation wird in Ggw. von Nitrophenol als Indicator bewirkt. Da durch die Formolmethode auch das vorhandene NH_3 mitbestimmt wird, muß nebenher eine NH_3 -Best. ausgeführt werden.

Zur Ausführung der Best. der Aminosäuren versetzt man 100 ccm des Pflanzenauszeuges mit 10 ccm n. HCl , 10 ccm 10%ig. Silicowolframsäure u. 10 ccm 3,10%ig. Chininchlorhydratlsg., schüttelt kräftig, zentrifugiert, läßt einige Augenblicke stehen und filtriert. Das Filtrat schüttelt man 2–3 Min. mit etwas Tierkohle u. filtriert wiederum. 78 ccm des Filtrats versetzt man mit 1 g BaCl_2 , macht in Ggw. von Phenolphthalein mit Kalilauge alkal., füllt mit W. auf 100 ccm auf und filtriert. 25 ccm dieses Filtrats, welche 15 ccm des ursprünglichen Pflanzenauszeuges entsprechen, säuert man mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl an, gibt einen Tropfen einer gesättigten Lsg. von p-Nitrophenol hinzu und neutralisiert genau mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH . Hierauf setzt man 15 ccm neutraler, 40%ig. Formollsg. hinzu und titriert in Ggw. von Phenolphthalein die Aminosäuren mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH . Die hierbei verbrauchen ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH werden mit N bezeichnet. Weitere 50 ccm des obigen Filtrats unterwirft man in Ggw. von Magnesia der Dest. in einem AUBINSCHEN App. und titriert im Destillat das NH_3 in üblicher Weise. Die hierbei verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl werden mit n bezeichnet. Der in 100 ccm Pflanzenauszug enthaltene Aminosäure-N ergibt sich aus der Formel:
$$\frac{(2N-n)0,014}{3}$$

Die Resultate sind bis auf 3%, beim Tyrosin u. Histidin bis auf 10% genau. — Da der Faktor 0,014 nur eine Aminogruppe vorsieht, so werden in manchen Fällen die Resultate zu niedrig ausfallen; so bleibt beim Lysin die eine Aminogruppe, beim Arginin der ganze Guanidinrest unberücksichtigt. — Gefunden wurde: in den Blättern der weißen Rübe 0,507, in den Tabakblüten 0,272, in den Kohlblättern 0,886, in den Luzernen 0,350, in den Blättern der Mohrrübe 0,280, in den Blättern der Birke 0,144, in den Blättern des Löwenzahns 0,300, in den jungen Tabakblättern 0,420 g Aminosäure-N, bezogen auf 100 g Trockensubstanz. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 702–11. Inst. Pasteur. Lab. v. G. BERTRAND.) DÜSTERB.

H. Björn-Andersen, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz in Kartoffeln und über die Anwendbarkeit der gewöhnlichen Trockensubstanztabellen.* In 15 verschiedenen Kartoffelsorten wurde nach genau beschriebenen Verf. Trockensubstanz und spez. Gewicht bestimmt. Auf Grund einer Formel, welche die Beziehung

zwischen diesen Werten ausdrückt, hat der Vf. eine Tabelle aufgestellt und seine Tabelle mit älteren Tabellen verglichen. Die Tabellen sind anwendbar, um Kartoffeln unterscheiden zu können, deren Trockensubstanzgehalt nur zwischen ziemlich engen Grenzen variieren kann. Um aber ein sicheres Resultat zu erhalten, ist man auf direkte Trockensubstanzbest. angewiesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 341—59. 15/3. Chem. Lab. d. polytechn. Lehranst. Kopenhagen.) JUNG.

Albert Frouin, *Verwendung von Saponin zur Homogenisierung der für die Analyse bestimmten Milchproben.* (Kurzes Ref. nach Ann. Chim. analyt. appl. s. S. 445.) Nachzutragen ist folgendes. Die zuzusetzende Saponinmenge wird hier zu 0,05—0,10 g angegeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 697—98.) DÜSTERBEHN.

L. von Kreybig, *Praktische Farbenprüfung.* Bei der praktischen Prüfung sind hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der Farben festzustellen. Die Prüfung hat sich zu erstrecken auf Brillanz oder Feuer des Tones, Nuance, Deckkraft, Färbekraft, Mischungsfähigkeit, Feinheit, Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit. Die Ausführung der einzelnen Proben wird kurz beschrieben. (Farbenzeitung 17. 1153—54. 2/3.) HÖHN.

