

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 24.

12. Juni.

Apparate.

I. C. Allen und W. A. Jacobs, *Ein elektrisch heizbarer Destillationsapparat für schwierige Destillationen*. Differenzen des Gasdrucks, sowie das Flackern der Flammen sind die Ursachen unregelmäßigen Erhitzens der Destillationsgefäße. Im Hals, der nicht erhitzt wird, werden die Dämpfe z. T. kondensiert; durch Überhitzen der Gefäße tritt eine Zersetzung des destillierenden Körpers ein. Die Vf. schlagen zur Vermeidung dieser Übelstände einen App. vor, bei dem die richtige Wicklung des zum Erhitzen dienenden Nickelchromstahldrahts die Hauptsache ist. Von Wichtigkeit ist, noch die Herst. der Schutzhülle für den Destillationsapp., dieselbe besteht, aus einer schnell erhärtenden Paste, die aus MgO, Asbest, gepulvertem Natriumsilicat und MgCl₂-Lsg. zusammengesetzt ist. Der App. wird so angeordnet, daß der Kühler senkrecht steht, die Fraktionen werden in einer BRÜHLSCHEN Vorlage aufgefangen. Der App. findet bei *Petroleumdestillation* mit Erfolg Verwendung. Näheres ist aus den der Arbeit beigegebenen Abbildungen und Tabellen ersichtlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 118—23. Februar.)
STEINHORST.

Bruno Thieme, *Einige elektrische Apparate zur Selbsterstellung*. Es wird die Herst. einer *Quecksilberdampflampe*, eines *Thermoamperemeters*, eines *Thermotransformators* und eines *Testatransformators* beschrieben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 82—87. März. Berlin.)
BUSCH.

F. Schicht, *Stromverteiler*. Vf. beschreibt einen Schaltapp., der dazu dient, mehrere Apparate gleichzeitig oder nacheinander an eine Stromquelle anzuschließen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 103. März. Fiume.)
BUSCH.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Saccharometers und der Spindel*. HERBSTAEDT fertigte schon 1812, vielleicht bereits 1804, wahre Prozent-Saccharometer an, die er empirisch graduierte. Das Volum-Saccharometer (zur Unters. der Schwere der Würze und des Gehaltes und der Stärke des Bieres) erfand JOHANN RICHARDSON in England, der es 1784 bekannt machte. Die „Spindel aus Silberblech“ erwähnt ein Brief des Bischofs SYNESCOS von Kyrene (370—413) an seine Schülerin HYPATHIA (das Hydroskopion). Auch der Autor des „Carmen de ponderibus et mensuris“ (4. bis 5. Jahrhundert) beschreibt Herst. und Anwendung der Spindel aus Silber- und Kupferblech. Nach K. B. HOFMANN (Sitzungsberichte Akad. Wien 163. 18. 60) behandelt eine unter die Werke des GALENOS aufgenommene Schrift eines Pseudo-GALENOS (3. oder 4. Jahrhundert?) Die Gewichtsverhältnisse verschiedener Fl. „auf ein gleich großes Volumen Wasser bezogen“. Der römische Autor dürfte jedoch aus einer älteren griechischen Quelle geschöpft haben. — Der Gebrauch der Spindel dürfte sich später in der Praxis solcher Gewerbe erhalten haben, denen er besonderen Nutzen gewähren konnte, besonders in der Salzsiederei. (Chem.-Ztg. 36. 385—86. 6/4.)
BLOCH.

Hermann Schelenz, *Über Pressen. Ein Beitrag zur Geschichte der chemischen Geräte.* Geschichtliche Studie mit zahlreichen Abbildungen über Art und Verwendung von Pressen seit den frühesten Zeiten. (Chem.-Ztg. 36. 397—401. 11/4. Kassel.) BLOCH.

J. S. S. Brame, *Apparat zum Erhitzen von Explosivstoffen auf konstante Temperatur und Versuche über die Zersetzung von Nitrocellulosen.* Die Erhitzung erfolgt durch Dämpfe, und zwar wurden die Verss. bei 110° (sd. Toluol), 115° (Mischung von 1 Tl. Xylol und 3 Tl. Toluol) und 130° (Amylalkohol) durchgeführt. Die Glasröhren mit den Explosivstoffen werden zunächst luftleer gepumpt, nach Verflüchtigung der letzten Reste W. aus den Nitrocellulosen verschlossen u. dann 6 Stdn. erhitzt. Die zum Evakuieren verwendete Quecksilberpumpe ermöglicht auch Sammlung und Messung der entwickelten Gase. — Die Verss. ergaben u. a., daß Nitrocelluloseproben, die sich bei 115° noch als fast gleich beständig erweisen, bei 130° beträchtliche Differenzen ergaben, so daß die Erhitzung auf höhere Temp. als zur Aufdeckung geringerer Beständigkeitsunterschiede geeignet erscheint. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 159—61. 29/2. [5/2.*]) HÖHN.

Arthur Wilhelmi, *Verfahren und Apparat zur Untersuchung der Nachschwaden von Explosivstoffen.* Der in einem von Schutzglocken umgebenen Mörser untergebrachte Sprengstoff wird innerhalb einer von der Außenluft durch eine Sperrflüssigkeit abgeschlossenen, mit Luft gefüllten, beweglichen Glocke zur Explosion gebracht, so daß die gesamte entwickelte Gasmenge, zusammen mit der schon vorhanden gewesenen Luft, durch Steigen der Glocke abgefangen und gemessen wird. Abbildung im Original. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 112—13. 15/3. Beuthen. O.-S. Zentralstelle für Gruben-Rettungswesen u. Versuchsstrecke.) HÖHN.

Spang, *Vereinfachter Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl.* Den App., der sich dort bewährt hat, wo zur Auflösung des Probegutes verd. HCl angewendet wird, und wo es bei technischer Genauigkeit der Resultate besonders auf Schnelligkeit ankommt, zeigt Fig. 53. Die Gase werden einmal im Rohr *F* (umgeben von dem mit W. gefüllten Kolben Ansatz *B*) und nochmals im Behälter *C* gekühlt. Die Gase treten durch die Löcher *aa* der Wandung des Rohres *F* in den kugelig erweiterten Raum *L* ein und durch die Löcher *bb* am Boden von *L* in *C* aus. In diesem mittleren Teil des App. findet also gleichzeitig Absorption und Hauptkühlung statt, ohne daß die Absorptions- und Kühlfl. erwärmt wird. Der Erlenmeyerkolben *A* ist rund gestaltet, um intensivere und gleichmäßigere Erhitzung (mittels Asbestdrahtnetz) zu bewirken. Ist die Absorptionsfl. KOH, so nimmt man 60 cem, ist sie Cadmiumacetat 25 cem + 25 cem W. Durch Hahn *E* wird sofort nach dem Auslöschen der Flamme Verb. mit der Außenluft über *G D* hergestellt. Durch *K* wird die Absorptionsflüssigkeit abgelassen. — Bei Anwendung von KOH als Absorptionsmittel löst man 100 g KOH in 1000 cem W., 3,96 g Jod und 12 g KJ in 1000 cem W.; 1 cem dieser



Fig. 53.

Lsg. entspricht bei 5 g Einwage 0,011% S; in dieser Zahl ist der Korrektionsfaktor mit enthalten. — Vertrieb des App. GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Thür. BLOCH.

Ernst J. Sweetland, *Neuere Untersuchungen über Filtriermethoden*. Vf. hat die für die Technik vorteilhaftesten *Filtrierapparate* an Hand von Abbildungen eingehend *erläutert*. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 114—18. Februar. [6/1.]) STEINHORST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. M. Garver, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Bereiches der molekularen Wirkung und der Dicke von Flüssigkeitshäutchen*. Nach POYNTING und W. THOMSON besteht zwischen dem Dampfdruck ω' eines Flüssigkeitstropfens vom Radius r und dem Dampfdruck ω der Fl. bei ebener Oberfläche die Beziehung: $\lg \frac{\omega'}{\omega} = \frac{2\gamma\delta}{\rho \cdot \omega \cdot r}$, wo δ die D. des Dampfes, ρ die D. der Fl. und γ die Oberflächenspannung der Fl. ist. Vf. zeigt nun, daß ferner die Beziehung:

$$\frac{\omega'}{\omega} = \left(\frac{r + \varepsilon}{r - \varepsilon} \right)^2$$

besteht, wenn ε der mittlere molekulare Wirkungsbereich bei $r = 1$ ist. Durch geeignete Verbindung beider Formeln ergibt sich $\varepsilon = \frac{\gamma \cdot \delta}{2\rho \cdot \omega}$ für $r = 1$ und all-

gemein $\frac{\gamma \cdot \delta}{2\rho \cdot \omega \cdot r} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^5 + \dots$, wobei im allgemeinen nur das erste Glied in Betracht kommt. Für Wasser ergibt sich bei 0° $\varepsilon = 2,924 \cdot 10^{-8}$. Von derselben Größenordnung ist ε für A., Ä., CS₂, CCl₄ u. C₆H₆.

Durch Vereinigung mit der Gasgleichung ergibt sich ferner $\frac{\gamma}{2\varepsilon} = \rho \frac{R}{m} T$, wo die rechte Seite der Gleichung den „inneren Druck“ darstellt. Die Dicke der *Oberflächenschicht* von Fl. liegt zwischen ε und 2ε . Zum Schluß wird ε und der „innere Druck“ für eine Reihe von Fl. berechnet. (Journ. of Physical Chem. 16. 234—48. März. [1/1.] State College, Pennsylvania.) MEYER.

A. Christow, *Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung*. Auf Grund experimenteller Unterss. hat Vf. früher (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 321; 55. 633; C. 1905. II. 1419; 1906. II. 198) den Satz aufgestellt: „Wenn eine Fl. eine recht große Oberflächenspannung hat, wird ihre Absorptionsfähigkeit klein sein, und umgekehrt“. Verss. mit *Äthyläther*, der eine weit geringere Oberflächenspannung hat als W. und A., bestätigen dies. Die Löslichkeitskoeffizienten von Ä. übertreffen die Koeffizienten von W. und A. um vieles. Bestimmt wurde die *Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Methan, Kohlensäure, Ammoniak, trockener Luft in Äthyläther* bei 0 und 10° , in einzelnen Fällen auch bei 5 und 15° . Die Werte sind: Für H 0,1115 bei 0° , 0,1150 bei 5° , 0,1195 bei 10° , 0,1257 bei 15° , für N bei 0 und 10° bezw. 0,2580 und 0,2561, für CO ebenso 0,3618 und 0,3842, für O 0,4235 und 0,4215, für CH₄ 1,066 und 1,028, für CO₂ bei 0, 10 und 15° bezw. 7,330, 6,044, 5,465, für NH₃ 17,13, 12,35, 10,27, für trockene Luft 0,290, 0,287, 0,286. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 456—60. 10/4. [13/1.] Sofia. Physikal. Inst.) LEIMBACH.

Richard Swinne, *Zur Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten*. Es wird gezeigt, wie sich aus der MATHIASschen Regel von der geraden Mittellinie und dem GULDBERGSchen Verhältnis der kritischen Dichte zu der beim absoluten Nullpunkt die WALDENSEhe Beziehung zwischen

den absoluten Ausdehnungsmodul und der kritischen Temp. und aus der VAN DER WAALSSchen exponentiellen Temperaturfunktion der Oberflächenspannung die WALDENSche Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung und der kritischen Temp. ableiten läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 461 bis 470. 10/4. [1/2.] Riga. Polytechnikum.) LEIMBACH.

Leonor Michaelis und Heinrich Davidsohn, *Über das Flockungsoptimum von Kolloidgemischen*. Wenn man zwei amphotere Kolloide nebeneinander mischt, so kann eine Verb. derselben ausflocken, u. das Flockungsoptimum derselben liegt dann zwischen den isoelektrischen Punkten der Komponenten (z. B. Nucleinsäure-Serumalbumin). In einem gewissen Bereich ist dieses Flockungsoptimum unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten, bei exzessivem Überschuß der einen Komponente nähert sich das Flockungsoptimum dem isoelektrischen Punkt der überschüssigen Komponente. Die Beobachtung dieser Fundamentalerscheinung wird oft dann erschwert, wenn beide Komponenten an sich in je ihrem isoelektrischen Punkt fällbar sind; dann kann, bei nicht gerade günstig getroffenen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten im Gemisch, die Fällung der Verb. mit der Fällung der überschüssigen Komponente interferieren u. das Bild trüben. In anderen Fällen (wie z. B. Casein-genuines Albumin) läßt sich bei einem Gemisch zweier Kolloide, namentlich, wie es scheint, wenn die isoelektrischen Punkte der Komponenten nahe beieinander liegen, eine gegenseitige Beeinflussung, die B. eines neuen Flockungsoptimums nicht beobachten. (Biochem. Ztschr. 39. 496—506. 30/3. [11/2.] Berlin. Biol. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie der Emulsionbildung. I.* Unter eingehender Berücksichtigung der Literatur ergibt sich, daß zwei nicht oder teilweise mischbare Fl. zwei Reihen von Emulsionen bilden können, die sich theoretisch über den ganzen Konzentrationsbereich zu erstrecken vermögen. In der einen Reihe ist z. B. Öl in Tropfen vorhanden, in der andern W. Bisher sind beide Reihen noch für kein Paar von Fl. dargestellt worden. Es scheint wahrscheinlich, daß aus einem Zweikomponentensystem von zwei beweglichen Fl. sich keine beständige Emulsion bilden läßt. Es muß in solchen Fällen noch ein dritter, emulsionierender Stoff hinzugefügt werden. Wenn W. die dispersierende Phase ist, so muß die emulsionierende Substanz die Oberflächenspannung des W. erniedrigen und viscoser als dieses sein. Bisher gibt es noch keine Theorie, welche die Emulsionierung mit den relativen Oberflächenspannungen in Beziehung setzt. Schaum ist eine Emulsion, in der die disperse Phase ein Gas und keine Fl. ist. Ein Gel ist ein Grenzfall einer Emulsion. Die elektrischen Ladungen der Tropfen einer Emulsion entsprechen in Natur und Wert denjenigen der suspendierten Partikel. (Journ. of Physical Chem. 16. 177—233. März. CORNELL Univ.) MEYER.

B. Thieme, *Ein Polsucher*. Bringt man die beiden Poldrähte einer Gleichstromanlage dicht nebeneinander in den oberen Teil einer Streichholz- oder Kerzenflamme, so scheidet sich am negativen Pol Kohlenstoff ab (vgl. S. 702). Die untere Grenze der Verwendung liegt bei 12 Volt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 104. März. Berlin.) BUSCH.

B. Thieme, *Nachweis der elektrolytischen Wirkung der Influenzmaschine*. Bereits eine kleine Influenzmaschine zeigt am negativen Pol eine räumlich große Abscheidung von C aus Flammen (vgl. vorstehendes Referat). Die in die Flammen eingeführten Elektroden können Eisendrähte von 1 mm Durchmesser sein. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 104. März. Berlin.) BUSCH.

F. Foerster, *Allgemeines elektrochemisches Verhalten der Metalle*. (Sammelreferat für die Jahre 1909 und 1910.) Das vorliegende, sehr ausführliche Sammelreferat beschäftigt sich getrennt mit den Vorgängen an der Kathode und an der Anode, sowie mit der freiwilligen Auflösung und Korrosion der Metalle. Die Passivitätsfragen wurden bereits in dem vorausgehenden Sammelreferat (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 877; C. 1911. II. 1770) behandelt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 288—303. 15/4. [28/2].) SACKUR.

E. Bonty, *Strompotential und Entladungspotential in sehr verdünnten Gasen*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 5; C. 1911. II. 348.) Bekanntlich wird ein Gas, durch welches ein elektrischer Strom oder eine Entladung geht, ionisiert; es erlaubt dann den Durchgang von Entladungen bei Potentialdifferenzen, die kleiner sind als diejenige, die anfangs angewandt werden mußte. Bei niederen Drucken, die geringer sind als derjenige, welcher dem absoluten Minimum des Entladungspotentials entspricht, beobachteten BROWN und andere Forscher das umgekehrte Phänomen: das Potential, das zur Erzeugung einer ersten Entladung ausreicht, genügt nicht zur Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Entladung durch das Gas hindurch. Die Differenz wird um so größer, je mehr man den Druck erniedrigt. Der Vf. hat dieselbe Erscheinung, allerdings unter etwas veränderten Versuchsbedingungen, beobachtet. Da die Ergebnisse mehr physikalisches als chemisches Interesse bieten, kann nur auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 430—32. März.) BUGGE.

G. A. Hemsalech, *Über die relativen Geschwindigkeiten der leuchtenden Dämpfe verschiedener Elemente im elektrischen Funken*. (Vgl. S. 1422.) Der Vf. berichtet über weitere Unterss. über die Bewegung von *Metalldämpfen* im Selbstinduktionsfunken. Nach der früher benutzten Methode wurden die relativen Geschwindigkeiten der Dämpfe folgender Elemente bestimmt: Magnesium, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber, Eisen, Nickel, Aluminium, Thallium, Blei, Wismut, Zinn, Antimon u. Calcium. Es erscheint nicht unmöglich, daß die erhaltenen numerischen Werte Funktionen des At.-Gew. u. der molekularen Kohäsion des betreffenden Elements sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 872—74. [1/4.*]) BUGGE.

A. Aubertin, *Über das verschiedene Aussehen der Entladung eines Kondensators*. Die *Funkenentladung* eines Kondensators bei gewöhnlichem Druck zeigt ein sehr verschiedenartiges Aussehen, von dem Bild der Entladung im Geißlerrohr bis zu dem des weißen disruptiven Funkens. Der Vf. beschreibt, an der Hand von Photographien, verschiedene derartige Formen der Entladung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 874—77. [1/4.*]) BUGGE.

A. Heurung, *Erwiderung auf die Bemerkungen von R. W. Wood zu meinen Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte bei Chlor und Jod* (vgl. S. 1355). Vf. weist die Angriffe WOODS entschieden als unberechtigt zurück. (Ann. der Physik [4] 37. 1046—48. 16/4. [9/3].) SACKUR.

G. v. Elissafow, *Über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte*. Mittels einer neu ausgearbeiteten, allerdings nur für vergleichende Unterss. geeigneten Methode, bei der man das Untersuchungsmaterial in einer Capillare unterbrachte, durch die der Strom geleitet wurde, wurde die *Elektroendosmose* von Wasser und wässrigen Lösungen von Chlornatrium, Kaliumsulfat, Salpetersäure, Silbernitrat, Morphinchlorid, Krystallviolett, Neufuchsin, Kaliumbenzoat, Eosin-natrium, Chlorbarium, Uranyl-nitrat, Quecksilberchlorid, Aluminiumsulfat, Cerium-

nitrat, Thoriumnitrat und Natriumhydroxyd in Glas und von Wasser und wässrigen Lösungen von Kaliumnitrat, Salpetersäure, Pikrinsäure, Natriumpikrat, Chlorcalcium, Aluminiumsulfat, Thoriumnitrat und Natriumhydroxyd in Quarz bei verschiedenen Konzentrationen und Zimmertemp. gemessen. Dabei bestätigte sich, daß reines W. in Glas und Quarz zum negativen Pol übergeführt wurde, daß die Capillarenwand sich wie negativ verhielt.

Alle Elektrolyte mit Ausnahme der Alkalien verkleinern die elektroendosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge, verringern also die negative Ladung; Alkali in kleinen Konzentrationen läßt bei Glas die Ladung praktisch unverändert, beim Quarz erhöht es sie beträchtlich. Die Erniedrigung der übergeführten Flüssigkeitsmenge Δv hängt bei kleinen Konzentrationen logarithmisch von der Konzentration c der Elektrolyte ab; es gilt die Gleichung: $\Delta v = k \ln c + \gamma$, in der k und γ konstant sind. Der Einfluß der Natur der Elektrolyte zeigt sich in einem Überwiegen des Einflusses der Kationen über die Anionen. Außerdem wächst bei den Kationen der Leichtmetalle die Erniedrigung sehr stark mit der Wertigkeit. Gleichwertige Leichtmetallkationen wirken in äquivalenter Konzentration ungefähr gleich stark. H⁺-Ionen, die Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen, vor allem z. B. basische Farbstoffe erniedrigen viel stärker, als es ihrer Wertigkeit entspricht. Salze mit organischem Anion und Leichtmetallkation sind auch viel wirksamer, als es bei Ggw. eines anorganischen Anions der Fall ist.

Bei $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und Krystallviolett in der Glascapillare, bei ersterem auch in der Quarzcapillare, wurde die Wand umgeladen, die Fl. wandert zum positiven Pol. Die erniedrigende Wrkg. der Elektrolyte äußert sich schon bei sehr kleinen Konzentrationen. So bedingen schon 0,2 mg $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ im Liter eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge um ca. 50%. Bei dem weitgehenden Parallelismus zwischen dem Einfluß der Elektrolyte auf die Elektroendosmose und dem auf die Fällung der Suspensionskolloide muß es als wahrscheinlich gelten, daß in beiden Fällen die entladende Wrkg. der Elektrolyte maßgebend ist.

Der *theoretische Teil*, von H. Freundlich und G. v. Elissafow in Gemeinschaft bearbeitet, hat das Ergebnis, daß sich die Anschauungen von PERRIN und HABER schwer mit der auffallend starken Wrkg. der Salze der Schwermetalle und organischen Basen vereinigen lassen. Ebenso versagt die Anschauung FREUNDLICHs, nach der man es mit einer sog. Adsorptionspotentialdifferenz zu tun hat. Dagegen lassen sich die Beobachtungen ziemlich einfach auf die Adsorption der Elektrolyte zurückführen unter der Voraussetzung, daß die elektrischen Eigenschaften der Wand ihre eigenen Ursachen haben, die von der Natur des festen Wandmaterials abhängen und nur mittelbar durch die Adsorption beeinflußt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 385—420. 10/4. 1912. [14/12. 1911.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.; Braunschweig. Physik.-chem. Inst. der Herzogl. Techn. Hochschule.)

LEINBACH.

E.-H. Amagat, *Über die Veränderungen des Spannungskoeffizienten mit der Temperatur und über einige Punkte, welche bei der Untersuchung der inneren Drucke der Flüssigkeiten davon abhängen.* (Vgl. S. 109.) Bisher hat man die Temperaturabhängigkeit des Spannungskoeffizienten der Gase für äußerst gering u. sogar für ungewiß gehalten, sobald man sich von der Sättigungskurve entfernt. Da sich aber die spezifische Wärme c bei konstantem Volumen, die mit dem Spannungskoeffizienten durch die Gleichung:

$$\frac{dc}{dv} = A \cdot T \cdot \frac{d^2 p}{dt^2}$$
 verbunden ist, mit dem Volumen

v ändert, so muß sich auch der Spannungskoeffizient entsprechend mit der Temp. ändern. Nach JOLY wächst beim CO_2 c von 0,167 auf 0,215 bei 50°, wenn die absolute Dichte von 0,008 auf 0,200 steigt. Bei der Luft steigt c von 0,1715 auf 0,1730, wenn sich das Volumen im Verhältnis 50:1 ändert. Für H_2 sind diese

Änderungen von c außerordentlich gering. In angenäherter Weise kann man die Abhängigkeit der Spannungskoeffizienten von der Temp. berechnen, wenn man annimmt, daß sie proportional der Zunahme der Temp. erfolgt, daß also $\frac{d^2p}{dt^2}$ konstant ist. Für einen bekannten Wert von $\frac{dc}{dv}$ ergibt sich dann aus der oben angegebenen Beziehung leicht $\frac{d^2p}{dt^2}$. Indessen reichen die Bestst. von $\frac{dp}{dt}$ bei verschiedenen Temp. zur Berechnung nur in unzureichendem Maße aus. In folgender Tabelle sind die *Spannungskoeffizienten des Argons, Wasserstoffs u. Heliums* nach Messungen aus dem Laboratorium KAMERLINGH ONNES wiedergegeben.

Argon.				
v	121,21—109,88°	102,51—57,72°	57,72—0,00°	0,00—20,39°
0,036	0,1121	0,1121	0,1090	0,1082
0,031	0,1319	0,1298	0,1279	0,1279
0,026	0,1602	0,1573	0,1574	0,1531
0,021	0,2039	0,1994	0,1953	0,1930
0,017	0,2599	0,2530	0,2469	0,2436
Wasserstoff.				
v	217,40—182,81°	182,81—103,57°	103,57—0,00°	0,00—100,20°
0,037138	0,102	0,101	0,101	0,101
0,028651	0,134	0,133	0,132	0,131
0,023611	0,164	0,162	0,161	0,160
0,020355	0,191	0,190	0,188	0,187
Helium.				
v	258,93—182,80°	182,80—103,59°	103,59—0,00°	0,00—100,35°
0,038068	0,104	0,098	0,098	0,098
0,026410	0,150	0,141	0,141	0,141
0,020406	0,195	0,184	0,184	0,183

Während hiernach die Temperaturabhängigkeit des Spannungskoeffizienten beim Ar recht merklich ist, verschwindet sie beim H₂ u. He trotz des Temperaturintervalles von 300° fast vollständig. Wenn man nun mit Hilfe dieser Werte die Veränderung von c mit dem Volumen berechnet, so erhält man Werte, die meistens größer als die von JOLY beobachteten sind. Dieser Widerspruch ist vielleicht auf einen konstanten Fehler bei den Druckbestst. zurückzuführen, indem sich ein Teil des Gases an den Wänden des App. kondensiert hat.

Die Veränderungen des Spannungskoeffizienten beeinflussen die intramolekulare Energie. Es wird dafür die Gleichung $c = A \left(\frac{dU}{dt} + \text{konst.} \right)$ abgeleitet, die sich verwandeln läßt in $\frac{d^2U}{dt \cdot dv} = T \frac{d^2p}{dt^2}$.

Zum Schluß werden noch einige Ergänzungen zu einer früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1359; C. 1909. II. 958) gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 909—15. [9/4.*]) MEYER.

J. Robinson, *Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Metallschichten*. Der Vf. untersuchte den *photoelektrischen Effekt* dünner *Metallschichten*, die bei niedrigem Druck auf Quarz niedergeschlagen waren. Die Messungen der photoelektrischen Geschwindigkeiten und Ströme ergaben, daß bei dünnen Schichten die maximale Emergenzstromstärke größer ist als die maximale Inzidenzstromstärke, während bei

dicken Schichten das Umgekehrte gilt. Bei austretendem Licht steigt die Stromstärke mit der Potentialdifferenz anfänglich rasch an und erreicht bei einem kleinen Wert dieses Potentials ihren Höchstwert. Für einfallendes Licht ist die Zunahme der Stromstärke mit der Potentialdifferenz anfangs nicht so groß wie für austretendes Licht, u. die Wendepunkte der Kurven zu den Sättigungswerten liegen bei viel höheren Potentialen. Das Licht erleichtert also den *Elektronen* das Verlassen eines Metalles in der Richtung des Lichtes mehr als in entgegengesetzter Richtung, wenn die Schicht dünn ist; das Gegenteil ist der Fall, wenn eine dicke Schicht vorliegt. (Physikal. Ztschr. 13. 276—81. 1/4. 1912. [6./12. 1911]; Philos. Magazine [6] 23. 542—51. April. Sheffield. Univ.)

BUGGE.

P. Vaillant, *Über den Einfluß der Temperatur und des Lichtes auf die Leitfähigkeit eines phosphoreszierenden Körpers (CaS)*. (Vgl. S. 394.) Bei den ersten Verss. des Vf. war das phosphoreszierende Schwefelcalcium durch das Bindemittel vorunreinigt. Es war daher zu untersuchen, welche Rolle das letztere bei den beobachteten Erscheinungen spielte. Der Vf. hat sich überzeugt, daß der Einfluß des Leims nur in einer Erhöhung der Leitfähigkeit besteht, ohne daß das Gesetz für die Änderung der Leitfähigkeit wesentlich dadurch modifiziert wird. Die Leitfähigkeit nimmt unter der Einw. des Lichtes bis zu einem Maximum zu, um dann wieder abzunehmen. Bezüglich der Variierung der Leitfähigkeit mit der Temp. ergab sich folgendes: Wählt man die Änderung der Temp. als Abszisse, die entsprechende Leitfähigkeitsänderung als Ordinate, so resultiert eine anfangs nach der Abszissenseite hin konvexe Kurve, die rasch zu einer Geraden wird und sich von neuem krümmt, sobald die Leitfähigkeit ihr Maximum erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 867—69. [1/4.*].)

BUGGE.

A. Cotton und H. Mouton, *Magnetische Doppelbrechung und chemische Konstitution*. Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen identisch mit dem S. 549 referierten Vortrag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 818—21. [25/3.*].) BUGGE.

A. Cotton und H. Mouton, *Neue Körper, welche magnetische Doppelbrechung zeigen. Molekulare und atomare Anisotropie*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Erklärung der Tatsache, daß gewisse Atome oder Gruppierungen die spezifische magnetische Doppelbrechung des Benzols oder analoger Körper vergrößern, während andere sie verringern, nimmt der Vf. an, daß diesen Atomen oder Gruppierungen selbst eine gewisse magnetische und optische Anisotropie eigen ist. Eine Gruppierung, die zugleich die Orientierung des zugeordneten Moleküls zu begünstigen und seine stark optische Anisotropie zu verstärken sucht, wird also „additiv“ sein. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß eine magnetische Doppelbrechung bei allen Derivaten der *Fettreihe* beobachtet wird, die durch Einführung von Gruppen erhalten werden, welche sich in der aromatischen Reihe als stark „aktiv“ erwiesen haben. Untersucht wurden u. a. folgende Substanzen: Nitromethan, Tetranitromethan, Chlorpikrin, Aceton, Methylendijodid, Methyljodid, Äthylendibromid, Chloroform etc. Die spezifischen Doppelbrechungen dieser Körper sind relativ klein; die größten Werte sind etwa 25 mal kleiner als die Doppelbrechung des Nitrobenzols. Die als aktiv erkannten Atomgruppen verleihen auch kohlenstofffreien Molekülen die Eigenschaft der magnetischen Doppelbrechung; die *Salpetersäure* z. B. zeigt, da sie die Gruppe NO₂ enthält, eine wenn auch schwache magnetische Doppelbrechung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 930—33. [9/4.*].)

BUGGE.

L. Tschugajew und A. Ogorodnikow, *Über Rotationsdispersion. IV*. (III. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 76. 469; C. 1911. I. 1623.) *Über den Einfluß des Lösungs-*

mittels auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Für eine Reihe verschieden gefärbter u. zugleich opt.-akt. Terpenderivate, für das Thioanhydrid der Fenchylxanthogensäure, (Fenchyl·O·CS)₂S, das 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-d-bornylimidoxanthid, C₆H₅·CS·N(CS·O·Bornyl)·C₆H₄CH₃, 1-Phenyl-2-p-tolyl-d-bornylimidoxanthid, C₆H₅·CS·N(CSO·Bornyl)·C₆H₄·CH₃, 1,2-Diphenyl-d-bornylimidoxanthid, C₆H₅CSN(C₆H₅)·CS·O·Bornyl, 1,2-Diphenylfenchylimidoxanthid, C₆H₅·CS·N(C₆H₅)·CSO·Fenchyl, 1,2-Diphenyl-l-menthylimidoxanthid, C₆H₅·CS·N(C₆H₅)CS·O·Menthyl, wurde der Verlauf entsprechender Lichtabsorptions- u. Rotationsdispersionskurven in Toluol u. Aceton als Lösungsmittel verfolgt, wobei es sich herausstellte, daß die Toluolkurve im Vergleich zu der entsprechenden Acetonkurve immer nach dem roten Ende des Spektrums verschoben ist. Demnach besteht im Einfluß auf die Lichtabsorption und Rotationsdispersion ein vollkommener Parallelismus zwischen Toluol und Aceton. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 471—80. 10/4. 1912. [August 1911.] St. Petersburg.)
LEIMBACH.

Walther Masche, *Messung thermoelektrischer Kräfte in den Schülerübungen.* Vf. beschreibt die Konstruktion u. Anwendung eines für diesen Zweck geeigneten Eisen-Neusilberthermoclementes. Wenn man die Temperaturdifferenzen der Lötstellen steigert und mehrere Elemente hintereinanderschaltet, kann man das von NOACK (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 267) beschriebene Galvanometer verwenden. — Das Thermoelement ist nach dem Modell des Vfs. von SAEGER & Co., Berlin, gebaut worden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 78—82. März. Berlin.)
BUSCH.

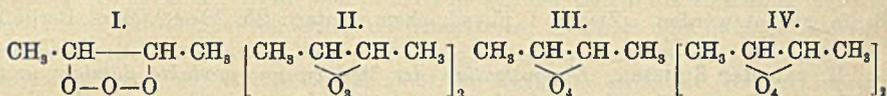
H. van der Smissen, *Demonstration der Verbrennungsprodukte flüssiger und gasförmiger Brennstoffe.* Es wird ein App. beschrieben, mit dem sich die Verbrennungsprod. des Petroleums, Benzins, Spiritus und ähnlicher aus Gebläselampen brennender Fll. zeigen lassen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 103—4. März. Haubinda b. Hildburghausen. Deutsches Landerziehungsheim.)
BUSCH.

Schülerübung zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Luft. Die Redaktion der Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. weist auf die Unrichtigkeit der von GRÜNFELD (S. 1428) angestellten Überlegung hin. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 135. März.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

C. Harries, *Zur Kenntnis der Bestandteile des Ozons.* Bei der Unters. des Verhaltens von symm. Butylen, CH₃·CH:CH·CH₃, gegen Ozon ist es gelungen, den Reaktionsverlauf des Ozons mit aliphatischen Olefinen klarzustellen und die scheinbar bei früheren Arbeiten auftretenden Widersprüche aufzuhellen (vgl. HARRIES, KOETSCHAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3305; C. 1909. II. 1532; HARRIES, HAEFFNER, LIEBIGS Ann. 374. 335; C. 1910. II. 1196). Butylen bildet zwei Arten von Ozoniden. Erstens liefert es mit durch NaOH und H₂SO₄ gewaschenem (6—8%ig.) Ozon das n. monomere Ozonid (I.), ein dünnfl., im Vakuum niedrig sd. Öl, daneben ein dimeres Prod. (II.) von zäher Sirupkonsistenz, nicht destillierbar. Zweitens gibt es mit 14%ig. (d. h. nicht mit H₂SO₄ und NaOH gereinigtem) Ozon ein Gemenge von n. Ozonid und Oxozonid (III.), ein dünnfl., im Vakuum destillierbares Öl, daneben das dimere Oxozonid (IV.), ein dickfl. Öl, nicht destillierbar. Das n. Ozonid bleibt nach der Isolierung bei der Weiterbehandlung mit starkem Ozon unverändert. Hiernach muß das monomere O₄-Ozonid durch eine Beimengung des gewöhnlichen 14%ig. Ozons entstehen, die durch NaOH und H₂SO₄ zerstört wird. Reines Butylenoxozonid kann nicht erhalten werden, da O₃

und O_4 für das Butylen eine nicht genügend verschiedene Geschwindigkeit in der Absättigung der Doppelbindung besitzen. Das *n.* dimere Butylenozonid gibt bei der Weiterbehandlung mit Ozon das dimere Oxozonid. Näheres wird später mitgeteilt werden. — Bezüglich der Zus. des gewöhnlichen Ozons (vgl. auch S. 876) ergibt sich aus den bisherigen Erfahrungen, daß im 11—14%ig. Ozon etwa $\frac{1}{3}$ Ozon enthalten ist. Denn durch NaOH und konz. H_2SO_4 werden von 14% 4,7% bei 15 l Stundengeschwindigkeit, von 11% 6,2% bei 10 l Stundengeschwindigkeit zerstört. Man kann kaum annehmen, daß bei dieser Operation eine quantitative Trennung der beiden Gase erfolgt, wahrscheinlich wird immer etwas O_3 gleichzeitig katalytisch zers. — Ist die Beobachtung richtig, daß aus dem 12—14%ig. Ozon durch Waschen mit NaOH und H_2SO_4 das Oxozon entfernt wird, so müssen sich aus allen den Verbb., die bisher bei der Ozonisation Ozonide oder Gemenge von O_3 - und O_4 -Ozoniden geliefert haben, mit gewaschenem Ozon *n.* Ozonide darstellen lassen. So haben sich jetzt, abweichend von den früheren Befunden, aus dem *Tetrahydrobenzol* (vgl. HARRIES, NERESHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2846; C. 1906. II. 1423; HARRIES, v. SPLAWA-NEYMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3552; C. 1908. II. 1679), dem *Pinen* (vgl. HARRIES, NERESHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 38; C. 1908. I. 522), dem *Citronellol* (vgl. HARRIES, HIMMELMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2187; C. 1908. II. 414) und dem *Terpineol n.* Ozonide gewinnen lassen.



Bezüglich des Verhaltens des *Cholesterins* gegen Ozon liegen widersprechende Angaben von DORÉ und GARDNER (Journ. Chem. Soc. London 98. 1328; C. 1908. II. 676), von DIELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2596; C. 1908. II. 766) und von MOLINARI und FENAROLI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2785; C. 1908. II. 1245) vor. Der Vf. kann nur zunächst die Befunde von DIELS bestätigen. Nach dem DIELSschen Verf. erhält man ein Prod., dessen Analyse dieselben Zahlen liefert, wie sie von DIELS gefunden worden sind. Indes würden diese auf ein Prod. hinweisen, das sich durch Wasserabspaltung aus Cholesterin und Absättigung des zweifach ungesättigten Cholesterylens mit 2 Mol. O_3 gebildet hat, statt $C_{27}H_{45}(OH)O_3$, $C_{27}H_{44}O_6$. — In sehr verd. Lsg. gibt das Cholesterin beim Ozonisieren das *n.* Ozonid, $C_{27}H_{45}(OH)O_3$. Das Cholesterin enthält demnach nur eine Doppelbindung. Nach früheren Verss. des Vfs. (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1197; C. 1905. I. 1244) gibt der *Kautschuk* mit ca. 6%ig. Ozon einen dicken Sirup, der bisweilen glasig erstarrt und recht genau auf die Anlagerung von 2 Mol. O_3 stimmende Werte liefert. Bei der Spaltung mit W. entstehen ca. $\frac{2}{3}$ an Lävulindehyd und $\frac{1}{3}$ an Lävulinsäure. Bei späteren Verss. wurde ein Ozonid erhalten, das dünnflüssiger war und bei der Spaltung mehr S. als Aldehyd lieferte. Nach den neuen Gesichtspunkten unternommene Kontrollverss. liefern jetzt die Erklärung. Mit 6—8%ig. Ozon erhält man das *Kautschukdiozonid*, einen dicken, zähen Sirup, beim Behandeln mit 12—14%ig. Ozon das *Kautschukdiozozonid*, das etwas dünnflüssiger und leichter l. ist. Bei der Spaltung mit W. geben sie ganz verschiedene Werte an Aldehyd und S. in dem vorher besprochenen Sinne.