Utz, *Zum Nachweise von Kohlenwasserstoffen in Terpentinöl.* Nach MENNECHET (Bull. Commerc. 1911. Nr. 9) bringt man in ein Reagensglas 4—5 cem des zu untersuchenden Terpentinöles, setzt etwas Fuchsin und 2 Tropfen HNO_3 zu, verschließt und schüttelt um; nach 5 Min. soll bei Abwesenheit von KW-stoffen die Fl. lebhaft rot, bei Ggw. von nur 5% der Verunreinigung oder Verfälschung rötlichbraun, bei Ggw. von mehr als 25% leicht braunschwärzlich oder gar nicht gefärbt sein. Es wird empfohlen, das Terpentinöl vor der Rk. durch trockenes K_2CO_3 zu entwässern. — Vf. erhielt bei Nachprüfung dieser Angaben folgende Resultate: Terpentinöl für sich allein, ebenso Benzin und andere Ersatzmittel des Terpentinöles (KW-stoffe) für sich allein geben ganz charakteristische Färbungen, die eine Entscheidung gestatten, ob Terpentinöl oder Ersatzmittel desselben vorliegen. Handelt es sich jedoch um Gemische von Terpentinöl mit Benzin oder ähnlichen Mitteln, so kann man mit Hilfe obiger Rk. die Anwesenheit derselben nur annähernd erkennen, wenn der Zusatz der Ersatzmittel mindestens 30% beträgt. Außerdem sind die Farbenunterschiede nicht so genau und einwandfrei, daß man einen berechtigten Verdacht einer Fälschung mit KW-stoffen aussprechen könnte. Die MENNECHETSche Rk. eignet sich demnach zwar nicht für den einwandfreien Nachweis einer Verfälschung des Terpentinöles, kann aber, namentlich in der Technik, als Vorprobe gute Dienste leisten. (Farbenzeitung 17. 1208—9. 9/3. München. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Unters.-Station.) HÖHN.

Max Becke, *Über zwei analytische Behelfe zur Kontrolle der Wollbearbeitung.* Die beim Kochen von Wolle mit W. oder verd. SS. sich bildenden löslichen Zersetzungsprodd. lassen sich unter anderem durch die Violettfärbung mit Natronlauge und Kupfersulfat als Körper eiweißartiger Natur erkennen (vgl. GELMO, SUIDA, Monatshefte f. Chemie 26. 855; 27. 225; C. 1905. II. 719; 1906. I. 1680). Ferner färbt sich Wolle, wenn sie vorher der Einw. von Alkalien ausgesetzt wurde, beim Kochen in einer mit Essigsäure angesäuerten sehr verd. Lsg. von Zinnsalz oder auch Bleiacetat braun, und zwar umso intensiver, je stärker die Alkaliwrkg. war. — Vf. hat gefunden, daß sowohl die *Biuretreaktion* als auch die Zinnsalzreaktion als brauchbare analytische Behelfe in der Technologie der Wollfaser dienen können. Die Biuretrk. liefert bei einer im Original genau angegebenen Ausführungsweise als colorimetrische Vergleichsanalyse Zahlenwerte, deren Ge-

naugigkeit für die in Betracht kommenden Unters. befriedigt. Sie ermöglicht sowohl die Kontrolle von Wasch-, Walk-, Färbe- und Appreturoperationen, als die vergleichsweise Unters. von Drogen in ihrer besonderen Wirkung auf die Wollfaser; ferner kann sie zum vergleichenden Studium verschiedener Färbeverf. und anderer Behandlungsarten von Wolle dienen.