Über die normalen Ozonide des Cyclohexens, Pinens, Citronellols, Terpeneols und Cholesterins. (Mit Richard Seitz.) Es wird ein Ozonstrom von 11—14% benutzt, der je nach der Geschwindigkeit des Durchleitens durch 5%ig. NaOH und konz. H_2SO_4 auf 4,8—9,3% Ozon heruntergesetzt wird. — *Cyclohexen* gibt in Hexan ein festes, weißes Ozonid, $C_6H_{10}O_3$; F. 60—65°; etwas l. in

Chlf., sonst unl. Wahrscheinlich liegt das *dimere n. Ozonid* vor. Es bleibt bei der Weiterbehandlung mit starkem Ozon fast unverändert. Aus den Mutterlaugen des festen Ozonids wird das *n. monomere Ozonid* erhalten; stechend campherartig riechende Fl., Kp.₁₂ ca. 59—60°. — *Pinen* gibt in Hexan ein *festes Ozonid*, C₁₀H₁₆O₃. Die öligen Anteile liefern bei der Analyse für ein *n. O₃-Ozonid* stimmende Werte (vgl. HARRIES, NERESHEIMER). In letzterem liegt wahrscheinlich das *Monomere* vor. — *Terpineol* gibt in Hexan das *Ozonid* C₁₀H₁₇(OH)O₃; weiße, spröde M. aus Ä. + PAe., ist wenig explosiv, ll. außer in Hexan und Bzl. Ist verschieden von dem von NERESHEIMER beschriebenen öligen *Ozonid* C₁₀H₁₆O₃. Es war in diesem Falle jedenfalls 1 Mol. W. abgespalten worden, u. das dadurch entstandene Mentadien weiter ozonisiert worden. — *Citronellol* gibt in Hexan ein dickfl. *Ozonid* C₁₀H₁₆(OH)O₃; ll. in Ä., Chlf., weniger l. in Eg., Bzl., A., swl. in CCl₄ und PAe.; explodiert nicht. Die B. des Ozonids C₁₀H₂₀O₃ von HIMMELMANN erfolgt jedenfalls unter Wasserabspaltung. — *Cholesterin* (2 g) gibt in 50 ccm CCl₄ das *Ozonid* C₂₇H₄₄O₃; Krystallpulver. Beim Ozonisieren von Cholesterin (1 g) in 80 g Hexan entsteht das *n. Ozonid*, C₂₇H₄₆(OH)₃; Krystallpulver.

Zur Kenntnis der Kautschukozonide. (Mit Fritz Hagedorn.) *Normales Kautschukdioxozonid*, C₁₀H₁₄O₆. Aus Parakautschuk in Chlf. mittels gewaschenen, ca. 8%ig. Ozon. Ist identisch mit dem früher beschriebenen Ozonid. — *Kautschukdioxozonid*, C₁₀H₆O₈. Aus Parakautschuk in Chlf. mittels starken, 14%ig. Ozon. Dickfl. Öl aus Essigester-PAe.; etwas leichter l. in allen Lösungsmitteln als das Dioxozonid. Bei der Spaltung mit W. verhalten sich beide Ozonide sehr ähnlich (Näheres s. Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 936—44. 20/4. [23/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. L. Callendar, *Über die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers, mit Versuchen nach einer neuen Methode*. Zwischen der calorimetrischen Best. der spezifischen Wärme des W. von LÜDIN, deren Ergebnisse von W. R. u. W. E. BOUSFIELD bestätigt wurden, u. der kontinuierlichen elektrischen Methode von CALLENDAR und BARNES haben sich Unterschiede ergeben. CALLENDAR wiederholt deshalb die Best. in der Nähe von 80°, wo sich nach der calorimetrischen Methode ein Maximum ergeben hatte, mittels einer „kontinuierlichen Mischmethode“. Durch ein in sich selbst zurücklaufendes Rohr strömt W. in kontinuierlichem Flusse. An einer Stelle wird es durch einen Heizkörper auf eine Temp. t_1 in der Nähe von 100° erwärmt und fließt dann durch ein System konzentrischer Röhren, wo es Wärme an das W. der äußeren Röhre abgibt u. dadurch auf die Temp. t_2 , ungefähr 70° herabsinkt. Nun passiert es eine Kühlvorrichtung, die ihm die Temp. t_3 , ungefähr 30°, verleiht, wandert durch die äußere konzentrische Röhre, wo es die vorhin abgegebene Wärme aufnimmt und auf die Temp. t_4 , ungefähr 60° steigt, nach dem Heizkörper zurück. Aus diesen vier Temp. läßt sich dann die spezifische Wärme des W. berechnen. Sie ergibt sich für eine Temp. t zu

$$s = 0,98536 + \frac{0,504}{t+20} + 0,0084 \left(\frac{t}{100} \right) + 0,0090 \left(\frac{t}{100} \right)^2.$$

Dabei ist die spezifische Wärme des W. bei 20° als Einheit genommen, während die Temp. t sich aus der Platinskala pt mit Hilfe der Differenzformel

$$t - pt = 1,50 \cdot t(t - 100) \cdot 10^{-4}$$

ergibt. Die entsprechende Formel für die Änderung der Gesamtwärme h , von 0° aus berechnet, ist:

$$h - t = 1,1605 \lg^{10} \frac{t+20}{20} - 1,1464 \left(\frac{t}{100} \right) + 0,42 \left(\frac{t}{100} \right)^2 + 0,30 \left(\frac{t}{100} \right)^3$$

Der absolute Wert der mechanischen Wärmeäquivalente bei 20° ist 4,180 Joule per Gramm und Grad. Bei anderen Temp. ist er 4,180·s. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 254—57. 26/3. [5/12. 1911. 22/2. 1912.*].) MEYER.

E. Quercigh, *Über die angeblichen Pentajodide vom Arsen und Antimon.* (Vgl. H. T. DOORNBOSCH, S. 1088.) Die Pentajodide existieren nicht, wie die thermische Analyse zeigt; doch gibt es Eutektika von annähernd der ihnen entsprechenden Zus., was wohl die irrtümliche Annahme bedingt hat. Der eutektische Punkt für ($\text{AsS}_3 + \text{J}_2$) wird zu 71,5° gefunden, der entsprechende beim Antimon bei 80°. (Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze 70. II. 667—73. 26/3. [28/4.] 1911. Padua. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie. Sep. v. Vf.) BYK.

E. Quercigh, *Über die Oxysulfide des Antimons.* Das Trioxyd und Trisulfid des Sb sind im fl. Zustand in jedem Verhältnis mischbar. Sie bilden eine Verb. der Formel $\text{Sb}_4\text{OS}_6 = 5\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$, die nicht unzerstört schmilzt, sondern sich bei 522° in Krystalle von Sb_2S_3 und eine fl. Phase nach der Gleichung zersetzt: $\text{Sb}_4\text{OS}_6 (\text{fest}) \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 (\text{fest}) + \text{Fl.}$ Es existieren Mischkrystalle in begrenzten Verhältnissen zwischen Sb_2O_3 und Sb_4OS_6 . Das Eutektikum von Sb_2O_3 u. Sb_4OS_6 hat die Zus. des natürlichen Kermesits. Von den beiden Oxysulfiden, die nach SCHUMANN existieren sollen, bildet sich in der Tat bei der Krystallisation nur Sb_4OS_6 . Entgegen der Ansicht von L. ROSE sind feste Lsgg. im System $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3$ recht beschränkt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 415—19. 17/3. Neapel. Univ.-Institut f. pharmazeutische Chemie.) BYK.

W. Borchers, *Das Schmelzen von Kohlenstoff.* Vf. verweist gegenüber den Veröffentlichungen von LA ROSE (Ann. der Physik [4] 34. 95; C. 1911. I. 950), sowie von WATTS u. MENDENHALL (Ann. der Physik [4] 35. 783; C. 1911. II. 1202) auf seine früheren Arbeiten (Stahl u. Eisen 15. 404; C. 95. I. 1125; Ztschr. f. Elektrochem. 2. 163; 3. 215; C. 97. I. 850). (Metallurgie 9. 230—31. 8/4. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Louis Dunoyer, *Neue Beobachtungen über die Fluorescenz des Natriumdampfes.* Der Vf. beschreibt Vers., aus denen hervorgeht, daß der Grad der Reinheit des Natriums von großem Einfluß auf den Charakter der von weißem Licht erregten Fluorescenz des Dampfes ist. Es scheint, daß eine und dieselbe Lichtquelle in dem Gemisch aus Na-Dampf u. den verunreinigenden Gasen zwei verschiedenen schwingende Systeme zur Resonanz bringen kann: entweder das Atom des Natriums, welches die D-Linie emittiert, oder ein komplexeres System, das sie nicht emittiert und ein grünes kanneliertes Spektrum gibt. Die Hypothese, daß zumindest bei niedriger Temp. eine unstab. Verb. zwischen dem Na-Dampf und den aus dem Na entwickelten Gasen existiert, wird noch durch folgende Beobachtung gestützt: bei einer bestimmten Temp., zwischen 300 u. 400°, wird das Glas in viel geringerem Maße angegriffen als durch reinen Na-Dampf. Interessant ist ferner, daß die beiden erwähnten schwingenden Systeme gleichzeitig, in derselben Röhre, von nicht sehr verschiedenen Lichtquellen erregt werden können, wenn der Anteil der gasförmigen Verunreinigungen einen bestimmten Wert annimmt. Durch geeignetes Verschieben der beiden Kohleelektroden lassen sich in dem Dampf zwei fluoreszierende Bündel isolieren, von denen das eine dem positiven Krater, das andere der negativen Kohle entspricht. Wendet man reinen Na-Dampf an, so sind beide Bündel gelb; sind viel verunreinigende Gase anwesend, so sind beide Bündel grün. Es läßt sich aber ein Zwischenfall realisieren, bei dem das dem positiven Krater entsprechende Bündel grün, das der negativen Elektrode entsprechende Bündel gelb ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 815—18. [25/3.*].) BUGGE.

Margherita Tranbe-Mengarini und **Alberto Scala**, *Die Wirkung des reinen und des elektrolythaltigen destillierten Wassers auf Metalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 542; II. 111; C. 1909. II. 179. 1411; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 240; C. 1910. II. 14; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 505; C. 1911. I. 281.) Nachzutragen ist: Aus einer Nickel-Schale von 15 cm Durchmesser lösten sich in zwei Monaten 0,019 67 g Ni in eingegossenem W. Zinn-Stäbe und -Becher geben ebenfalls kolloidale Lsgg. Vf. betonen, daß sie ihre kolloidalen Lsgg. mit glänzenden, ausgedehnten, nicht pulverisierten Metalloberflächen erhalten haben. Dies spricht gegen die Vorstellung, daß die kolloidale Löslichkeit der Metalle auf einer durch kapillare Kräfte bedingten Adsorption beruht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 113—19. März. [12/1.] Rom.) BYK.

W. Reinders und **C. J. van Nieuwenburg**, *Gelatine und andere Kolloide als Verzögerer bei der Reduktion von Chlorsilber*. Es wurde die Einw. von Gelatine, Hühnereiweiß, Agar-Agar, Gummi arabicum, Säureviolett 6B und Ponceau 3R auf die Geschwindigkeit der Reduktion von Chlorsilber durch Ferrocitratlsg. untersucht. Mit Ausnahme von Ponceau 3R wirkten die untersuchten Stoffe alle deutlich verzögernd auf die Reduktionsgeschwindigkeit; am ausgeprägtesten war die Wrkg. bei Gelatine u. Eiweiß. Die Gelatine hat demnach in der photographischen Platte eine doppelte Aufgabe: sie wirkt beschleunigend auf die photochemische Zers. des Halogensilbers und verzögernd auf die nachfolgende Reduktion im Entwickler. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 36—40. Januar. Delft. Techn. Hochschule.) HENLE.

Ulrich Fischer, *Über die Affinität zwischen Jod und Silber*. Bei einer früheren Berechnung der Affinität zwischen Jod und Silber hatte NERNST eine erhebliche Differenz zwischen dem aus elektrochemischen und thermischen Größen berechneten Werten gefunden. Dies legte die Vermutung nahe, daß die damals benutzte THOMSENsche Zahl der Bildungswärme des AgJ zu niedrig sei. Der Vf. hat die Bildungswärme des Jodsilbers nach drei unabhängigen Methoden zu ermitteln gesucht. Erstens hat er sehr sorgfältige Spannungsmessungen in einem galvanischen Element, $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{J} | \text{Lsg. von KJ/J}_2$, bei verschiedenen Temp. und Konzentrationen ausgeführt und nach der HELMHOLTZschen Formel aus dem Temperaturkoeffizienten die Bildungswärme des Jodsilbers berechnet. Zweitens: In einem als Calorimeter dienenden Dewargefäß wurde Jod und Silber in Cyankalium zur Reaktion gebracht und zweitens festes Jodsilber in derselben Cyankaliumlsg. aufgelöst. Die Differenz der beiden erhaltenen Wärmetönungen ergibt die Bildungswärme des festen Jodsilbers. Drittens wurden die Lösungswärmen von Jodsilber und Chlorsilber in Cyankalium miteinander verglichen und unter Berücksichtigung der von THOMSEN und BRÖNSTED bestimmten Ionisierungswärmen des Cl' und J' die Bildungswärmen der festen Salze berechnet. Alle drei Methoden geben vorzügliche Übereinstimmung, nämlich nach 1. 15169 cal., nach 2. 14820 cal. und nach 3. 14980 cal. Ferner ergibt sich aus dem NERNSTschen Wärmetheorem unter Benutzung der bekannten spezifischen Wärmen des Jods, Silbers und Jodsilbers der Wert 15079 bei 15°. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 283—88. 15/4. [26/2.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Carlo Sandonnini, *Thermische Analyse des Systems Kupferchlorür-Kupferchlorid*. (Vgl. SS. 400, 477, 1180.) Nach POMA existiert bei gewöhnlicher Temp. eine Doppelverb. $\text{CuCl} \cdot 6\text{CuCl}_2$. Ob auch bei höherer Temp. Verbh. nach stöchiometrischen Verhältnissen existieren, untersucht Vf. durch thermische Analyse. Mischungen mit mehr als 33 Mol. % CuCl_2 geben beim Schmelzen Cl_2 ab, bis sie

diese Zus. erreicht haben. Alle Mischungen, die weniger als 33 Mol. % CuCl_2 enthalten, haben einen eutektischen Haltepunkt bei 380° . Doch tritt bei Mischungen unter 6% ein Krystallisationsintervall zwischen 416° und 390° auf, was Vf. so erklärt, daß CuCl in festem Zustand etwa 6% CuCl_2 löst. Das Eutektikum enthält 16,5 Mol.-% CuCl_2 . An die Existenz einer Verb. entsprechend 33 Mol.-% CuCl , glaubt Vf. trotz der ausgezeichneten Stellung einer derartigen Mischung nicht. Vielmehr hält er diese für zufällig und durch den äußeren Druck bedingt. Auch lassen sich aus den erstausgeschiedenen Krystallen Mischungen mit mehr als 33 Mol.-% CuCl_2 isolieren. (Atti del Reale Istituto Veneto delli Scienze 71. II. 553—59. 25/1. 1912 [26/11. 1911].) Byk.

Otto Barth, *Die Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit mechanisch noch gut bearbeitbarer, für Konstruktionszwecke verwendbarer Legierungen. I. Über die Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften der Bronzen durch Kobalt. Herstellung und Eigenschaften der Kobalt-Zinn-Legierungen.* Bei der Reduktion von Kobalt- u. Zinnoxid mit Holzkohle im HELBERGERSchen Induktionsofen entstehen stets kohlehaltige Legierungen (sehr hart, spröde, werden von Bohrer und Feile kaum angegriffen). Auch die bei der Reduktion mit Al nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verf. und beim Zusammenschmelzen aus den beiden Komponenten erhaltenen Legierungen sind sehr hart (Legierungen mit 20—90% Co lassen sich mit Werkzeugen nicht bearbeiten). Die Legierungen sind stärker als die Komponenten passivierbar (Maximum der Beständigkeit bei 40% Co). Ein Mo-Zusatz verschlechtert die mechanische Bearbeitbarkeit und die chemische Beständigkeit. Durch Zusatz von Cu zu der Legierung mit 40% Co entstehen schöne goldgelbe Bronzen, die neben guter mechanischer Bearbeitbarkeit eine ziemliche Beständigkeit gegen verd. HNO_3 zeigen. — Bei Metallen, die in HNO_3 passivierbar sind, wird die *Passivierbarkeit* durch Mischkrystallbildung derart erhöht, daß bei der Sättigungskonzentration des Mischkrystalles ein Maximum der Passivierbarkeit vorhanden ist. Das gleiche ist bei der B. von Verb. in diesen Legierungen der Fall, während eutektische Legierungen ein Minimum der Beständigkeit zeigen.

II. *Über den Einfluß des Cers auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums. Cerarme Aluminiumlegierungen* lassen sich durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Kryolith, Al_2O_3 u. CeF_3 , durch Zusammenschmelzen von Al mit CeF_3 bei 1000° , sowie durch Zusammenschmelzen von Al u. Ce herstellen. Der Zusatz einer geringen Menge Ce (bis 2%) erhöht die Festigkeit und Dehnung des Al ganz erheblich, ohne die mechanische Bearbeitbarkeit zu verschlechtern. Die Löslichkeit des Al in HCl u. Alkalilauge wird durch den Ce-Gehalt nicht beeinflusst, die in verd. HNO_3 dagegen vergrößert. Der Einfluß des Ce beruht hauptsächlich auf seiner reinigenden Wrkg. Die ungünstige Wrkg. auf die Beständigkeit gegen HNO_3 führt Vf., da das Al etwas Si enthielt, auf die B. von Cersilicid zurück. (Metallurgie 9. 261—76. 22/4. Aachen. Metallhüttenm. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Ferdinand Bernard Thole, *Viscosität und Assoziation.* Teil II. *Die Viscosität geometrischer Isomeren.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 97. 2596; C. 1911. I. 643.) Die viscosimetrische Unters. von ungesättigten Säuren und Estern, von Oxinen und Phenylhydrazonen ergibt, daß die *Viscosität* wie andere physikalischen Eigenschaften von der relativen Stellung der mit Restaffinität begabten Gruppen abhängt. Bei den SS. haben die mit benachbarten ungesättigten Gruppen

(Maleinsäure) die kleinere Viscosität als die mit gegenüberstehenden (Fumarsäure), da die gegenseitige Absättigung der benachbarten Gruppen die Assoziation verhindert. Bei den Estern hat die benachbarte Form die höhere Viscosität. Die praktisch gleichen Viscositäten von Mesacon- und Citraconsäure werden dadurch erklärt, daß die Methylgruppe die Symmetrie erhöht. Ganz analog haben bei den aromat. Oximen die α -Oxime die geringere Viscosität. Bei den Phenylhydrazonen (Campher, Benzaldehyd und Acetaldehyd) liegen kompliziertere Verhältnisse vor. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 552—58. März. East London College.) FRANZ.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf die tertiären Alkohole; neue Methode zur Diagnose der hochmolekularen Alkohole.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 1440.) Nachzutragen ist folgendes. Acetat des Methylpropylisoamylcarbinols, Kp. 209—210°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 377—81. 16/4. DÜSTERBEHN.

I. Traubenberg, *Über das Betulin.* Für *Betulin* fand Vf. nach der Siedepunktmethode in Chlf. das Mol.-Gew. $C_{24}H_{40}O_8$, also das Doppelte der empirischen Zus.: $C_{12}H_{20}O$. — Für das *Diacetat*, $[\alpha]_D = +14,26^\circ$ in Bzl., wurde in Benzollsg. der Wert $C_{28}H_{44}O_4$ gefunden. — Dem *Betulin* kommt also die Formel $C_{24}H_{38}(OH)_2$ zu; F. 252° ; $[\alpha]_D = +15,68^\circ$ in Chlf. Krystallisiert mit $\frac{1}{2}H_2O$, welches es bei 120—130° verliert. — *Benzoessäureester des Betulins*, $C_{24}H_{38}O_2(COC_6H_5)_2$, aus Betulin und Benzoessäureanhydrid bei 170—175° 13 Stdn. lang. F. 145—147°. — Betulin gibt Farbenrkk. analog dem Cholesterin: 1. Reaktion nach HESS: Eine Lsg. in Chlf. färbt H_2SO_4 gelb; die Farbe wird bald rot mit grüner Fluorescenz. 2. Reaktion nach LIEBERMANN: Eine Lsg. in Essigsäureanhydrid gibt mit einigen Tropfen H_2SO_4 violette Färbung, die bald braun wird. 3. Reaktion nach HIRSCHSON: Eine Lsg. in Trichloressigsäure zeigt violette Fluorescenz. 4. Reaktion nach TSCHUGAJEW: Zu einer Lsg. in Essigsäureanhydrid wird ein Überschuß von Acetylchlorid und etwas $ZnCl_2$ zugegeben; nach kurzem Aufkochen entsteht eine dunkelrote Färbung. — Vf. zählt das Betulin mit Onokol, Arnidiol und Pharadiol zu einer besonderen Gruppe zweiwertiger, rechtsdrehender Phytosterine. — Bei der Oxydation des Betulins mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. konnte Essigsäure nachgewiesen werden; bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. wurde ein Keton, $C_{24}H_{38}O_2$, erhalten; F. 177° ; Krystalle aus A.; Ausbeute 50%. — *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{38}ON \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 130° . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 132—38. 15/2. 1912. [26/11. 1911.] Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

William M. Dehn, *Die Einwirkung von Tetrabromäthan auf organische Basen.* In dem Referat auf S. 1540 muß in den Zeilen 1, 2, 22 und 23 statt Tetrabrommethan stets Tetrabromäthan gelesen werden; in der Zeile 9 und 22 soll es ferner heißen: *Tribromäthylen* (statt Tribrommethylen). Redaktion.

William Jackson Pope und **John Read**, *Asymmetrische Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs von einfacher Molekularconstitution.* Die bei der Spaltung einfacher d,l-Verbb. oft eintretenden Schwierigkeiten ließen es wünschenswert erscheinen, den durch die Unterss. von LE BEL und von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3508; C. 1900. I. 283) interessant gewordenen Fall der Methyläthylpropylisobutylammoniumsalze erneut zu prüfen, wobei sich herausstellte, daß eine Spaltung mittels d- β -Camphersulfosäure oder d- α -Bromcampher- π -sulfosäure nicht durchzuführen war. LE BELS Beschreibung des Äthylpropylisobutylamins macht es sehr wahrscheinlich, daß er diese Verb. und daher auch die entsprechende

quartäre Methylverb. gar nicht in der Hand gehabt hat; MARCKWALDS Angaben haben sich bestätigt.

p-Toluolsulfoisobutylamid, $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus *p*-Toluolsulfochlorid und Isobutylamin beim Schütteln mit 10%_{ig} wss. NaOH, farblose Prismen aus PAe., F. 74–75°. — *p-Toluolsulfopropylisobutylamid*, $C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus 200 g *p*-Toluolsulfobutylamid, 20 g KOH, etwas überschüssigem Propylbromid und etwas A. bei 5-stdg. Erhitzen auf 120 bis 125°, Krystalle aus A., F. 54,5°. — *Propylisobutylamin*, Öl, Kp. 122–124°, liefert bei 6-stdg. Erhitzen mit C_2H_5J und alkoh. KOH *Äthylpropylisobutylamin*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 142–147°; $(C_6H_5)_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$, orange Nadeln aus A., F. 204–207° (Zers.). — *Methyläthylpropylisobutylammoniumjodid*, $C_{10}H_{24}NJ$, aus Äthylpropylisobutylamin und CH_3J , Krystalle aus Aceton, F. 195°, sl. in W., Chlf., A., unl. in Ä. — $(C_{10}H_{24}N)_2PtCl_6$, gelbe Krystalle aus A., F. 241° (Zers.), ll. in W. — $C_{10}H_{24}N \cdot AuCl_4$, gelbe Schuppen aus A., F. 101°. — *d-β-Camphersulfonat*, $C_{20}H_{30}O_4NS = C_{10}H_{24}N \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{16}O$, farblose Nadeln aus Essigester + A., F. 224 bis 225°, $[\alpha]^{17}_{Hg}$ grün = +16,4° (0,3756 g in 30 ccm der wss. Lsg.). — *d-α-Bromcampher-π-sulfonat*, $C_{20}H_{30}O_4NBrS$, Krystalle aus Essigester, F. 182°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., $[\alpha]^{17}_{Hg}$ grün = +73,5°, $[\alpha]^{17}_D = +59,2°$ (0,1899 g in 30 ccm der wss. Lsg.).

Läßt man CH_3J in Ä. auf Äthylpropylisobutylamin einwirken, so entsteht *Dimethylpropylisobutylammoniumjodid*, $C_6H_{12}NJ$, farblose Nadeln aus A. + Ä., F. ca. 170° (Zers.). $(C_6H_{12}N)_2PtCl_6$, orange Schuppen aus A., wl. in A., W. Dagegen liefert Tripropylamin mit oder ohne Ä. nur Methyltripropylammoniumjodid; analog entsteht nur *Methyltriäthylammoniumjodid*, $C_7H_{18}NJ$, Nadeln aus A. + Ä., F. oberhalb 230°; $(C_7H_{18}N)_2PtCl_6$, orange Krystalle aus W., F. oberhalb 220°. Dieses verschiedenartige Verhalten ist so zu erklären, daß unter günstigen Bedingungen eine der möglichen Dissoziationen der quartären Ammoniumbasen so bevorzugt wird, daß eine Substitution des beteiligten Radikals eintritt. (Journ. Chem. Soc. 101. 519–29. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Amouroux und Murat, *Verschiedene Synthesen, ausgehend vom Butyron*. Aus *Butyron*, Kp.₇₆₀ 144–145°, D.⁰ 0,8195, $n_D = 1,414$, und Isoamylmagnesiumbromid erhielten Vf. *Isoamylidipropylcarbinol* in einer Ausbeute von 70%. Farblose, dickliche, angenehm riechende Fl., Kp.₁₇ 114–116°, D.⁰ 0,8548, D.¹⁰ 0,8388, $n_D = 1,443$, Mol.-Refr. 58,7, ber. 58,8. Geht beim Überleiten über Tonerde bei 300° in den *Äthylen-KW-stoff*, $C_{12}H_{24}$, Kp.₇₆₀ 190–191°, über, welcher durch H in Ggw. von Ni leicht zum *Isoamylidipropylmethan*, petroleumartig riechende Fl., Kp.₇₆₀ 189°, D.¹⁴ 0,7538, reduziert wird. — Aus *Butyron* und Isobutylmagnesiumchlorid entsteht in einer Ausbeute von nur 20%, infolge einer Nebenrk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 298; C. 1905. II. 751), *Isobutylidipropylcarbinol*, dickliche Fl. von schwachem Geruch, Kp.₂₀ 112–114°, D.⁰ 0,8577, D.¹⁴ 0,8445, $n_D = 1,439$, Mol.-Refr. 53,6, ber. 54,2, liefert beim Überleiten über Tonerde den *Äthylen-KW-stoff*, $C_{11}H_{22}$, Kp.₇₆₀ 180–183°. — *Butyron* und C_6H_5MgBr liefern *Phenylidipropylcarbinol*, farblose, sirupöse Fl. von fadem Geruch, Kp.₂₆ 134°, D.⁰ 0,9589, D.¹⁵ 0,9470, $n_D = 1,516$, Mol.-Refr. 58,8, ber. 59,4; Acetat, Kp.₁₀ 160° unter geringer Zers. Beim Überleiten über Tonerde entsteht *Phenylpropylbutylen*, Kp.₇₆₀ 228°, bildet mit Nitrosylchlorid ein Nitrosochlorid, weiße Krystalle, F. 112° unter Zers.

Aus *Butyron* und Benzylmagnesiumchlorid erhält man in mäßiger Ausbeute (wegen der B. von Dibenzyl) *Benzylidipropylcarbinol*, etwas gelbliche, ölige Fl. von angenehm aromatischem Geruch, Kp.₃₀ 161–163°, D.⁰ 0,9506, D.¹⁵ 0,9386, $n_D = 1,513$, Mol.-Refr. 65,2, ber. 64,8, liefert beim Überleiten über Tonerde den *Äthylen-KW-stoff*, $C_{14}H_{30}$, Kp.₇₆₀ 246–248°, D.¹⁰ 0,902, welcher durch H in Ggw. von Ni zum *Benzyl-*

4-heptan, Kp.₇₅₆ 241—243°, D.¹⁴ 0,854, reduziert wird u. mit Nitrosylechlorid ein Nitroschlorid, weiße Krystalle, F. 115°, bildet. — Mit Cyclohexylmagnesiumchlorid endlich reagiert das Butyron unter B. von *Cyclohexyldipropylcarbinol*, farblose, dickliche Fl. von schwachem Fruchtgeruch, Kp.₁₁ 128—130°, D.^o 0,9157, D.¹⁹ 0,9025, $n_D = 1,469$, Mol.-Refr. 60,9, ber. 61,3, liefert beim Überleiten über Tonerde den *Äthylen-KWstoff*, C₁₃H₂₅, Kp.₇₅₅ 226—228°, D.²¹ 0,8441, welcher mit Nitrosylechlorid ein Nitroschlorid, Krystalle, F. 110° unter Zers., bildet und durch H in Ggw. von Ni bei 250° zum *Cyclohexyl-4-heptan*, farblose Fl. von sehr schwachem Geruch, Kp.₇₆₀ 228°, reduziert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 992—94. [15/4.*]) DÜSTERBEHN.

F. M. Jaeger, *Die photochemischen Veränderungen von Ferri-Trichloracetat*. Die farblose Lsg., die sich durch Schütteln von frisch gefälltem Fe₂O₃ mit überschüssiger Trichloressigsäure im Dunklen bildet, gibt im Licht eine weiße kristallinische Fällung unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Bei überschüssigem Fe₂O₃ ist die Fl. orangegelb und nicht lichtempfindlich. Im allgemeinen wurde das lichtempfindliche Fe-Salz durch doppelte Umsetzung von Ferrisulfat mit Ba-Trichloracetat gewonnen. Vielfach wurde mit sehr konzentrierten Lsgg. gearbeitet, weil die Erscheinungen hier einfacher sind. Das Eisen ist in der Lsg. als Ferriion enthalten. Das entwickelte Gas besteht aus reiner CO₂. Die Krystalle sind nach einer Cl-Best. und namentlich nach ihren kristallographischen Eigenschaften *Hexachloräthan*, C₂Cl₆. Bei Ggw. von O₂ entstehen noch andere Prodd., freies Cl₂ und Chlf.; das Ferriion ist z. T. zum Ferroion reduziert. Das neutrale Ferrisalz absorbiert das ganze sichtbare Violett und Blau und $\frac{2}{3}$ des Grün, die saure Lsg. dagegen nur $\frac{2}{3}$ des Violett. Die Lichtempfindlichkeit ist im Gelb und Rot gleich Null, im Blau 3- bis 4-mal so stark wie im Grün. Die Lichtwrkg. wird mit der Temp. und der Elektrolyse verglichen. Bei Temperaturerhöhung tritt Hydrolyse und B. von Chlf. und CO₂ ein; bei der Elektrolyse entsteht anodisch Cl₂, kathodisch Ferrosalz. Immerhin bietet der photochemische Prozeß gewisse Analogien zur Elektrolyse, da diejenige des Ions der Essigsäure normalerweise zu CO₂ und C₂H₆ führt, welche letzterem C₂Cl₆ bei der Trichloressigsäure entsprechen würde. Doch wird bei Elektrolyse einer wss. Lsg. von Trichloressigsäure keineswegs C₂Cl₆ erhalten, sondern vielmehr Cl₂, COCl₂ und *Trichloressigsäuretrichlor-methylester* (CCl₃·CO₂·CCl₃). Der Ester wird durch Al₂Cl₆ allerdings leicht in C₂Cl₆ + CO₂ aufgespalten, so daß man den genannten Ester als Zwischenprod. der Lichtrk. annehmen kann, wenn auch zunächst ein direkter Beweis hierfür fehlt. Der Ester ist ll. in Ä.; in A. oder feuchtem Ä. mit lebhafter Gasentw. Mit NH₃ B. von wahrscheinlich Trichloracetamid. Leicht zu unterkühlen. Nach BEILSTEIN sollte der Ester identisch sein mit *Monochlorameisensäurepentachloräthylester* (Cl-CO-OC₂Cl₅). Dieser letztere hat bei 23,5° die D. 1,7336; Kp.₇₅₈ 205,2° ohne Zers., Kp.₂₃ 104°. F. 23,7°. Leicht zu unterkühlen, bei Animpfung geringe lineare Krystallisationsgeschwindigkeit. Bedeutende Krystallisationswärme. Dünne, farblose, monokline Platten oder Nadeln mit rechteckiger Begrenzung und starker Doppelbrechung; die kleinste Elastizitätsachse fällt in die Längsrichtung, die gleichzeitig die der optischen Achsenebene ist; die Bisectrix hat negativen Charakter; sehr schwache Dispersion. Mit NH₃ gibt der letztere Ester Trichloracetamid. Die beiden Ester sind voneinander verschieden; der letztere zersetzt sich mit kaltem W. sehr viel langsamer als der erstere, und ihre FF. unterscheiden sich um 10°. Zusatz von Trichloressigsäure beschleunigt die Zers. des Ferritrichloracetats im Licht; doch glaubt Vf., daß dies nur an der besseren Ausnutzung des Lichtes infolge der Entfärbung liege. Es wurden auch einige Verss. mit *Ferripentachlorpropionat* gemacht, das auch lichtempfindlich ist und C₂Cl₄ gibt; dies entspricht der thermischen Zerss. der S. nach BOESEKEN. Doch kann diese Rk.

nicht ohne weiteres mit der Lichtwrkg. auf das Trichloracetat in Parallele gesetzt werden. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings. 1911. 342—56. 22/11. [15/9.] 1911. Groningen. Lab. for Inorg. and Phys. Chem. of the Univ.) BYK.

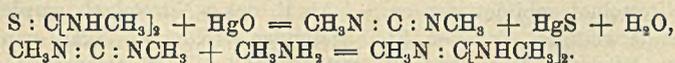
Alfred Charles Dunningham, *Eine genaue Untersuchung des Dreikomponentensystems: Natriumoxyd, Essigsäureanhydrid, Wasser*. Das System: Natriumoxyd, Essigsäureanhydrid, Wasser wurde durch Analyse der festen und fl. Phasen bei 0, 5, 15, 20, 30, 45, 60 und 75° untersucht; die Natur der festen Phase ergibt sich auch im allgemeinen aus den charakteristischen Krystallformen der auftretenden Verbb. Die erhaltenen Resultate findet man in Tabellen und Diagrammen im Original. Bei 0° wird die Löslichkeit von $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis zur Sättigung mit $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur wenig beeinflusst; letzteres ist dann lange die stabile Phase, bis für ein kurzes Konzentrationsgebiet $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ u. schließlich $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ folgen; die Kurve des letzteren wird durch die Gefrierkurve der Essigsäure unterbrochen. Bei 15° erscheint $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ mit einem kurzen Kurvenstück. Die 30°-Isotherme zeigt wesentlich andere Eigenschaften als DUKELSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 114; C. 1909. I. 1644) angegeben hat; so konnte weder die Existenz von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, noch die Unterbrechung der $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ -Kurve bestätigt werden; das Wiederauftreten von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ erfolgt vielmehr erst bei höherer Temp. Bei 60° ist $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verschwunden; bei 75° gibt es nur noch zwei feste Phasen, die Essigsäure enthalten, nämlich $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 431—44. März. Northwich, Cheshire. Sir JOHN DEANE's Grammar School.) FRANZ.

Mary Cunningham und Charles Dorée, *Die Einwirkung von Ozon auf Cellulose*. Baumwolle wird durch ca. 2%ig. Ozon in ein ähnliches Prod. wie durch Chlorkalk verwandelt; es dürfte daher ein *Celluloseperoxyd* entstehen. Feuchte Baumwolle wird sehr schnell angegriffen. Das Peroxyd ist unl. in W. u. zers. sich bei 80°, es ist verschieden von Hydralcellulose; gleichzeitig wird die Faser sauer. Diese S. ist unl. in W., wird aber durch hartes W. neutralisiert und entfernt; sie enthält furfuraldehydliefernde Gruppen. Durch Kochen mit W. oder Digerieren mit Alkali wird die S. gel., wobei typische *Oxycellulose* zurückbleibt. Die technische Bleiche mit Ozon und Chlorkalk muß also zu einer Schwächung der Faser führen. Jute, die im trockenen Zustande recht beständig gegen Ozon ist, wird in Ggw. von W. unter B. von CO_2 oxydiert, wobei die Faser sauer wird. Entfernt man die S. durch Kochen mit W. oder Alkalien, so entstehen Ameisensäure und Essigsäure neben nichtflüchtigen Säuren; die zurückbleibende neutrale Faser hat die Eigenschaften einer Oxycellulose mit hohem Gehalt an Furfuraldehyd, so daß mehr der Lignonkomplex als die α - und β -Cellulosegruppen angegriffen werden. Wenn auch die ozonisierte Faser hauptsächlich die Eigenschaften eines unbeständigen Peroxyds zeigt, so spricht die B. von Ameisensäure doch für das Vorhandensein von Ozonidgruppen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 497—512. März. London. Borough Polytechn. Inst. Chem. Department.) FRANZ.

Edward L. Joseph, *Die Einwirkung von Ozon auf Cellulose*. Aus den Resultaten der vorst. Arbeit kann der Schluß gezogen werden, daß die *Ozonbleiche* die Faser zerstört; das würde jedoch den Tatsachen nicht entsprechen, vielmehr erhält man hierbei die festeste Faser. Natürlich arbeitet man in der Praxis mit viel kleinerer Ozonkonzentration. (Chem. News 105. 107—8. 1/3. [19/2.] London. S.W. 96. Victoria Street.) FRANZ.