Die *Zinnsalzreaktion* auf der Faser bildet eine nützliche Ergänzung der Biuretreaktion, indem sie durch den Grad der Braunfärbung (die Färbung mit Bleiacetat ist matter und stuft sich weniger gut ab) die Stärke einer vorhergegangenen alkal. Einw. erkennen läßt. Die Biuretreaktion gibt nämlich nur Aufschluß über die Menge von Wollsubstanz, die in Lsg. gegangen ist, sie sagt aber nichts darüber aus, ob die behandelte Wolle selbst dabei geschädigt wurde oder nicht; dagegen läßt die Zinnsalzk. erkennen, ob — und im Vergleich zu bekannten Wirkungen — in welchem Grad neben der Ablösung von Wollsubstanz noch eine Abspaltung von Schwefel aus den die Wolle bildenden Eiweißkörpern erfolgt ist, d. h. ob und in welchem Grad eine Zerstörung von Wollsubstanz an der behandelten Wolle selbst eingetreten ist. (Färber-Ztg. 23. 45—48. 1/2. 66—71. 15/2. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Eugen Schmidt, *Beitrag zur Appreturanalyse*. Von den gebräuchlichen Appreturmitteln: Glucose (Sirup), Gummi (arabisches Gummi etc.), Dextrin, Leim, bezw. Gelatine, Norgine, Tragant, Isländisches Moos, Leinsamen, Carrageenmoos, Eiweiß und Stärkearten (nicht löslichen), wird zunächst eine Reihe von allgemeinen und charakteristischen Rkk., dann besonders das Verhalten gegen NESSLERS Reagens und Ammoniummolybdat beschrieben. — Zur Unters. von Appreturmitteln bringt man die Substanz durch organische oder anorganische Mittel in Lsg.; Fette, Harze und anorganische Bestandteile bestimmt man in besonderen Proben, Stärke und Dextrin mit Jodlsg., Glucose mit FEHLINGScher Lsg. Scheidet die wss. Lsg. der von Fett befreiten Substanz mit etwas verd. HNO_3 einen gelatinösen Nd. ab, so ist *Norgine* vorhanden. Man erwärmt schwach und filtriert; gibt das abgekühlte Filtrat mit neutraler Ammoniummolybdatlsg. sofort oder nach einiger Zeit einen flockigen, weißen Nd., so ist *Leim* vorhanden. Ein in dem mit NH_3 neutralisierten Filtrat mit A. entsprechender Nd. kann Stärke, Dextrin, Gummiarten u. Pflanzenschleime enthalten. Für *Tragant* ist die bei längerem Kochen der konz., wss. Substanzlsg. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auftretende Gelbfärbung charakteristisch. (Chem.-Ztg. 36. 313—15. 21/3. Lodz.) HÖHN.

Technische Chemie.

F. Guth und J. Feigl, *Über den Nachweis und die Wirkung von Fermenten im Abwasser*. In rohen und vorgefalteten Abwässern sind Enzyme vorhanden, und zwar in erster Linie solche, die den Abbau hochmolekularer ungel., bezw. pseudogel. Stoffe in gel. vollziehen. Die Enzyme gelangen zum Teil mit tierischen und pflanzlichen Abfallstoffen in das Abwasser, zum Teil werden sie von den Mikroorganismen fortdauernd neu gebildet. Diastase, Trypsin, Pepsin, Lipase, sowie die Disaccharidenzyme sind in häuslichen Abwässern fast stets, offenbar in direkter Proportionalität zur Konzentration, nachweisbar; Diastase überwiegt in allen Fällen ganz erheblich.

Für die Praxis haben die Verss. ergeben, daß eine Steigerung der Abbauvorgänge nur dann eintritt, wenn außer ständiger Zufuhr neuer Kräfte (Bakterien oder Enzyme) gleichzeitig die Entfernung der gebildeten Stoffwechselprodd. statthat. Während die spezifischen Enzymkräfte durch Anhäufung faulfähiger MM. zunächst an-

gereichert werden, bedingt längeres Verweilen faulenden Abwassers in geschlossenen Behältern eine starke Verminderung. Sonach gibt es ein naturgemäß individuell verschiedenes Optimum für die Durchflußzeit im Betriebe von Faulbecken. — Nitratzusatz bewirkt vorwiegend bei N-haltigen Stoffen Oxydation der Fäulnisprodd. und fördert dadurch den fermentativen Abbau. Desinfektion mit Chlorkalk in Mengen, wie sie in der Praxis üblich sind, vermag die einem Abwasser inwohnenden enzymatischen Kräfte nicht zu vernichten, wenn auch eine wesentliche Schädigung zu bemerken ist. — In gut gereinigten Abwässern von Oxydationskörpern sind Enzyme nur in Spuren nachzuweisen; angereichert finden sie sich dagegen in der die Brocken umgebenden Schleimschicht. Hier konnte auch die Ggw. von Oxydasen und Peroxydasen wahrscheinlich gemacht werden. (Gesundheitsingen. 35. 21—29. 13/1. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

F. Guth und P. Keim, *Die Bedeutung der Nitrate für die Behandlung von Abwasser und Schlamm.* (Vgl. auch WELDERT, Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1911. Heft 13. 98; C. 1911. II. 179.) Die Nitrate entfalten als Zusätze zu rohen Abwässern offenbar die gleichen oxydierenden Wrkgg. wie als Endprodd. der Mineralisierung N-haltiger Substanzen im biologischen Körper. Es ist wahrscheinlich, daß die vorgeschlagene Behandlung von Abwässern mit KNO_3 die biologische Reinigung häuslicher Abflüsse innerhalb gewisser Grenzen zu ersetzen gestattet. Der Verlauf einzelner Rkk. beim Umsatz der Abwasserbestandteile unter dem Einflusse der Nitrate ist bisher nicht festgestellt, bewiesen ist aber, daß die letzteren ohne die Ggw. von Bakterien unwirksam bleiben. (Gesundheitsingen. 35. 57—62. 27/1. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Goslich jr., *Die Entwicklung der Zementindustrie.* Nachtrag zu dem nach Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1745; C. 1911. II. 1278 erwähnten Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 574—75. 22/3. [20/2.]) BLOCH.