André Meyer, *Einwirkung des Oxyharnstoffes auf einige β -Ketosäureester*. Man trägt in die wss.-alkoh. Lsg. von Oxyharnstoff, erhalten aus Kaliumcyanat u. Hydroxylaminchlorhydrat, bei 10° allmählich eine alkoh. Lsg. des β -Ketosäureesters ein, läßt einige Stdn. in der Kälte, dann einige Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, filtriert das ausgeschiedene KCl ab, entfernt den A. im Vakuum, erschöpft den Rückstand durch sd. Essigester, Chlf. oder Bzl. u. verarbeitet den Auszug in üblicher Weise. Die Ausbeuten sind sehr mäßig. — Aus *Acetessigester* wurden 2 Prodd. erhalten. Durchscheinende Blättchen, F. 42—43°, ein *Additionsprod.* aus äquimolekularen Mengen Ester u. Oxyharnstoff von der Zus. $C_7H_{14}O_6N_2$, ll. in A. u. Essigester, zl. in k. Eg., wl. in k. Bzl., zl. in sd. Ä., fast unl. in PAe., reduziert $KMnO_4$, nicht aber ammoniakalische Silberlsg. oder FEHLINGsche Lsg., wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Die zweite *Verb.* ist den vorhergehenden sehr ähnlich, enthält aber $\frac{1}{2}$ Mol. W. weniger, entspricht also der Formel $C_7H_{12}O_4N_2 + 0,5H_2O$, farblose Nadeln aus Ä. oder Bzl., F. 45°. — Aus *Benzoylessigester* wurde eine geringe Menge einer *Verb.* $C_{12}H_{14}O_4N_2$ erhalten; weiße Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 98—99°, wl. in k. verd. Ä., Bzl., Ä., leichter in Essigester. — *Oxalessigester* endlich lieferte eine *Verb.* $C_{18}H_{28}O_{12}N_4$, farblose Prismen aus Bzl., F. 77° unter Zers., neben einer geringen Menge eines Hydrats $C_{18}H_{30}O_{13}N_4$, welches im Vakuum unter Verlust von 1 Mol. W. in die vorhergehende *Verb.* übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 989—92. [15/4.*]) DÜSTERBEHN.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der methylierten Guanidine*. (Kurzes Ref. nach Arch. der Pharm. s. C. 1911. II. 1216.) Nachzutragen ist folgendes. *1,1-Dimethylguanidin*, NH: $C[NH_2] \cdot N[CH_3]_2$, aus Thioharnstoffmethyljodid u. 33%ig. absol.-alkoh. Dimethylaminlsg. im Rohr bei 100°. $C_5H_9N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Nadeln aus h. W., F. 248° unter Zers. u. vorherigem Sintern. $[C_5H_9N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$, Nadeln, zers. sich bei 225°. Pikrat, Prismen, F. 230°. — *Trimethylthioharnstoffjodmethylat* [*Tetramethylpseudothioharnstoffhydrojodid*], $[CH_3N : C(N[CH_3]_2)(SCH_3)]HJ$, liefert bei der Einw. von 15%ig. alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° an Stelle von 1,1,3-Trimethylguanidin das *1,1,2-Trimethylguanidin*. Das Pt-Salz des letzteren bildet feine, in W. ll. Nadelchen vom F. 172—173°. — Das nach dem HOFMANNschen Verf. dargestellte s. *Trimethylguanidin* verdankt seine B. den beiden folgenden Rkk.:



Das Hydrojodid bildet lange, in A. swl. Nadeln, die bis 290° unverändert bleiben. — *1,3-Dimethyl-2-äthylpseudothioharnstoffhydrojodid* liefert beim Erhitzen mit Dimethylamin 1,2,3-Trimethylguanidin, ebenso *Tri-* und *Tetramethylthioharnstoffjodmethylat* bei der Einw. von Methylamin.

Aus Tetramethylthioharnstoffjodmethylat u. alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° entsteht *1,1,2,2-Tetramethylguanidin*, NH: $C[(CH_3)_2]_2$. $C_5H_{13}N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Nadelchen aus h. W., F. 142—144°, swl. in W. Das Pt-Salz bildet in W. all. Nadelchen. Das Pikrat, zu viereckigen, gleichseitigen Tafeln zusammengelagerte Nadeln, F. 130°, ist zll. in W. — Das *1,1,2,3-Tetramethylguanidin* läßt sich auch durch Erhitzen von 1,2,3-Trimethylpseudothioharnstoffhydrojodid mit Dimethylaminlsg. gewinnen, wobei als Nebenprod. s. Trimethylguanidin entsteht. Pikrat des 1,1,2,3-Tetramethylguanidins, kurze Prismen, F. 158—160°, zll. in W. Zu einem ähnlichen Resultat führt die Einw. von Dimethylaminlsg. auf 1,2-Dimethylthioharnstoffjodäthylat [1,3-Dimethyl-2-äthylpseudothioharnstoffhydrojodid], wobei die B. von 1,2,3-Trimethylguanidin eine noch reichlichere ist. Die B. des 1,2,3-Trimethylguanidins bei diesen beiden letzten Rkk. kommt wahrscheinlich in der Weise zustande, daß ein Teil des Jodäthylats, bezw. Jodmethylats eine Zers. unter Abspaltung von

Methylamin erfährt, das sich dann mit unverändert gebliebenem Jodäthylat, bezw. Jodmethylat in bekannter Weise umsetzt. — Bei der Einw. von Methylamin auf Trimethylsulfoharnstoffjodmethylat [1,1,2,3-Tetramethylpseudothioharnstoffhydrojodid] entsteht kein 1,1,2,3-Tetramethylguanidin, sondern 1,2,3-Trimethylguanidin. Die B. der letzteren Verb. kann man sich hier in der Weise erklären, daß aus anfangs entstandenem a. Tetramethylguanidin eine Verdrängung des Dimethylaminrestes durch den Methylaminrest stattfindet, oder daß der Tetramethylpseudothioharnstoff selbst diese Verdrängung erfährt u. die dabei resultierende Trimethylverb., $\text{CH}_3\text{N} : \text{C}[\text{NHCH}_3][\text{SCH}_3]$, mit Methylamin in bekannter Weise in Rk. tritt. Jedenfalls konnte Dimethylamin unter den Reaktionsprodd. nachgewiesen werden.

Ebensowenig wie aus Methyliminokohlensäureester u. Dimethylamin ließ sich aus *Methyliminodithiokohlensäureester* und Dimethylamin das Pentamethylguanidin darstellen; es entstand im letzteren Falle *Trimethylharnstoff*; Au-Salz, $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_3]_2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, flache Nadeln oder Tafeln, F. 73—75°, ll. in W. Der gleiche Trimethylharnstoff, F. 75,5°, entsteht auch durch Einw. sd., alkoh. AgNO_3 -Lsg. auf Trimethylsulfoharnstoff. — Die Darst. von *Pentamethylguanidin* gelang schließlich durch Einw. von Dimethylamin auf den freien 1,1,2,3-Tetramethylpseudothioharnstoff bei gewöhnlicher Temp.; Au-Salz, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, feine Nadelchen aus h. W., F. 130—132°. Das Pt-Salz ist in W. ll. Das Pikrat, lange Nadeln, F. 160 bis 162°, ist gleichfalls ll. in W. Bei der Einw. von Methylamin auf das Jodmethylat des Tetramethylthioharnstoffes entsteht kein Pentamethylguanidin, sondern 1,2,3-Trimethylguanidin, neben etwas a. Tetramethylguanidin. Bei der B. des 1,2,3-Trimethylguanidins durch die letztere Rk. ist ebenfalls eine Verdrängung von Dimethylamin durch Methylamin anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 328—93. 3/4. [5/3.] DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman und J. Vermeulen, *Die Nitrierung des Toluols*. (Vgl. VAN DEN AREND, Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 408; C. 1910. I. 520.) Nachdem die Gefrierpunktskurven für Gemische von o- und p- und von o- u. m-Nitrotoluol von neuem bestimmt waren, wurde die Nitrierung des *Toluols* mit HNO_3 von der D. 1,475 bei +30° nochmals quantitativ untersucht. Die Berechnung aus den für die EE. des Reaktionsprod. ermittelten Werten ergab, daß 58,8% o-, 4,4% m- und 36,8% p-Nitrotoluol gebildet werden. — Als E. des *p-Nitrotoluols* wurde im Gegensatz zu anderweitigen Angaben 51,4° gefunden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 891—97. 8/2. [27/1.*] Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Gustaf Jim Östling, *Der Einfluß von drei- und viergliedrigen Kohlenstoffringen auf die Refraktion und Dispersion organischer Verbindungen*. Der Vergleich der unter Benutzung der Atomrefraktionen von EISENLOHR (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 585; C. 1911. I. 624) berechneten *Mol.-Refr.* von Cyclopropanderivaten mit den empirischen nach LORENTZ-LORENZ berechneten ergibt ein Inkrement für den Cyclopropanring von 0,71 für M_D , das durch Konjugation mit ungesättigten Gruppen erhöht wird; für den Cyclobutanring beträgt das Inkrement für M_D 0,48. Auf die *Mol.-Dispersion* haben die beiden Ringe praktisch keinen Einfluß, wohl aber im Falle einer Konjugation mit einer Doppelbindung. Die sonst gegen konstitutionelle Einflüsse sehr empfindliche *molekulare magnetische Rotation* wird durch die B. des Cyclopropanringes nicht sehr verändert.

Experimentelles. 1,2-Dimethylcyclopropan, aus β, δ -Dibrompentan in 75% ig. A. u. Zn-Staub bei 60°, Kp_{-761} 32,4—33,2°, $D_{20}^{22,2}$ 0,6754 (für die Temp.-Korrektur von D.D. wurde 0,0008 per 1° benutzt), $M_a^{19,6} = 23,67$, $M_D^{19,6} = 23,77$, $M_\beta - M_a = 0,40$, $M_\gamma - M_a = 0,62$; addiert bei 0° in Ä. 2Br. — β -Methylpentan- β, δ -diol,

HO·C(CH₃)₂·CH₂·CH(CH₃)·OH, D.¹⁷₄ 0,9240, M_a^{16,7} = 32,83, M_D^{16,7} = 32,99, M_β - M_α = 0,51, M_γ - M_α = 0,81. — 1,1,2-Trimethylcyclopropan, aus β-Methylpentan-β,δ-diol bei Einw. von HBr und Behandeln des Dibromids mit Zn-Staub und A., Kp.₇₆₈ 59—60°, D.^{15,3}₄ 0,6888, M_a^{14,5} = 28,75, M_D^{14,5} = 28,91, M_β - M_α = 0,50, M_γ - M_α = 0,81; entfärbt KMnO₄ momentan. — Tanacetone, Kp.₇₆₀ 201—202°, D.^{15,1}₄ 0,9193, M_a^{15,6} = 44,52, M_D^{15,6} = 44,75, M_β - M_α = 0,71, M_γ - M_α = 1,12. — Tanacetylalkohol, Kp.₇₅₇ 209,8—210,1°, D.^{16,1}₄ 0,9202, M_a^{17,2} = 45,89, M_D^{17,2} = 46,12, M_β - M_α = 0,72, M_γ - M_α = 1,14. — α-Thujaketonsäuremethylester, D.^{18,1}₄ 1,0126, M_a¹⁷ = 52,92, M_D¹⁷ = 53,19, M_β - M_α = 0,89, M_γ - M_α = 1,42; liefert bei der Dest. im Vakuum den Ester, CH₃·CO·CH₂·CH₂·C(C₆H₇):CH·CO₂CH₃ (analog der Umwandlung der α- in die β-Säure), D.^{17,7}₄ 0,9940, M_a^{16,85} = 54,98, M_D^{16,85} = 55,32, M_β - M_α = 1,16, M_γ - M_α = 1,89. — α-Tanacetondicarbonsäuremethylester, Kp. 241—242°, Kp.₁₂ 126—127°, D.^{18,0}₄ 1,0535, M_a^{16,5} = 54,48, M_D^{16,5} = 54,75, M_β - M_α = 0,88, M_γ - M_α = 1,42. — α-Thujen, Kp.₇₅₅ 151—152°, D.^{17,4}₄ 0,8294, M_a^{16,05} = 43,94, M_D^{16,05} = 44,18, M_β - M_α = 0,81, M_γ - M_α = 1,29. — Thujan, Kp.₇₅₆ 156,2 bis 156,8°, D.^{10,5}₄ 0,8142, M_a^{20,2} = 44,48, M_D^{20,2} = 44,68, M_β - M_α = 0,69, M_γ - M_α = 1,12.

Cylen, Kp.₇₆₁ 153°, D.^{6,6}₄ 0,8440, M_a^{60,0} = 42,38, M_D^{66,0} = 42,58, M_β - M_α = 0,69, M_γ - M_α = 0,97. — β-Pinolen (Cyclofenchen), Kp.₇₄₈ 143—143,5°, D.^{16,2}₄ 0,8624, M_a^{16,2} = 42,50, M_D^{16,2} = 42,71, M_β - M_α = 0,69, M_γ - M_α = 1,09; molekulare magnetische Rotation = 9,478 (20°) (T. M. LOWRY). — Cyclopropan-carbonsäure, F. 9—10°, Kp.₇₆₀ 183,2—184°, D.^{19,7}₄ 1,0897, M_a^{20,9} = 20,59, M_D^{20,9} = 20,69, M_β - M_α = 0,35, M_γ - M_α = 0,57. — Cyclopropan-carbonsäuremethylester, K.₇₆₄ 119°, D.^{20,1}₄ 0,9848, M_a^{19,1} = 25,26, M_D^{19,1} = 25,40, M_β - M_α = 0,42, M_γ - M_α = 0,68. — Cyclopropan-1,1-dicarbonsäureäthylester, Kp. 214—215°, D.^{19,1}₄ 1,0624, M_a¹⁸ = 45,38, M_D¹⁸ = 45,62, M_β - M_α = 0,72, M_γ - M_α = 1,18. — Cyclopropan-1,2-dicarbonsäuremethylester, Kp.₇₆₀ 219—220°, D.^{15,0}₄ 1,1584, M_a^{14,3} = 36,24, M_D^{14,3} = 36,44, M_β - M_α = 0,61, M_γ - M_α = 0,97.

Cyclobutan-carbonsäure, Nadeln, F. -6°, Kp.₇₅₉ 195—195,6°, D.^{18,1}₄ 1,0577, M_a¹⁹ = 24,99, M_D¹⁹ = 25,12, M_β - M_α = 0,39, M_γ - M_α = 0,65. — Cyclobutan-carbonsäureäthylester, Kp.₇₅₀ 151°, D.^{19,85}₄ 0,9525, M_a^{18,5} = 34,23, M_D^{18,5} = 34,41, M_β - M_α = 0,54, M_γ - M_α = 0,87. — Nopinon, Kp.₄₃ 118,2°, D.^{16,65}₄ 0,9827, M_a^{15,56} = 39,71, M_D^{15,56} = 39,94, M_β - M_α = 0,66, M_γ - M_α = 1,05. — Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuremethylester, Kp.₂₀ 114—114,5°, D.^{17,3}₄ 1,1191, M_a^{17,8} = 40,59, M_D^{17,8} = 40,79, M_β - M_α = 0,62, M_γ - M_α = 1,02. — Pinonsäuremethylester, Kp.₁₁ 127,6—128°, Kp.₇₅₅ 254—255°, D.^{15,2}₄ 1,0187, M_a^{16,0} = 52,62, M_D^{16,0} = 52,90, M_β - M_α = 0,86, M_γ - M_α = 1,37. — Norpinsäuredimethylester, Kp.₁₁ 113—113,8°, Kp.₇₅₆ 228—229°, D.^{14,3}₄ 1,0700, M_a¹⁷ = 49,72, M_D¹⁷ = 49,96, M_β - M_α = 0,78, M_γ - M_α = 1,26. — Glykol, C₉H₁₈O₂, aus Pinsäureäthylester bei der Reduktion mit Na und A., Kp.₁₇ 166—167°, D.^{19,8}₄ 0,9947, M_a^{19,7} = 44,71, M_D^{19,7} = 44,92, M_β - M_α = 0,68, M_γ - M_α = 1,09.

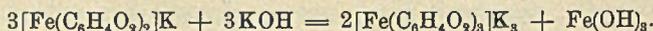
Vinylcyclopropan(?), Kp.₇₅₅ 42—42,8°, D.¹⁶₄ 0,7375, M_a^{16,7} = 23,20, M_D^{16,7} = 23,37, M_β - M_α = 0,49, M_γ - M_α = 0,79. — Cyclopentan-1,2-dicarbonsäuremethylester, Kp.₁₇ 118,5—119°, D.^{18,1}₄ 1,1130, M_a^{17,8} = 44,62, M_D^{17,8} = 44,81, M_β - M_α = 0,68, M_γ - M_α = 1,08. — Spiro-Heptandicarbonsäuremethylester, C₁₁H₁₆O₄, K.₁₈ 149°, D.^{20,1}₄ 1,0982, M_a^{19,1} = 52,80, M_D^{19,1} = 53,06, M_β - M_α = 0,90, M_γ - M_α = 1,33. (Journ. Chem. Soc. London 101. 457—76. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

R. F. Weinland und Karl Binder, Über die Eisenchloridreaktion des Brenzcatechins. II. Über violette Eisenbrenzcatechinverbindungen. (I.: S. 574.) Die tiefrote Farbe der wss. Lsg. der Alkalisalze der Brenzcatechinferrisäure geht bei starker Verdünnung über Rotviolett in Violett über. Ferner wird eine durch FeCl₃

grün gefärbte Lsg. von Brenzcatechin durch Na-Acetat gleichfalls violett. Vff. haben den Träger dieser Violettffärbung ermitteln können. Es handelt sich um eine Brenzcatechinferrisäure, die aber auf 1 Atom Fe nicht 3 Brenzcatechinreste wie die rote S., sondern nur 2 enthält: $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$. — Die wss. Lsg. der Salze der roten Tribrenzcatechinferrisäure reagiert alkal.; diese Salze sind also hydrolytisch gespalten. Da die rote Lsg. bei großer Verdünnung violett wird, so darf man annehmen, daß ein Brenzcatechinrest aus dem Anion austritt, wobei das neue Anion der violetten S. entsteht. Eine hierauf beruhende Darst. eines violetten Salzes aus einem roten läßt sich nur beim NH_4 -Salz ausführen, da das abgespaltene NH_3 beim Erhitzen oder Eindunsten verflüchtigt werden kann.

Dagegen scheidet sich das K-Salz der roten S. beim Konzentrieren seiner wss. Lsg. unverändert wieder aus. Violettes Salz entsteht in diesem Falle durch Zusatz einer S., am besten Essigsäure. Man erhält durch Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. des roten Salzes das n. K-Salz der violetten S., $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K} + \text{H}_2\text{O}$; fügt man 3 Mol. S. hinzu, so scheidet sich ein saures K-Salz aus, $\{2[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K} + [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}\}$. — Beim Natriumsalz der roten S. bekommt man auf Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure nicht unmittelbar ein Na-Salz der violetten S., sondern zuerst das primäre Salz der roten S., $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NaH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Erst beim Erhitzen der Lsg. fällt das n. Natriumsalz der violetten S. aus, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Na}$. Fügt man 3 Mol. S. auf 1 Mol. Na-Salz hinzu, so entsteht ein sehr saures Na-Salz der violetten S. — Setzt man zur wss. Lsg. des NH_4 -Salzes der roten S. 3 oder 6 Mol. Essigsäure hinzu, so erhält man ein saures NH_4 -Salz der Zus. $\{2[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4 + [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H} + 6\text{H}_2\text{O}\}$.

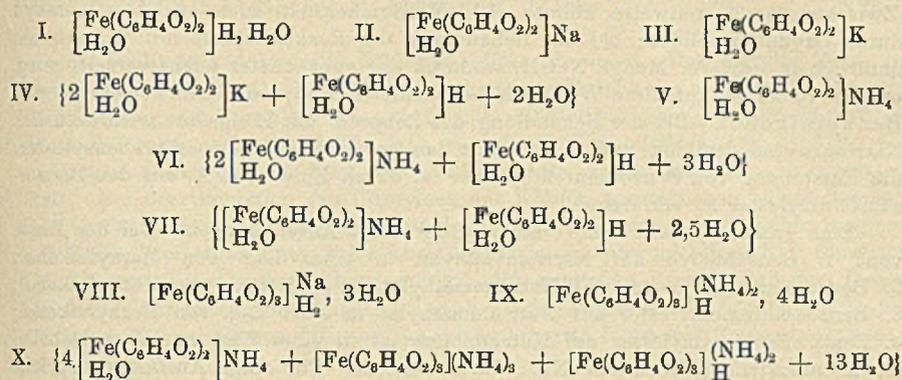
Man kann die violetten Salze auch vom Brenzcatechin aus mittels Ferriacetat und Alkaliacetaten gewinnen. Aus einer Lsg. von Ferriacetat, Brenzcatechin und Na-Acetat im Verhältnis 1 : 3,5 : 1 scheidet sich die freie violette Säure aus. — Lsgg. von 1 Fe : 3,5 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$: 1 NH_4 -Acetat liefern ein saures NH_4 -Salz der violetten S. $\{[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4 + [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H} + 4,5\text{H}_2\text{O}\}$. Setzt man statt 1 NH_4 -Acetat 7 hinzu, so krystallisiert zuerst eine Verb. von 4 Mol. n. NH_4 -Salz der violetten S. mit je 1 Mol. tertiärem u. sekundärem NH_4 -Salz der roten S. aus: $\{4[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{NH}_4 + [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2](\text{NH}_4)_3 + [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}(\text{NH}_4)_2 + 17\text{H}_2\text{O}\}$. Aus der Mutterlauge scheidet sich dann das sekundäre NH_4 -Salz der roten S. aus. — Sowohl die violette S. als ihre Salze bilden schwarze, pulverförmige, mikrokrystallinische Körper. Die violetten wss. Lsgg. der n. Salze werden durch Mineralsäuren sogleich entfärbt, indem die komplexe S. in Ferrisalz u. Brenzcatechin zerfällt. Alkalien lösen die violette S. wie ihre Salze, auch die wl., mit tieferer Farbe zu Salzen der Tribrenzcatechinferrisäure. Hierbei scheidet sich ein Drittel des Fe der violetten S. als Ferrihydroxyd aus, wodurch die Lsg. etwas braunrot erscheint:



Die rote S. bildet sich (l. c.) stets, wenn Brenzcatechin mit Ferrisalzen in alkal. Lsg. zusammentrifft. Die tiefviolette Lsg. der n. Salze wird durch FeCl_3 tief grün. — Aus Ferriacetat u. Brenzcatechin (1 : 1) entsteht eine Verb. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3(\text{OH})_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die sich in W. grün löst. — Sowohl die violette S. wie ihre Salze enthalten stets W., und zwar nie weniger als 1 Mol. auf 1 Mol. S.; dieses W. wird selbst bei langem Liegen im Vakuum über H_2SO_4 nicht abgegeben und dürfte daher zum Anion gehören. — Die primären und sekundären Salze der roten Tribrenzcatechinferrisäure sind braunschwarze bis schwarze, krystallinische Pulver; sie sind ll. in W. mit violetter Farbe (Hydrolyse). Alkalien lösen mit tieferer Farbe ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd; A. löst violett.

Violette *Dibrenzcatechinferrisäure* (I.), schwarzes Pulver; u. Mk. kleinkrystallinische Aggregate, z. T. violett durchschimmernde, schiefwinklig abgeschnittene,

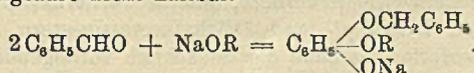
längliche Blättchen; wl. in W., swl. in A.; l. in Alkalien. — n. Na-Salz (II.), u. Mk. sehr kleine Stäbchen; langsam l. in k. W., leichter l. in h. (violett). Bei längerem Kochen wird die Lsg. mißfarbig schmutzigrot; unl. in A. — Saures Na-Salz (Fe : Na wie 1 : 0,25), mkr., sehr kleine Stäbchen. — n. K-Salz, u. Mk. feinkrystallinische Aggregate; violett durchscheinende Täfelchen; l. sich langsam



in k. W., rasch in h.; unl. in A. — Saures K-Salz (IV.), schwarzes Pulver; langsam l. in k., rascher in h. W.; unl. in A. — n. NH₄-Salz (V.), mkr. kleine Stäbchen. — Saures NH₄-Salz (VI.), schwarzes Pulver; l. in h. W.; unl. in A. — Saures NH₄-Salz (VII.), Krystallkrusten, zerdrückt, schwarzes Pulver; wl. in W., unl. in A.

Rote *Tribrenzcatechinferrisäure*. Primäres Na-Salz (VIII.), aus dem tertiären roten Na-Salz in W. durch Essigsäure; bei langsamer Abscheidung große, glänzende, violettschwarze, rosettenförmige Krystallaggregate neben großen, X-förmigen Durchkreuzungszwillingen; bei rascher Abscheidung violettschwarzes, glänzendes Pulver, u. Mk. Tafeln von rhombischem Umriß, Säulchen und X-förmige Durchkreuzungszwillinge; sl. in W. (tiefviolett), ebenso in A. Die Lsg. in Aceton ist rotviolett. — Tertiäres Na-Salz hat die Zus. [Fe(C₆H₄O₂)₃]_{Na}, 9H₂O, nicht 10H₂O, wie l. c. angegeben. — Vff. geben die Bedingungen, unter welchen man das K-Salz, [Fe(C₆H₄O₂)₃]_K, 2H₂O, in sehr gut ausgebildeter Form erhält. — Sekundäres NH₄-Salz (IX.), glänzendes Krystallpulver; 6- oder 8-seitige Tafeln; ll. in W. u. in A. mit violetter Farbe. — NH₄-Salz der Di- und Tribrenzcatechinferrisäure (X.), aus Lagg. von Brenzcatechin u. Ferriacetat mit 7–12 Äquivalenten NH₄-Acetat; große, rechteckig-vierseitige, braunschwarze, quaderförmige Krystalle; ll. in W. und A. (violett); die Lsg. in Aceton ist violettrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1113—24. 20/4. [30/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

W. Tischtschenko, I. Welz und I. Rabzewitsch-Subkowski, *Über die Canizzarosche Reaktion*. Nach neuen Unterss. der Vff. über den Reaktionsmechanismus der CANIZZAROSCHEN Rk., d. h. *Spaltung aromatischer Aldehyde durch Alkalien oder Alkoholate in Alkohol und Säure*, ist die Erklärungsweise CLAISSENS durch Annahme von Zwischenprodd. — Additionsprodd. — und Spaltung derselben durch W. oder Essigsäure nicht haltbar.



Der beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Alkoholaten in alkoh. Lsg. entstehende Nd. ist kein Zwischenprodukt im CLAISSENSCHEN Sinne, sondern

benzoesaures Natrium. Die Rk. ist nach Anschauungen der Vf. so zu erklären, daß auf irgend eine bisher unbekannte Weise das Benzaldehyd sich zum Benzoesäurebenzylester kondensiert, der in der alkoh. Lsg. bleibt; durch geringe Mengen von Feuchtigkeit, die im A. vorhanden sind, entsteht teilweise NaOH, der den Benzoesäurebenzylester verseift, wobei das in A. wl. Natriumbenzoat ausfällt (Zwischenprod.?), teilweise könnte sich Natriumbenzoat auch aus dem Aldehyd durch Oxydation bilden; bei der Behandlung des Reaktionsprod. mit W. entsteht natürlich in größerer Menge NaOH, wodurch der ganze Ester leicht verseift wird, und es entstehen auf diese Weise die beobachteten Endprodd. Benzoesäure und Benzylalkohol. Bei der Behandlung des Rohprod. mit Essigsäure wird natürlich Natriumacetat gebildet, und man erhält den unverseiften Benzoesäurebenzylester; die Entstehung von Benzoesäureäthylester ist durch Einw. von A. auf den Benzoesäurebenzylester zu erklären.

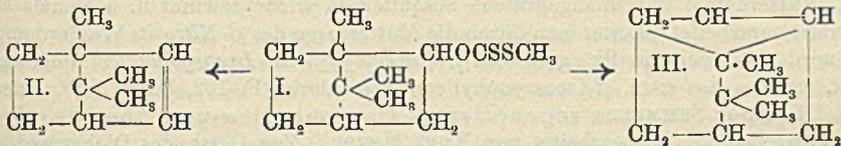
Eine größere Anzahl von Verss. bestätigt obige Anschauungen. Bei der Einw. von: 1. Benzaldehyd auf Natriummethylat in einer Lsg. von Methylalkohol; 2. Benzoesäurebenzylester auf Natriummethylat in einer Lsg. von Methylalkohol; 3. Benzoesäuremethylester auf Natriummethylat in einer Lsg. von Methylalkohol; 4. Benzoesäureisoamylester auf Natriummethylat in einer Lsg. von Methylalkohol ist in allen vier Fällen der Nd. *Natriumbenzoat*. Für obige Auffassung spricht auch, daß, je sorgfältiger der Alkohol getrocknet ist, um so geringer der Nd. ist. Ganz ebenso verlaufen die Rkk. in einer Lsg. von Äthylalkohol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 138—51. 15/2. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

K. Auwers, *Über die Absorptions- und die Refraktionsmethode*. Vf. äußert sich ausführlich zu den beiden kürzlich (S. 1101 und 1112) erschienenen Arbeiten von HANTZSCH. Er weist zunächst den Vorwurf gegen die von ihm benutzte Methode zur Reinigung der Terpene als unberechtigt nach. Die größere Empfindlichkeit der Absorptionsmethode hat Vf. stets anerkannt. Wichtiger ist aber die Frage, wie weit in dieser größeren Empfindlichkeit ein unbedingter Vorzug zu erblicken ist. Mit Hilfe der weniger empfindlichen spektrochemischen Methode kann man die Zahl der Doppelbindungen in beliebigen Terpendervaten ermitteln, vielfach endocyclische und semicyclische Doppelbindungen unterscheiden und in der Regel auch feststellen, ob in einem Mol. konjugierte Doppelbindungen irgend welcher Art vorkommen oder nicht. Nach den bisherigen Angaben scheint die Absorptionsmethode die Erkennung jener Konstitutionseigentümlichkeiten nicht in gleicher Schärfe, wenn überhaupt, zu ermöglichen. Vf. wendet sich dann gegen die Gegenkritik von HANTZSCH bezüglich der Unters. des *Acetessigesters* und gegen HANTZSCH's angeblich rationellere Berechnung der theoretischen Werte. Hierbei setzt sich HANTZSCH willkürlich über allgemein anerkannte Grundsätze der Spektrochemie hinweg und läßt sicher festgestellte Tatsachen außer acht. Die Erklärung für die scheinbaren und wirklichen Schwierigkeiten, die HANTZSCH bespricht, liegt darin, daß Körper, die man ihren Formeln nach als Homologe zu bezeichnen gewohnt ist, in ihrem chemischen und physikalisch-chemischen Verhalten nicht selten ganz unerwartete u. vorläufig unerklärliche Verschiedenheiten aufweisen, wofür Vf. als Beispiel das verschiedene Verhalten der Dimethyl- u. der Diäthylacetessigestern bei der Verseifung oder Amidbildung anführt. Ein schroffer Widerspruch liegt darin, daß HANTZSCH als Vorzug seiner Rechenweise hervorhebt, daß sie zu normalen refraktometrischen Beziehungen zwischen Dimethyl- und Diäthylacetessigestern führt, während er selber durch die Absorptionsmethode die tatsächlich vorliegende refraktometrische Abnormität dieser Körper bestätigt.

Auf die weiteren Einzelheiten der vorliegenden Erwiderung bezüglich der Acetessigester, sowie des *Cyclooctatetraens* kann im Referat nicht näher eingegangen

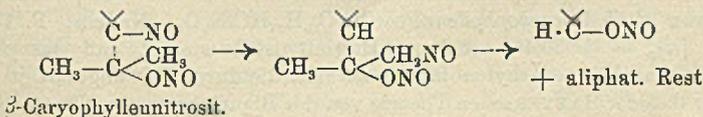
werden. Unverständlich ist, wie HANTZSCH zu der Behauptung kommt, daß der konjugierte Achtring des Cyclooctatetraens refraktometrisch viel indifferent sei, als der Sechsring des Benzols, und daß die refraktometrische Exaltation in Sechsringen ihr Maximum erreiche. Die beiden KW-stoffe verhalten sich gerade umgekehrt, als es nach HANTZSCH der Fall sein soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 963—76. 20/4. [18/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Tschugajew und W. Budrick, *Über Bornylen*. Das bei der Zers. des Bornylxanthogenats, $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$, erhältliche Rohbornylen ist ein Gemisch von überwiegend *Bornylen*, Kp_{760} 146,5°; F. 109—109,5°; $[\alpha]_D = +19,29$, mit bedeutend weniger *l-Cyclen*, $C_{10}H_{16}$, $[\alpha]_D = -8,34^\circ$, Kp_{760} 153—153,5°; F. 64,5—65°, und zwar findet bei der Zers. des Xanthogenats keine merkliche Racemisation statt. Bei der Oxydation des Bornylens mit $KMnO_4$ wurde neben *l-Camphersäure* nur *Cyclen* (keine *Camphen-* und *Camphenilsäure*) gefunden. Das *Cyclen* reagierte mit Tetranitromethan unter schwacher Gelbfärbung, obwohl diese Rk. sonst nur bei Körpern mit Äthylenbindung erfolgt. Vf. schließen daraus, daß dem *Cyclen* ein Tricyclenring zugrunde liegt, da auch *Thuja* dieselbe Rk. zeigt. Die B. von *Bornylen* II. und *Cyclen* III. aus *Bornylxanthogenat* I. verläuft folgendermaßen:



Experimenteller Teil. Bei der Darst. des Bornylens hat sich gezeigt, daß das reinste Prod. erhalten wird, wenn die Rk. bei 176—177° verläuft. Als Heizfl. diente Limonen. Das reine Prod. ist sehr flüchtig u. zäh. Das gereinigte *Bornylen* zeigte Kp_{760} 146°; F. 109—110°; $[\alpha]_D = +19,30^\circ$. Zur Oxydation wurde Rohbornylen, F. 103—104°; $[\alpha]_D = +14,1^\circ$ in Bzl. mit 1%ig. wss. $KMnO_4$ -Lsg. 5 Stdn. geschüttelt. Die *Camphersäure* aus rechtsdrehenden *Bornylen* zeigte F. 186 bis 187°; $[\alpha]_D = -48,41^\circ$, das aus *d-Borneol* dargestellte *l-Bornylen* liefert *d-Camphersäure*. F. 186—187°; $[\alpha]_D = +48,11^\circ$. Das aus der $KMnO_4$ -Lsg. mit Dampf abgeblasene *Cyclen* zeigte die Eigenschaften eines durch Oxydation von *Camphen* erhaltenen Präparats. (LIEBIGS Ann. 388. 280—93. 23/4. [12/2.] Petersburg. Univ.-Lab.) ALEFELD.

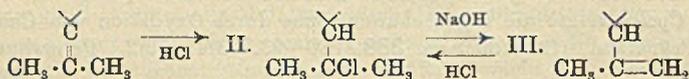
Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. (5. Abhandlung.) I. Über einen empfindlichen Nachweis von β -Caryophyllen. (Mitbearbeitet von Benno Eger.) Beim Erhitzen von β -Caryophyllennitrosit mit Lg. entsteht neben *Dehydrocaryophyllennitrosat*, $C_{15}H_{22}O_2N_2$, F. 131—131,5°, eine Verb. $C_{12}H_{19}O_6N_3$, F. 159,5° unter Zers., aus Aceton oder Essigester umkrystallisiert, weiße, seidenartige Nadeln, unl. in Ä., PAe., A., Bzl.; $[\alpha]_D = -133^\circ 50'$. Zum Nachweis von β -Caryophyllen leitet man in die 10%ig. äth. Lsg. Salpetrigsäuregas 2—3 Stdn. ohne Kühlung. Es fällt ein voluminöser Nd. und die anfänglich auftretende Blaufärbung verschwindet. Wahrscheinlich bildet sich intermediär blaues β -Caryophyllennitrosit, das in die farblose Verb. $C_{12}H_{19}O_6N_3$ übergeführt und nach dem Waschen mit Ä. gewogen wird. Der Vorgang läßt sich vielleicht so deuten:



Die Bestimmungsmethode lieferte bei *Paracopaivabalsamöl* 5,15% β -Caryophyllen, bei *Maracaibocopaivabalsamöl* 2,0%, während früher (vgl. Bericht von SCHIMMEL & Co., Okt. 1910. 176; C. 1910. II. 1755) nur 0,37% im südamerikanischen Öl erhalten worden waren. *Afrikanisches Copaivabalsamöl* von SCHIMMEL & Co. wurde mit Wasserdampf übergetrieben und in Fraktionen zerlegt. 1. Kp.₁₆ 128 bis 129,5°; $\alpha = -4^{\circ} 36'$; 2. Kp.₁₅ 129,5—132,5°; $\alpha = +1^{\circ} 51'$; 3. Kp._{19,5} 143 bis 145,5°; $\alpha = +31^{\circ}$; 4. Kp._{18,5} 145,5—148°; $\alpha = +55^{\circ} 7'$. Fraktion 1. lieferte mit N₂O₅-Gas 13,2% β -Caryophyllen; Fraktion 2. 0,87%. Fraktion 4. lieferte reichlich l-Cadinendichlorhydrat, ca. 50%. In den hochsd. Anteilen reichert sich also *Cadinen*, in den niedrigsd. β -Caryophyllen an. Die Sesquiterpene des *westindischen Sandelholzöls* enthalten einen KW-stoff, Kp.₁₇ 137—139°; D.¹⁸ 0,9125; $\alpha = +7^{\circ}$, der aus β -Caryophyllen besteht, wie durch Behandlung mit N₂O₅-Gas nachgewiesen wurde.