Wilhelm Déri, *Das Dextrin als Appreturmittel.* Kurze Beschreibung der Herst. von verschiedenen Dextrinappreturleg. aus Stärke. (Färber-Ztg. 23. 61 bis 62. 15/2.) HÖHN.

C. Piest, *Über Baumwollwachs.* Vf. hat rohe u. vorbereitete Nitrierbaumwolle und die Menge und Art des daraus mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Baumwollwachses untersucht. — Je eine Probe rohe amerikanische Baumwolle (Linters) wurde im Soxhletapp. mit Bzl., PAe., Ä. und absol. A. extrahiert und die Lsgg. zur Trockne verdampft. Die Menge des Extraktes betrug bei Ä. 0,74%, Bzl. 0,87%, PAe. 0,50%, A. 1,27, bezw. 1,20%. Der Alkoholextrakt hatte VZ. 159, JZ. 22,1. — Auch bei normal vorbereiteter Nitrierbaumwolle ist durchweg die Menge des Alkoholextraktes größer als die der in Ä. und Tetrachlorkohlenstoff l. Bestandteile. Der Aschengehalt der vorbereiteten Baumwolle ist bedeutend geringer als der der rohen Baumwolle. Die Kupferzahl steigt in demselben Verhältnis mit dem Holzgummigehalt. Während rohe Baumwolle nicht in Mischsäure untertaucht, geschieht dies bei vorbereiteter Baumwolle schon in kurzer Zeit. Das in normal vorbereiteter Baumwolle enthaltene Wachs ist etwa zur Hälfte in absol. A. u. etwa zu je $\frac{1}{4}$ in Ä. u. CCl_4 l. Der Ätherextrakt hatte F. 55—60°, VZ. 163,2, JZ. 3,80; in diesen Daten kommt das Baumwollwachs also dem Japanwachs nahe. — Das Baumwollwachs scheint Reduktionsvermögen zu besitzen und die Viscosität der Celluloseleg. in Kupferoxydammoniaklg. zu erniedrigen. — Die Cellulose der Baumwolle erleidet durch 24-stdg. Behandlung mit k. 5% ig. NaOH keine weitergehende Veränderung. Normal vorbereitete Baumwolle ist ll. in Kupferoxydammo-

niak; die Viscosität der Lsg. deutet darauf hin, daß die Cellulose durch die Vorbehandlung der Baumwolle keine Veränderung erlitten hat. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 396—99. 1/3. 1912. [27/12. 1911.] Hanau, Pulverfabrik.) HÖHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 246337 vom 10/11. 1910. [29/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Färben mit substituierten, keine Sulfogruppe enthaltenden Coeramidoninen. Die substituierten Coeramidonine, die keine Sulfogruppe enthalten, sind wertvolle, sowohl für Wolle, wie für Baumwolle geeignete Küpenfarbstoffe. In der Patentschrift sind als Beispiele angeführt: *14-Chlorcoeramidonin* (erhalten z. B. durch Behandeln von 4-Chlorphenyl- α -aminoanthrachinon mit Kondensationsmitteln), ein braungelbes, in Eg. leicht mit braungelber Farbe l. Pulver, die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot; das *12,14-Dichlorcoeramidonin* aus 2,4-Dichlorphenyl- α -aminoanthrachinon (braungelbes, in Eg. etwas schwerer als das Monochlorderivat l. Pulver) und das *Benzocoeramidonin* aus α -Naphthyl- α -aminoanthrachinon (gelbes Pulver, in konz. Schwefelsäure grün, in Eg. mit rotgelber Farbe l.). — Ferner *Di-14,14'-coeramidonylketon*, erhalten z. B. durch Kondensation von Di- α,α -anthrachinonyl-p,p-diaminobenzophenon (braungelbes, in konz. Schwefelsäure rotbraun, in Eg. braungelb l. Pulver). — *14,14'-Bi-12,12'-methylcoeramidonyl* aus Di- α,α -anthrachinonyl-o-tolidin (braunrotes, in konz. Schwefelsäure grün, in Eg. rotbraun l. Pulver).