II. Über das *Hopfenblütenöl*. (Mitbearbeitet von MAX ZIEM.) In dem Öl wurden 4% β -Caryophyllen nachgewiesen; ferner wurde festgestellt, daß das Humulennitrosit identisch ist mit α -Caryophyllennitrosit, F. 116°. Die Ausbeute an α -Nitrosit (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 83. 484; C. 1911. II. 86) läßt sich auf ca. 40% steigern, wenn bei der Darst. das Tageslicht, auch das diffuse, ausgeschlossen wird, und wenn man aus den grünlichblau gefärbten Mutterlaugen mit Wasserdampf das unangegriffene Sesquiterpen wiedergewinnt u. nochmals auf Nitrosit verarbeitet. Leitet man durch die Mutterlauge des β -Nitrosits Wasserdampf, so wird das nicht in Rk. getretene β -Caryophyllen in *Isocaryophyllen* umgewandelt, welches das α - u. β -Isocaryophyllennitrosochlorid, F. 122, bezw. 146°, liefert.

III. Über SEMMLERS regeneriertes Caryophyllen und über das Isocaryophyllen. (Mitbearbeitet von Kurt MEYER.) Zur Darst. des Dichlorhydrats aus dem Caryophyllen des Nelkenblüten- oder -stielöls wurden 25 ccm KW-stoff in Ä. 36 Stdn. mit HCl gesättigt. Die in Chlf. gelöste und mit A. ausgeschiedene Verb. war rein u. lieferte mit methylalkoh. KOH auf 60° erwärmt einen KW-stoff Kp.₁₁ 122,5—123,5°; $\alpha = +1,47^{\circ}$; D.¹⁷ 0,8998; n_D²⁰ = 1,4978, der die Eigenschaften des SEMMLERSchen Prod. (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3451; C. 1911. I. 76) zeigte, aber sich als nicht einheitlich erwies. β -Caryophyllen (I.) und *Isocaryophyllen* (III.) liefern dasselbe Dichlorhydrat (II.), F. 69—70°, Vf. erklärt den Vorgang folgendermaßen:

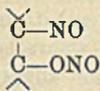


IV. Nachweis der beiden Doppelbindungen in α - und β -Caryophyllen. (Mitbearbeitet von C. VIELITZ.) Über Na dest. β -Caryophyllen, das nur wenig α -Verb. enthielt, wurde in Holzgeist gelöst nach PAAL reduziert. Es entsteht nur ein *Dihydrocaryophyllen*, C₁₅H₃₀, Kp.₁₄ 129—130° (korr.); $\alpha = -25^{\circ}$; D.¹⁹ 0,8898; n_D²⁰ = 1,490 32. Ferner wurde α -Caryophyllennitrosochlorid in Chlf. gelöst u. mit 2 Atomgewichten Br in Chlf. versetzt. Das *Hydrobromnitrosochlorid*, C₁₅H₂₄·HBrNOCl, kleine, weiße Nadeln; F. 144—145°; optisch-inaktiv, ist wohl aus einem primär gebildeten Dibromid entstanden. β -Caryophyllennitrosit lieferte, nach dem PAALSchen Verf. hydriert, eine Verb., die Werte zwischen C₁₅H₂₈N₂O₃ und C₁₆H₂₆N₂O₃ hatte u. Br-Eg. entfärbte; weiße Nadeln, F. 99—100° umkristallisiert aus Lg. + Aceton.

Bei der Behandlung des Nitrosits in Ä. mit HCl-Gas bei -20° wurden blaue Krystalle von β -Hydrocaryophyllennitrosit, C₁₅H₂₄·HClN₂O₃, Nadeln, F. 137° aus Essigester, $[\alpha]_D = +930,4^{\circ}$, erhalten. Hiermit ist bewiesen, daß das β -Caryophyllennitrosit noch eine Äthylenbindung enthält, die durch HCl abgesättigt werden kann, ferner daß der BAEYERSchen Theorie von der Blaufärbung von Nitrosochloriden

wohl allgemeine Gültigkeit zukommt, und daß die Natur der beiden Bindungen im Caryophyllen verschieden ist.

V. Das hohe Drehungsvermögen des β -Hydrochlornitrosits gab Veranlassung, die Werte für β -Caryophyllennitrosit nachzuprüfen, wobei sich herausstellte, daß sie um den 10. Teil zu klein berechnet waren. β -Caryophyllennitrosit zeigte $[\alpha]_D = +1661,1$. Das abnorm hohe Drehungsvermögen muß mit der chromophoren Gruppe (Formel nebenstehend)



in Zusammenhang stehen.

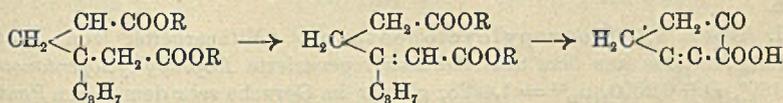
VI. Die aus β -Caryophyllen erhaltene glykolarartige Verb., F. 119°, lieferte bei der fraktionierten Krystallisation Werte, die auf $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ stimmten (früher $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$).

VII. Beim Behandeln von β -Nitrosit mit alkoh. KOH entsteht *Äthoxynitrosocaryophyllen*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_2$, F. 163°; rechtsdrehend. Der gleiche Körper ist im Roh- α -caryophyllennitrosochlorid enthalten und wird beim Abspalten von HCl aus dem β -Nitrosochlorid und den Isocaryophyllennitrosochloriden erhalten mit alkoh. KOH. (LIEBIGS Ann. 388. 136—65. 2/4. 1912. 30/12. 1911. Leipzig. Univ.-Lab. angew. Chemie.)

ALEFELD.

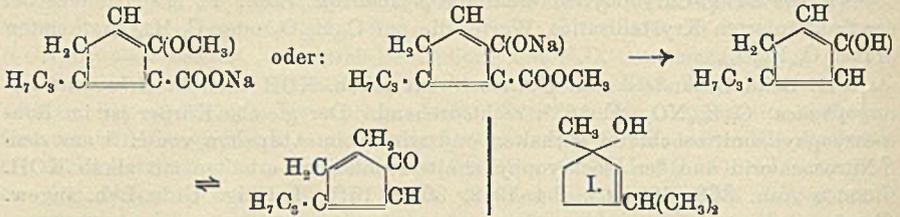
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 108. Abhandlung. I. Über Tanacetophoron- u. Dihydratanacetophoron- α -carbon-säure. Vor einiger Zeit hat Vf. angegeben (LIEBIGS Ann. 381. 84; C. 1911. II. 1798), wie man, ausgehend vom *Tanacetophoron*, leicht zum *1,3-Isopropylpentanon* gelangen kann. Nun ist das Verf. zur Darst. des Tanacetophorons von SEMMLER — trockne Dest. von tanacetondicarbon-säurem Salz — kein besonders günstiges, einmal wegen der sich bildenden Nebenprodd., dann aber auch, weil man das Keton nicht leicht in ganz reinem Zustande gewinnen kann; in besserer Ausbeute und in reinerem Zustande läßt sich das Phoron aber auf anderem Wege erhalten.

Der Dreiring in der α -Tanacetondicarbon-säure ist erheblich beständiger als in der α -Thujaketosäure, man kann daher die Ester der Dicarbon-säure in üblicher Weise durch Sättigen der alkoh. Lsg. der S. mit HCl-Gas darstellen. Die Ursache der Beständigkeit der freien gesättigten S. sucht Vf. darin, daß in ihr die zur Enolisierung neigende CO-Gruppe fehlt, die in der Thujaketosäure vorhanden ist und erfahrungsgemäß die Ringsprengung bei tri- u. tetracyclischen Systemen sehr begünstigt. Die Enolisierbarkeit könnte jedoch unter günstigen Bedingungen bei den neutralen Estern der Dicarbon-säure wieder in Erscheinung treten, es würden dann Ester der ungesättigten β -Tanacetondicarbon-säure entstehen müssen:



die, da sie sich von einer S. der Adipin- oder genauer genommen der Hydromucon-säurereihe ableiten, auf Grund der Beobachtungen von W. DIECKMANN leicht Kondensation zu einer Isopropylcyclopentenoncarbon-säure erleiden sollten, die nach Verseifung und CO_2 -Abspaltung Tanacetophoron liefern müßte. Nun wirkt met-al-lisches Natrium auf eine ganz trockene äth. Lsg. von *Tanacetondicarbon-säuredimethyl-ester*, der gewöhnlich zu den Verss. verwendet wurde (Kp. 244—247°, Kp.₁₃ 126 bis 127°; D_{20}^{20} 1,0535; n_D^{20} 1,4506; $[\alpha]_D = +142,5^\circ$), auch bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade nicht ein, erst bei Ggw. von etwas Feuchtigkeit oder von freiem A. tritt Rk. ein. Erwärmt man demgemäß 1 Mol. α -Tanacetondicarbon-säuremethyl-ester (4,3 g) mit einer konz. Auflösung von 1 At. Na in Methylalkohol (0,5 g Na,

7 cem Methylalkohol) über freier Flamme, so erstarrt das Gemisch fast ganz zu einem aus einem Na-Salze bestehenden gelben Krystallbrei; dieses Na-Salz, dessen Zus., $C_{10}H_{13}ONa + H_2O$, diejenige eines Na-Salzes eines sauren Esters der Tanacetondicarbonsäure ist, ist zl. in W., wl. in $HNaO$, gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv violette Färbung, mit Cu-Acetat einen grünlichgelb gefärbten Nd. und mit Semicarbazidchlorhydrat das Semicarbazon des Tanacetophorons wahrscheinlich neben demjenigen der Ketocarbonsäure. Es repräsentiert sich als eine ungesättigte Verb. und sein weiteres Verhalten beweist, daß man es in ihm mit der Na-Verb. des Isopropylcyclopentenoncarbonsäureesters zu tun hat:



denn die 1—2 Stdn. lang unter Rückfluß gekochte, dann mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. liefert bei der Dest. mit Wasserdampf Tanacetophoron. Dafür, daß Tanacetophoron in der Enolform, in der es sich zunächst abscheiden muß, vorkommt, spricht die sehr hohe Mol.-Refr., auf die Vf. bereits aufmerksam gemacht hat (LIEBIGS Ann. 381. 84).

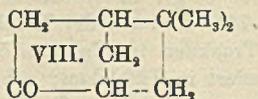
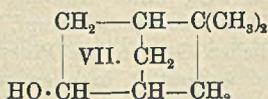
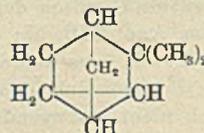
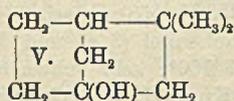
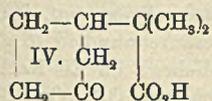
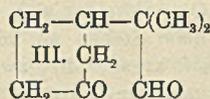
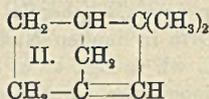
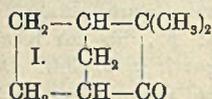
Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des gelben Na-Salzes als eines solchen des Isopropylcyclopentenoncarbonsäureesters ist darin zu sehen, daß eine frisch bereitete wss. Lsg. des Salzes, die man mit CO_2 gesättigt hat, bei Ggw. von kolloidalem Palladium lebhaft Wasserstoff absorbiert; die mit Wasserstoff gesättigte Verb. spaltet nach dem Ansäuern beim Destillieren mit Wasserdampf in guter Ausbeute 1,3-Isopropylcyclopentanon ab. Die freie Isopropylcyclopentanoncarbonsäure ließ sich nur als dunkelgelb gefärbter, öligler Rückstand erhalten; die wss. Lsg. ihres NH_4 -Salzes war gelb gefärbt u. gab mit $FeCl_3$ -Lsg. Violett färbung. Das anfangs weiße Ag-Salz der S. wird sehr bald dunkel. Der α -Tanacetondicarbonsäuremethylester ist demnach nicht nur ein vortreffliches Ausgangsmaterial zur Darst. von reinen Tanacetophoron — das Verf. von BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1356; C. 1907. II. 685) kann, wenn es auch schneller und bequemer zum Ziele führt, dagegen nicht in Betracht kommen —, sondern man kann auch von diesem aus, ohne es isolieren zu müssen, zum Isopropylpentanon gelangen.

II. Über 1,3-Isopropylcyclopentanon. Mitbearbeitet von Frederik Challenger. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Isopropylcyclopentanon, Kp. 188—189°, $D_{20}^{21} 0,9000$, $n_D^{21} = 1,4428$, gleicht im Geruche sehr dem reinen Pentanon. Ein Derivat, das sich besser als das Semicarbazon zur Identifizierung des Ketons eignet, ist die Dibenzylidenverb. $C_3H_7 \cdot C_6H_5(\text{CH} \cdot C_6H_5)_2O$, die sich sehr leicht bildet, wenn man eine alkoh. Lsg. des Ketons mit 2 Mol. Benzaldehyd und etwas $HNaO$ oder Na-Äthylat versetzt; hellgelb gefärbte Nadelchen (aus A.), F. 134—135°, die sich beim Aufbewahren an der Luft u. dem Lichte dunkler färben. — Das Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanol-(1) (I.) erhält man sehr leicht, wenn Isopropylpentanon mit Mg-Jodmethyl umgesetzt u. durch das Reaktionsprod., ohne anzusäuern, Wasserdampf geleitet wird; die sofort erstarrende, nach dem Trocknen bei 185—186° sd., sehr leicht in langen Nadeln sublimierende Verb. schm. bei 43—44°. Sie sollte identisch sein mit dem aus Fenchylamin durch Einw. von HNO_2 dargestellten alkoh. Abbauprod. des Fenchons (LIEBIGS Ann. 379. 204; C. 1911. II. 1136). Die

allerdings ziemlich beträchtliche Schmelzpunktsdifferenz könnte dadurch bedingt sein, daß die aus Fenchon gewonnene Verb. optisch aktiv, die auf anderem Wege dargestellte dagegen inaktiv ist. Der aus dem Methylisopropylcyclopentanol durch Erwärmen mit Oxalsäure gewonnene *KW-stoff* C_9H_{16} , Kp. 142—144°, D_{20}^{20} 0,7970, $n_D^{20} = 1,4418$, stimmt in seinen Eigenschaften ganz mit dem aus Fenchylamin oder aus Fenchylalkohol gewonnenen *KW-stoffe* überein; die beim Vergleiche der daraus dargestellten Nitropiperidide beobachteten kleinen Unterschiede — unter anderen eine Schmelzpunktsdepression von 2—3° bei einer Mischprobe — lassen aber doch mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Abweichungen auf das Bestehen lediglich physikalischer und nicht chemischer Isomerie zurückzuführen sind. (LIEBIGS Ann. 388. 49—62. 13/3. [4/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

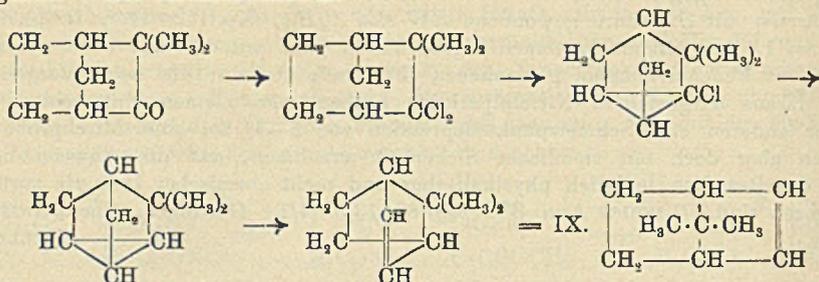
HELLE.

Gustav Komppa, *Studien in der Camphenilongruppe*. 2. Abhandlung. Über das Isocamphenilol und die Konstitution des Camphenilens und Apobornylens von S. V. Hintikka und Gust. Komppa. (Vgl. LIEBIGS Ann. 366. 71; C. 1909. II. 214.) Wenn, wie jetzt zumeist angenommen wird, *Camphenilol* (I.) und *Fenchon* Homologe sind, mußte man durch Hydratisierung des dem Camphenilol entsprechenden *KW-stoffes* Camphenilens zu einem vom Camphenilol verschiedenen Alkohol u. aus diesem durch Oxydation zu einem mit dem Camphenilol isomeren Keton gelangen. Diese Annahme hat sich bestätigt, und damit ist für die Homologie des Camphenilens und Fenchons ein neuer Beweis geliefert. Da sich die Konstitution des neuen Ketons Isocamphenilol aus diesen Umwandlungen nicht ergab, so sollte sie aus dem Studium der Abbauprodd., die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen, erschlossen werden, u. als auch hierdurch kein Aufschluß erzielt wurde, ward die Oxydation mit Ozon durchgeführt. Dabei entsteht aus dem Camphenilol zunächst ein normales Ozonid, das sich beim Erwärmen in Eisessigsäure unter B. eines Ketoaldehyds, $C_9H_{14}O_2$ (III.), zers., der durch weitere Oxydation in eine Ketosäure, $C_9H_{14}O_3$ (IV.), übergeht. Dem Camphenilol kommt also, wenn die WAGNERSche Camphenilolformel richtig ist, Formel II. zu, und es entsteht aus dem Keton in einfacher Weise; aus dieser Camphenilolformel läßt sich dann diejenige des durch Hydratisierung aus ihm entstehenden Alkohols, des Isocamphenilols, entweder als V. oder über das Zwischenglied VI. hinweg als VII. annehmen, so daß dem bei der Oxydation des Alkohols entstehenden Keton Isocamphenilol die Formel VIII. zukäme.



Vom Camphenilol leitet sich auch das Apobornylol von MOYCHO und ZIENKOWSKY her; wird dessen Ozonid zers., so erhält man einen Dialdehyd, der sich an der Luft von selbst zu Apocamphenylsäure oxydiert. Da deren Konstitution

durch die Synthese von KOMPPA feststeht, so kann man für Apobornylen Formel IX. ableiten, und seine B. aus Camphenilol mittels PCl_5 und Natrium läßt sich in folgender Weise veranschaulichen:



Aus alledem ergibt sich also, daß die Abwandlung von Camphenilol zu Iso-camphenilol die Homologie des ersten Ketons und des Fenchons bestätigt und zugleich auch die WAGNERsche Camphenilolformel stützt.