Kl. 8m. Nr. 246424 vom 13/1. 1911. [3/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177952 vom 31/10. 1905; C. 1907. I. 430.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen mittels der Indanthrenklasse. Das Verf. des Hauptpat. ist auch zum Färben von Garnen geeignet. Man erhält hierbei selbst bei außergewöhnlich stark gedrehten, mercerisierten Perlarnen sehr gleichmäßige u. gut durchgefärbte Nuancen, wodurch das Verf. für die Garnfärberei von großer technischer Bedeutung ist; speziell ist es für solche Farbstoffe wertvoll, welche besonders leicht aufziehen und deshalb nach den gewöhnlichen Verf. gefärbt nur die Oberfläche der Faser anfärben, wodurch dann ein ungleiches Aussehen der Ware hervorgerufen wird.

Kl. 8n. Nr. 246252 vom 17/4. 1910. [27/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231543 vom 15/10. 1909.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Erzeugung von weißen oder bunten Ätzeffekten auf Küpenfarbstoffen mittels Formaldehydsulfoxylate, bezw. Formaldehydhydrosulfite, Hydrosulfite oder anderer Reduktionsmittel. Im weiteren Verlauf der in den Patenten 235879 und 240513 niedergelegten Erfindung wurde gefunden, daß den Ätzfarben an Stelle der Sulfosäuren organischer, einen Alkarylrest enthaltender Ammoniumverb. auch solche Derivate von Alkarylverb. von der allgemeinen Formel $\text{R}_1 > \text{CH}-\text{Hl}$ (wobei Hl = Halogen, R = Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aryl, R₁ = Aryl oder Alkaryl bedeutet) zugesetzt werden können, die eine oder mehrere saure Gruppen in freier oder verkappter Form enthalten, wie beispielsweise die Reste $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{OH}$, bezw. solche Reste, welche bei der Ausführung des Ätzverf. in derartige saure Gruppen übergehen, wie z. B. $-\text{SO}_2\text{Cl}$, $-\text{COCl}$, $-\text{O-Acyl}$. Man erhält auch auf diese Weise unmittel-

bar luftbeständige, weiße oder, bei Zusatz zum Aufdruck geeigneter Farbstoffen, bunte Ätzeffekte.

Kl. 8n. Nr. 246519 vom 12/6. 1910. [3/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231543 vom 15/10. 1909; frühere Zus.-Patt. 235879, 235880, 240513 und 246252; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von weißen oder bunten Ätzeffekten auf Küpenfarbstoffen mittels Formaldehydsulfoxylate, Formaldehydhydrosulfite, Hydrosulfite oder anderer Reduktionsmittel.* Auch beim Ätzen von Schwefelfarbstoffen entstehen, und zwar je nach der Natur des angewandten Schwefelfarbstoffs und der Art der zugesetzten Ammonium- usw. Verb., weiße oder gefärbte Effekte.

Kl. 10b. Nr. 246289 vom 8/12. 1907. [25/4. 1912].

Gewerkschaft Eduard, Langen, Bez. Darmstadt, *Brikettierungsverfahren mittels eingedickter Ablauge der Sulfitzellulosedarstellung.* Es wird dem Gemisch aus Ablauge und Brikettiergut eine S. oder eine andere Verb. saurer Eigenschaft zugesetzt und das Gemisch bis zum Gelatinieren der Ablauge erwärmt, worauf die M. in beliebiger Weise geformt und bei einer 200° nicht übersteigenden Temp. getrocknet wird.

Kl. 12a. Nr. 246376 vom 4/6. 1911. [30/4. 1912].

Aktien-Gesellschaft der I. Österr. Ceresinfabrik H. Ujhely & Co. Nachfolger, Stockerau b. Wien, *Verfahren zur Wiedergewinnung und Belegung von Entfärbungsmitteln durch Trocknen in einer von Heißluft durchströmten Trommel und danach erfolgendem Glühen in einer Retorte.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß sowohl die aus der Trockentrommel ausströmende Heißluft als auch die aus der Retorte austretenden Dämpfe samt den in beiden Fällen mitgerissenen staubförmigen Teilen des Entfärbungsmittels durch Staubfilter hindurchgeleitet und das daselbst abgeschiedene Entfärbungsmittel in den Weg von der Trockentrommel zur Retorte geführt wird, wobei dasselbe mit der aus ersterer abgehenden getrockneten M. in geregelten Mengen der Retorte zugeführt wird, um nach dem Glühen unter Wasserverschluß in einen Sammelbehälter zu gelangen.

Kl. 12i. Nr. 246554 vom 14/12. 1910. [2/5. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen des Molybdäns.* Es wurde gefunden, daß sich Stickstoffverb. des Molybdäns auch ohne Anwendung fester Reduktionsmittel, und zwar besonders leicht in der Weise darstellen lassen, daß man die Sauerstoffverb. des Molybdäns in Ggw. reduzierender Gase mit Stickstoff, zweckmäßig unter Druck, behandelt. Als Sauerstoffverb. des Molybdäns kann man dessen Oxyd, Hydroxyde oder Gemische von Oxyden mit metallischem Molybdän, wie solche z. B. bei unvollständiger Reduktion höherer Oxyde erhalten werden, ferner andere sauerstoffhaltige Verb. wie Molybdate usw., verwenden. Die erhaltenen Molybdänstickstoffverb. können verschiedenartige technische Verwendungen finden. Es wird beispielsweise erwähnt, daß sich dieselben durch Erhitzen (z. B. im Vakuum) in metallisches *Molybdän* überführen lassen, so daß man auf diese Weise letzteres leicht in reinem Zustand aus seinen Verb. herstellen kann. Ferner läßt sich das Nitrid zur Herst. von anderen technisch wertvollen Stickstoffverb. verwenden. So liefert es z. B. mit Wasserstoff oder Wasserdampf *Ammoniak*; das in letzterem Falle entstehende Oxyd kann von neuem nach dem vorliegenden Verf. in Nitrid umgewandelt werden.

Kl. 12i. Nr. 246240 vom 15/8. 1909. [27/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237561 vom 24/7. 1909; früheres Zus.-Pat. 240474; C. 1911. II. 1752.)

Hermann Rabe, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure in Bleikammern*. Die Einführung von zerstäubter Fl. (zweckmäßig gekühlter Schwefelsäure von geringer Stärke als Kammersäure) findet in einer bestimmten Bewegungsrichtung der Reaktionsgase bei stehenden zylindrischen Kammern zwecks Hervorbringung, bezw. Verstärkung der tangentialen Gasbewegung Anwendung.

Kl. 12k. Nr. 246077 vom 26/7. 1910. [24/4. 1912].

Giovanni Tofani, St. Marcel, Italien, *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung von Kalkstickstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man das mehr oder weniger fein gepulverte *Carbid* frei im Schachtöfen niederfallen läßt, dabei mit elektrischen Flammenbögen oder elektrisch erhitzten Widerstandsstäben erhitzt und gleichzeitig Stickstoff unter Druck im Gegenstrom zuführt.

Kl. 12k. Nr. 246377 vom 22/10. 1910. [27/4. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff*. Das zur Eisengruppe gehörige *Molybdän* besitzt schon ohne Zusätze eine ausgezeichnete katalytische Wrkg. Es ist hierbei nicht nötig, von reinem metallischen Molybdän auszugehen, vielmehr kann man auch Molybdänverb., wie z. B. Molybdänoxyde oder molybdänhaltige Salze, wie Molybdänchloride, Ammoniummolybdate usw. oder Molybdäncarbide, ferner vorteilhaft Molybdännitride, -amide, -hydrüre o. dgl. verwenden. Man kann das Molybdän oder die Molybdänverb. zugleich mit anderen Katalysatoren oder auch im Gemisch mit indifferenten Stoffen oder auf solchen (als Trägern) niedergeschlagen verwenden.

Kl. 12o. Nr. 246165 vom 26/6. 1910. [23/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Amidén, Urciden oder Estern der in der Seitenkette jodierten Zimtsäuren, ihrer Homologen und Substitutionsprodukte* (mit Ausnahme des Dijodzimtsäuremethyl-esters), dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die in der Seitenkette jodierten SS. oder ihre Derivate, wie üblich, in die Amide, Ureide oder Ester überführt oder an die Derivate der Phenylpropionsäure Jod oder Jodwasserstoff anlagert. — Die Prodd. haben wertvolle therapeutische Eigenschaften; sie spalten vollständig und schnell ihr Jod im Organismus ab und sind geschmacklos. Außerdem werden sie gut vertragen und zeigen nicht die reizenden u. giftigen Wrkgg. der freien SS. — Das durch Eintragen von *Dijodzimtsäure* in eine Emulsion von Phosphorpentachlorid in Chlf. dargestellte krystallisierte Chlorid gibt mit wss. Ammoniaklsg. das *Dijodzimtsäureamid*, Krystalle (aus Eg.), zers. sich beim raschen Erhitzen gegen 200° unter starkem Schäumen u. Violettfärbung. — *Dijodzimtsäureureid* (aus dem Chlorid und Harnstoff) schm. nach vorherigem Bräunen gegen 185—186° unter Violettfärbung und Schäumen. — *Dijodzimtsäurechlorid* gibt mit Glycinester den entsprechenden subst. Glycinester, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 149—150° nach vorherigem Bräunen; in Chlf. l., in Ä. u. W. wl. — Der Ester aus *Phenylpropionsäureäthylester* u. Jod (bei 70—80°) krystallisiert aus A., F. 63°; ll. in Ä., wl. in W. — Das Chlorid der β -*Jodzimtsäure* liefert mit Guajacol den Guajacolester; prismatische, schwach gelbliche Krystalle, F. 131°; in W. unl., wl. in Lg., Tetrakohlenstoff u. PAe., in warmem Ä. l., in Sprit, Bzl., Aceton u. Chlf. ll. — *Phenylpropionsäureamid* gibt mit einer 15%ig. Lsg. von Jodwasserstoff in Eg. bei gewöhnlicher Temp. das *Monojodzimtsäureamid*, feine Nadeln, ll. in A., wl. in Ä. und in W. — *p-Nitrodijodzimtsäureäthylester* (aus p-Nitrophenylpropionsäureäthylester, F. 126°, und Jod in Eg. bei 80°) bildet schwach gelbliche, prismatische Krystalle, F. 89°.

Kl. 12o. Nr. 246298 vom 6/1. 1911. [27/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245491 vom 2/9. 1910; C. 1912. I. 1407.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Carbaminsäureestern tertiärer Alkohole. Man kann die Carbaminsäureester tertiärer Alkohole auch gewinnen, wenn man Harnstoffchlorid statt auf die Metallverb. der betreffenden Alkohole auf letztere selbst in Ggw. von salzsäurebindenden Körpern einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Amylenhydratcarbamat* aus *Amylenhydrat* und Harnstoffchlorid in Ggw. von Dimethylanilin oder von wasserfreier Soda.

Kl. 22b. Nr. 246086 vom 23/2. 1911. [23/4. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs. Bei der Einw. von Thiophosgen auf β -Aminoanthrachinon erhält man ein Prod., welches kein Dianthrachinonylthioharnstoff ist. Seiner Zus. nach ist es nicht einheitlich; es läßt sich durch alkoh. Kali in einen kleineren, darin l., u. einen größeren, darin unl. Teil trennen. Es besitzt nur ganz schwache Farbstoffeigenschaften u. ist als Küpenfarbstoff wertlos. Es wurde gefunden, daß man einen neuen, lebhaft orangerot färbenden Küpenfarbstoff erhält, wenn man das aus β -Aminoanthrachinon u. Thiophosgen erhaltliche u. mit basischen Mitteln, wie alkoh. Alkali usw., behandelte, event. von den in diesen l. Bestandteilen befreite Prod. für sich oder in Ggw. von Verdünnungsmitteln erhitzt. Während das Ausgangsprod. sich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löst, ist die Lösungsfarbe des neuen Küpenfarbstoffs in Schwefelsäure grün. — Der Farbstoff ist in Schwefelsäure mit grüner Farbe, in 23%ig. Oleum mit brauner Farbe l., in W., SS. u. Alkalien unl.; in organischen Lösungsmitteln wl., läßt sich z. B. aus Nitrobenzol in Form eines feinkörnigen, ziegelbraunen Pulvers umkrystallisieren. Mit alkal. Hydrosulfitlg. gibt er rotbraune Lsgg., aus denen Baumwolle in schön orangefarbenen Tönen von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften angefärbt wird.

Kl. 22e. Nr. 245794 vom 3/3. 1911. [15/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen indigoiden Farbstoffen. Es wurde gefunden, daß eine quantitative Einführung von einem Chloratom in die aus α -Isatinderivaten und α -Naphthol erhaltlichen indigoiden Farbstoffe, und zwar in die 4-Stellung des Naphtholrestes sich dadurch erzielen läßt, daß man auf diese Farbstoffe Sulfurylchlorid mit oder ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln einwirken läßt. Der chlorierte Farbstoff aus Isatinanilid u. α -Naphthol bildet violette, kupferglänzende Nadelchen, die mit alkal. Hydrosulfit eine gelbe Küpe bilden und die Textilfaser in klaren Violetttönen anfärben, die eine gute Echtheit besitzen. Er ist in seinen Eigenschaften identisch mit dem Farbstoff aus Isatin- α -anilid u. 4-Chlor-1-naphthol. Der Farbstoff aus Dibromisatinchlorid bildet ein kupferglänzendes, krystallinisches Pulver, das mit alkal. Hydrosulfit eine gelbe Küpe bildet und die Textilfaser in tiefen, rotstichig blauen Tönen von hervorragenden Echtheitseigenschaften anfärbt. Der Farbstoff ist identisch mit dem aus Dibromisatinchlorid und p-Chlornaphthol erhaltlichen Farbstoff.

Kl. 22f. Nr. 246021 vom 7/11. 1908. [22/4. 1912].

Société Chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, und J. C. A. Meyer, Lyon, Verfahren, Zinksulfid licht- und wetterbeständig zu machen, darin bestehend, daß gefälltes Schwefelzink ohne weiteres eine Zeitlang mit verd. SS. in Berührung gelassen, hierauf gründlich ausgewaschen und endlich getrocknet wird.

Kl. 22g. Nr. 246038 vom 17/12. 1910. [22/4. 1912].

S. Diesser, Zürich-Wollishofen, *Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen, Anstrichen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodd. aus *Formaldehyd* und Schwefelammonium für sich allein oder in Verb. mit zweckentsprechenden Lösungsmitteln oder geeigneten Zusätzen unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck und unter Anwendung bekannter Verff. auf die zu schützenden Unterlagen aufgebracht werden.

Kl. 22g. Nr. 246154 vom 14/10. 1910. [23/4. 1912].

Fabrique de Vernis et Produits Chimiques Société Anonyme, Vernier, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Schiffsanstrichmittels*. Das Anstrichmittel wird dadurch hergestellt, daß man entwässertes Kupfersulfat, bezw. Kupferchlorid mit einem geringen Überschuß von Kupferpulver in einen wasserfesten Firnis einbettet, so daß sich, sobald die in dem Anstriche vorhandenen Kupfersulfat-, bezw. Kupferchlorid- und Kupferteilchen infolge Zerstörung des Firnisses durch die Mollusken, bezw. Algen entblößt werden und mit dem Meereswasser in Berührung kommen, Kupferchlorür, Cu_2Cl_2 , bildet, welches durch seine vergiftende Wrkg. die Wassertiere, bezw. Pflanzen abtötet.

Kl. 23b. Nr. 245545 vom 17/6. 1911. [11/4. 1912].

Hans Büchler, Zürich, *Verfahren zur Destillation von Erdöl mit Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampf durch die Wärme des Destillationsgutes in diesem direkt selbst erzeugt, indem durch andauerndes Einbringen kleiner Mengen W. in das über 100° erhitze Gut ersteres vorweg verdampft wird und sich also nicht am Boden ansammeln kann.

Kl. 30i. Nr. 246043 vom 14/3. 1911. [22/4. 1912].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Herstellung von wässerigen Lösungen von Phenolen oder ihren Substitutionsprodukten*. Es gelingt, mit Gallensäuren, z. B. *Cholsäure, Choleinsäure, Glykocholsäure* konz. wss. Lsgg. von Phenolen oder ihren Substitutionsprodd. herzustellen, die sich mit W. weitgehend ohne Trübung verdünnen lassen.

Kl. 30i. Nr. 246123 vom 16/12. 1910. [25/4. 1912].

Kurt Rülke, Berlin, *Desinfizierende Seife*, gekennzeichnet durch einen über 10% betragenden Gehalt an *Fenchon*.

Kl. 40a. Nr. 246047 vom 18/7. 1911. [22/4. 1912].

Frank Burnett Dick, Lyndhurst, Engl., *Verfahren zur Verarbeitung silicidischer Zinkerze, bei welchem das Zink ohne merkliches Sulfatisieren des Bleis sulfatisiert und gleichzeitig eine konzentrierte Lösung von Zinksulfat erhalten wird*. Das fein verteilte Erz wird mit W. geschüttelt, und zu der bewegten Mischung wird dann Schwefelsäure in einer Menge zugegeben, welche nicht wesentlich die zum Überführen des Zinks in Sulfat erforderliche übersteigt. Unter diesen Umständen kann die S. wohl das Zink, nicht aber merklich das Blei angreifen. Es ist nicht erforderlich, daß die ganze zum Auflösen des Zinksulfats erforderliche Wassermenge vorher mit dem Erz gemischt wird. Ein Teil desselben kann auch während des Fortschreitens der Rk. zugefügt werden. Zweckmäßig ist die Gesamtwassermenge etwas größer, als absolut erforderlich ist.