Darstellung von Camphenilol. Zwei mit Gaszu- und -ableitungsröhren versehene Kolben, von denen der zweite einen Rückflußkühler trägt, werden je mit einer Lsg. von 150 g Camphen in 100 g unterhalb 100° sd. Lg. beschickt und dann unter Kühlung mit Eiswasser während 6 Stdn. mit einem Strome nitroser Gase (aus Stärke und HNO_3 , D. 1,39) gesättigt; nach 24-stdg. Stehen in k. W. vertauscht man beide Kolben, leitet wieder 6 Stdn. lang nitroser Gase ein und wiederholt diese Behandlung nach 12-stdg. Stehen noch einmal 5 Stdn. lang. Dabei scheidet sich schließlich ein in Lg. unl. klebriges, grüngelbes Öl ab, das vom Lg. getrennt in einen Kupferkolben mit 600 g KOH, 1600 g W. und 200 g A. 14 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht wird; aus der alkal. Fl. wird alsdann das Camphenilol mit Wasserdampf übergetrieben u. aus dem mit NaCl gesättigten Destillate mittels Ä. ausgeschüttelt. Ausbeute an Camphenilol (Kp. roh, $180-200^\circ$) durchschnittlich 140 g. Die von Camphenilol befreite alkal. Lsg. liefert, allerdings nur in einer Ausbeute von 0,5%, des angewandten Camphens, *Dehydrocamphenilsäure* (*Tricyclensäure*), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. $147-148^\circ$. — *Camphenilol*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OH}$. Darst. nach KOMPPA (LIEBIGS Ann. 366. 72; C. 1909. II. 214). Schm. wie sublimiertes Camphenilol nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. A. bei $91,5-92^\circ$. Kp.₇₄₀ 192° . Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Camphenilol zurück. — *Camphenilolpinakon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Scheidet sich aus der vom Camphenilol befreiten, stark alkal. Mutterlauge beim Stehen an kühlem Orte in langen Nadeln aus; F., bis zur Konstanz aus Chlf. kryst., 146° , zwl. in Ä., wl. in Lg., k. u. h. A., gut l. in h. Chlf. Dieses, sowie das von JAGELKI beschriebene Präparat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1503) scheinen ein Gemisch der beiden von MOYCHO u. ZIENKOWSKY isolierten Pinakone (LIEBIGS Ann. 340. 55; C. 1905. II. 553) zu sein. — *Camphenilylbenzoat*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. aus reinem Camphenilol (3 g) und Benzoesäureanhydrid (6 g) bei 6-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 160° ; sehr schwach gelbliches, im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrendes Öl, Kp.₁₅ 172° . — *Camphenilylchlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}$. B. aus Camphenilol (50 g), in trockenem Lg. gel., und PCl_5 unter Kühlung mit k. W.; Kp.₁₅ $70-76^\circ$. F. nach der Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf, Pressen auf Ton und Trocknen im Vakuum 54° . Hat ähnlichen Geruch wie Pinenchlorhydrat und sublimiert in Täfelchen; sehr flüchtig und äußerst ll. in allen gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. — *Camphenilen*, C_9H_{14} . B. a) Camphenilol (20 g) und P_2O_5 (50 g) werden über freier leuchtender Flamme erhitzt; farblose, nach Pinen-Camphen riechende Fl., Kp.₇₈₃ $140-141^\circ$, D.₄²⁰ 0,8678, n_D²⁰ = 1,468 58. — b) Aus Camphenilol (10 g) und KHSO_4 (30 g) durch 6-stdg. Erhitzen im Ölbad auf $175-180^\circ$; ergibt

nur wenig bei 140—145° sd. KW-stoff und viel unverändertes Camphenilol. — c) Aus Camphenilylchlorid (25 g) und Anilin (25 g) durch 3-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 175—180°; Ausbeute 4 g KW-stoff vom Kp_{755} 140°, D_{20}^{20} 0,8693. Als mit Wasserdampf nicht flüchtiges, in W. unl. Nebenprod. entsteht bei dieser Bereitungsweise das *Phenylcamphenilylamin*, $C_9H_{15}\cdot NH\cdot C_6H_5$, weiße naphthalinartige Täfelchen (aus konz. alkoh. Lsg.), resp. federförmige Krystallgruppen (aus verd. alkoh. Lsg.), F. 115°, Kp_{16} 160—165°, sll. in Ä., h. A. und Lg. — d) Aus Camphenilylchlorid (20 g) u. Diäthylanilin (20 g) durch 6-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 180—185°; Ausbeute an KW-stoff 8 g, Kp_{755} 140—141°, D_{20}^{20} 0,8679, $n_D^{20} = 1,46887$. Wird das Reaktionsprod. noch warm mit Eg. gemischt, so entsteht, zumal wenn mehr als das gleiche Vol. Eg. verwendet wird, Isocamphenilylacetat, $Kp.$ 195—196°. — e) Aus Camphenilylchlorid (20 g) und alkoh. KOH (20 g KOH, 80 g A.) durch 4-stdg. Kochen im Wasserbade; die Umsetzung verläuft, auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade, nicht quantitativ, so daß viel Camphenilylchlorid unverändert bleibt. Ausbeute 3,5 g, Kp_{760} 140—141°, D_{20}^{20} 0,8664, $n_D^{20} = 1,46897$. — Alle diese KW-stoffe sind, wie die Kpp., DD. und optischen Konstanten beweisen, identisch, am reinsten ist wohl der nach Methode c) gewonnene, der analysiert wurde und folgende Konstanten hatte: D_{20}^{20} 0,8693, $n_D^{20} = 1,46848$; Mol.-Refrakt. 39,09, ber. für C_9H_{14} 38,93 (nach CONRADY). Größere Mengen KW-stoff zur weiteren Unters. wurden in der Weise dargestellt, daß Camphenilylchlorid (25 g) und durch Dest. über Zinkstaub gereinigtes Anilin (45 g) 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht und daß das Rohprod. dann unter Benutzung eines Dephlegmators abdestilliert wurde; der zwischen 160 und 180° übergehende Anteil wurde mit verd. HCl versetzt, der KW-stoff in Ä. aufgenommen u. weiterer Reinigung unterworfen; Ausbeute 10 g. Kp_{758} 140—141°, D_{20}^{20} 0,8680, $n_D^{20} = 1,46907$.

Camphenilenchlorhydrat, $C_9H_{14}\cdot HCl$. Eine Lsg. von Camphenilen (2 g) in Ä. (2 g) wird in Kältemischung mit HCl-Gas gesättigt und die nach Abdunsten des Ä. hinterbleibende Krystallmasse auf Ton getrocknet (F. 54°) und aus k. Ä. umkrystallisiert; farblose, wie Pinenchlorhydrat riechende Nadeln oder (bei langsamer Krystallisation) Täfelchen (aus Ä.), F. 60—61°, sehr leicht flüchtig, sll. in A., Ä. und Lg. Es ist möglich, daß Camphenilenchlorhydrat und Camphenilylchlorid identisch sind. — *Camphenilennitrosit*, $C_9H_{14}\cdot NO(ONO)$. B. aus Camphenilen, in Lg. gel., konz. $NaNO_2$ -Lsg. und der berechneten Menge HCl in Kältemischung; blaugrüne Prismen (aus Ä.), F. 122° (Zers. unter Schwärzung). Verhältnismäßig ll. in Ä., Lg. und h. A., auch ziemlich haltbar.

Ketoaldehyd, $C_9H_{14}O_2$ (III.). 10 g Camphenilen, gel. in 25 g Eg., werden in der ersten Stunde bei 4—5°, später bei 14—15°, insgesamt etwa 7 Stdn. lang, mit 17%ig. Ozon behandelt, bis Bromlsg. nicht mehr entfärbt wird; nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Eg. u. dann das Reaktionsprod. im Vakuum abdestilliert (Kp_{16} 115—128°), wobei ein brauner harzartiger Körper zurückbleibt; farbloses, eigentümlich riechendes Öl, Kp_{16} 123—125°, D_{22}^{22} 1,0325, $n_D^{22} = 1,46867$; Mol.-Refr. 41,55, ber. 41,80 (nach CONRADY). Reduziert FEHLINGSche u. ammoniakal. Silberlsg. — *Disemicarbazon*, $C_9H_{14}(:NNH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Farblose, körnige Krystallgruppen von schwer bestimmbarer Gestalt (aus h. A.), F. 205—206°, wl. in k. u. swl. in h. A. — *Säure* $C_7H_{13}CO\cdot CO_2H$ (IV.). B. man leitet 1 Stde. lang Ozon bei 17—18° durch den Ketoaldehyd (1 g), gibt schwache NaOH hinzu (Schwärzung, reichliche Gasentw.) und isoliert aus der alkal. Lsg. die Säure in üblicher Weise. Ausbeute 0,4—0,5 g. Zähes, gelblich braunes Öl, Kp_{16} 175—180°. — *Isocamphenilylacetat*, $C_9H_{15}O\cdot CO\cdot CH_3$. B. aus Camphenilen (34 g), Eg. (85 g) und 50%ig. H_2SO_4 (3,5 g) durch 2-stdg. Erwärmen auf 50—55° und Abscheiden des Reaktionsprod. durch W.; Ausbeute 38 g. Kp_{750} 195°, D_{20}^{20} 0,9988, $n_D^{20} = 1,4624$. — *Isocamphenilol* (V. oder VI.). B. aus dem Acetat (30 g) durch 2-stdg. Kochen

mit alkoh. KOH (20 g KOH, 85 g A.); Ausbeute dest. (190—198°) 16 g. Nach Sublimation schneeflockenähnliche, weiße Krystallgruppen, F. 78°, K_p 740 196°. — *Isocamphenylbenzoat*. B. aus Isocamphenilol (1 g) und Benzoesäureanhydrid (2 g) durch 6-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 160°; kurze Prismen (aus A.), F. 79°. — *Phenylurethan*, $C_9H_{16}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. aus Isocamphenilol (1 g) und Phenylisocyanat (1 g) im geschlossenen Rohre bei Wasserbadwärme (6 Stdn.) und 12-stdg. Stehen lassen; nach Behandlung mit Lg. Nadeln (aus A.), F. 65°. — *Saures Phthalat*, $C_9H_{16} \cdot OCO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. aus Isocamphenilol (3 g) und Phthalsäureanhydrid (3 g) durch 6-stdg. Erhitzen auf 175—180° im Ölbad; Tafelchen, bezw. (aus konz. Lsg.) Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 118—119°, ll. in k. A., etwas schwerer l. in Bzl. und bedeutend schwerer in Lg. — *Isocamphenilon*, $C_9H_{14}O$ (VIII.). B. aus Isocamphenilol (3 g) durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ (2,5 g), gel. in W. (15 g) und konz. H_2SO_4 (3 g) unter zeitweiser Kühlung und schließlich schwachem Erwärmen (auf 50—60°), danach Dest. mit Wasserdampf; campherähnlich, jedoch intensiver riechende, große weiche Tafeln (sublimiert), F. 55—57°, leicht flüchtig u. sl. in allen gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $C_9H_{14}C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, mittels in wenig W. gel. freien Semicarbazids und einigen Tropfen Eg. in methylalkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme (12 Stdn.) bereitet; kleine sternförmig gruppierte, matte, scheinbar monokline Prismen (aus h. Methylalkohol), F. 225—226°, svl. in Methylalkohol. Ganz verschieden vom Camphenilonsemicarbazon, F. 223—224°. — *Camphenilon-dichlorid*, $C_9H_{14}Cl_2$. B. aus Camphenilon (50 g), gel. in Chlf. (150 g) u. überschüss. PCl_5 ; nach 12-stdg. Stehen wird die Lsg. abgegossen, mit W. gewaschen, getrocknet und Chlf. im Vakuum abdest. Das rohe Dichlorid, F. 150—155°, wurde sogleich zur Darst. von *Apobornylen* (IX.) verwendet, indem 40 g davon im mit Rückflußkühler versehenen Kolben geschmolzen u. durch Eintragen von Natriumstückchen, die bei 160° zu reagieren beginnen, zers. wurden; alsdann wurde noch kurze Zeit gekocht und der KW-stoff abdest. Ausbeute 18 g. Farbloser, camphenähnlich riechender, krystallinischer KW-stoff, F. 34—35°; hexagonale Tafeln (aus Ä.), sl. in Lösungsmitteln und sehr flüchtig.

Wird Apobornylen in Eisessigsiglg. in ähnlicher Weise wie Camphenilon mit Ozon behandelt, so entsteht zunächst höchstwahrscheinlich ein Dialdehyd, der nicht rein dargestellt werden konnte, dessen weitere Unters. sich Vf. aber vorbehält, und alsdann *Apocamphersäure*, die, da das Reaktionsprod. im Vakuum dest. wurde, in Form ihres bei 174—175° schm. Anhydrids vorlag. (LIEBIGS ANN. 387. 293—316. 1/3. 1912. [13/12. 1911.] Chem. Lab. d. techn. Hochschule in Finnland.) HELLE.

I. Maisit, *Versuche über das Anzapfen der Kiefer und Fichte in Rußland und über das Terpentinöl aus dem Harze der Pinus silvestris L.* Vf. hat das durch Anzapfen der Kiefer und Fichte erhältliche Harz, sowie das Terpentinöl daraus nach verschiedenen Richtungen untersucht und mit aus anderen Ländern importierten Sorten verglichen. Es zeigt sich, daß richtig gewonnenes und gut gereinigtes russisches Terpentinöl, was Zus. und Eigenschaften betrifft, anderen Prodd. nicht nachsteht. Außer dem Unterschiede der Rechtsdrehung enthält es auch Sylvestren. (Russisches Pharmazeutisches Journal 1912. 1—6. Dorpat. Lab. d. Pharm. Inst.) FRÖHLICH.

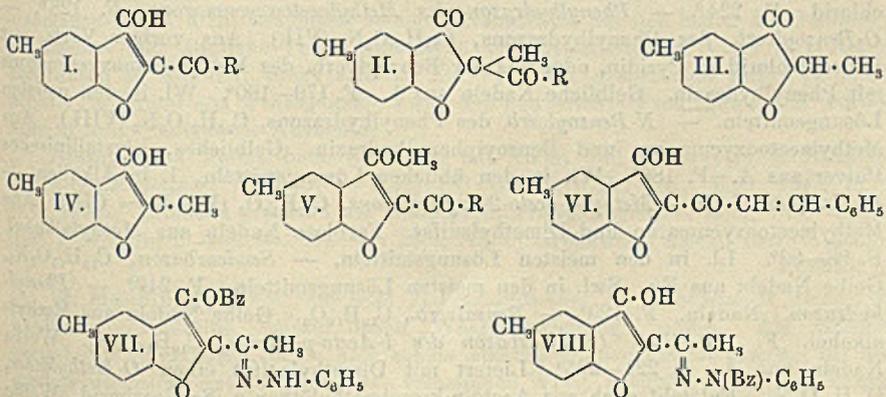
L. Francesconi und P. Scarafia, *Über das ätherische Öl von Santolina Chamæcyparissus L. (Einwirkung von Hydroxylamin)*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 42. I. 297—304. — C. 1912. I. 344.) ROTH-Cöthen.

Georges Dupont, *Oxydation einiger Ketohydrofurane*. Die Ketohydrofurane werden durch $KMnO_4$ unter Öffnung des Ringes oxydiert, und zwar wird, wenn der der CO-Gruppe benachbarte Kohlenstoff tertiär ist, der Ring in der β, β' , wenn

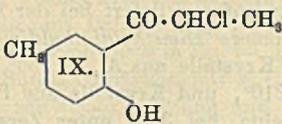
er sekundär ist, in der α,β -Stellung gesprengt. Im ersteren Falle entsteht eine Diglykolsäure, im letzteren Falle, beim Dimethylketo-*hydrofuran*, die Aceto- β -oxybuttersäure. — *Tetramethyldiglykolsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, aus Tetramethylketo-*hydrofuran* u. KMnO_4 in neutraler Lsg., Krystalle aus W., F. 153 bis 155° , sll. in A., weniger in W. und Ä., swl. in Bzl., zers. sich bei der Dest., wird durch H_2SO_4 oder P_2O_5 unter B. von CO u. Aceton zers. $2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Pb} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus sd. W., F. 266° , wird bei 150° wasserfrei, zieht die 7 Mol. W. an feuchter Luft wieder an. Diäthylester, Kp._{13} 114° , D.^{16} 1,0173, $n_D = 1,4292$, Mol.-Refr. 62,36, ber. 62,75. — Das Dimethyldiäthylketo-*hydrofuran* liefert bei der Oxydation durch KMnO_4 in stark alkal. Lsg. 2 stereoisomere *Dimethyldiäthylglykolsäuren*, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, Krystalle aus A., F. 155° , Pb-Salz ist wasserfrei, unl. in sd. W., zers. sich bei 210° , und Krystalle aus PAe., F. $90-92^\circ$, ll. in allen Lösungsmitteln, Pb-Salz schm. bei 252° unter Zers. — *Aceto- β -oxybuttersäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}_3$, aus Dimethylketo-*hydrofuran* und KMnO_4 , farblose, ziemlich dickliche Fl., Kp._{17} $132-133^\circ$, D.^{18} 1,1316, $n_D = 1,4282$, Mol.-Refr. 33,12. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 987—89. [15/4.*])

DÜSTERBEHN.

K. Auwers, *Weiteres über die C-Acylderivate der 2-Oxycumarone*. Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2192; C. 1910. II. 576) mitgeteilt, daß die Ester des o-Chloraceto-p-kresols bei der Behandlung mit Alkalicarbonat HCl abspalten und durch eine eigentümliche Atomverschiebung in Ketoderivate des 4-Methyl-2-oxycumarons übergehen. Vf. hat nun nachgewiesen, daß die Konstitution dieser Körper wirklich der schon früher angegebenen Formel I. und nicht einer desmotropen Formel entspricht. Fraglich könnte noch sein, ob vielleicht neben dieser stabilen Ketoenolform dieser Verb. auch labile Diketomodifikationen existenzfähig sind. Manche dieser Verb. kommen nämlich in zwei Modifikationen vor, doch zeigen dieselben keinerlei chemische Verschiedenheiten. Wahrscheinlich liegt also Dimorphismus der Ketoenolform vor. Gegen Ketonreagenzien verhalten sich die Körper wie aromatische o-Oxyketone, und auch die Acylverb. der Phenylhydrazone entsprechen in jeder Beziehung den analogen Benzolderivaten. Namentlich beweist die Tatsache, daß bei der Reduktion der O-Benzoylverb. des Phenylhydrazons ein Teil der Benzoylgruppen zum Stickstoff wandert, den phenolischen Charakter des Hydroxyls in Acetooxycumaron. Bei der Acylierung liefern die Acyloxy-cumarone stets O-Ester. Die B. von C-Acylverb. wurde nie beobachtet. Auch hierin stimmen sie mit den aromatischen o-Oxyketonen überein, während bei der Acylierung von β -Diketonen, je nach den Versuchsbedingungen, entweder O-Ester oder C-Acylverb., oder beide nebeneinander entstehen.



Im Gegensatz hierzu steht das Verhalten der fraglichen Verbb. bei der Alkylierung. Die Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse war mühevoll, weil die verschiedene Wirkungsweise von Halogenalkylen und Alkylsulfaten (s. folgendes Ref.) noch nicht bekannt war. Bei der Einw. von Jodmethyl und Natriummethylat entsteht primär der Hauptsache nach das C-Methyl-derivat II., das aber nicht als solches, sondern nur in Form seines Spaltprod., des 1,4-Dimethylcumaranons oder 1,4-Dimethyl-2-oxycumaron (III. oder IV.) isoliert werden konnte. Daneben entsteht eventuell in geringer Menge der isomere



O-Äther (V.). Unter den angegebenen Bedingungen verläuft also die Methylierung dieser Cumaronderivate genau wie die der β -Diketone. Dagegen entstehen die O-Äther (V.) ausschließlich oder fast ausschließlich, wenn man Dimethyl-

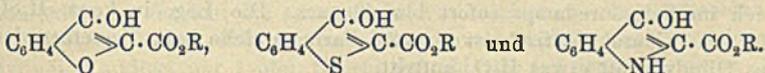
sulfat auf die wss.-alkal. Lsg. der acylierten Oxycumarone einwirken läßt. Bei dieser Methylierungsweise verhalten sich also die Cumaronderivate wie die aromatischen Oxyketone. Da die C-Alkylderivate der Acyloxyumarone nicht faßbar waren, wurde das Semicarbazon des Acetoderivats mit Methyljodid methyliert. Es entstanden neben dem schon erwähnten Spaltprod. der C-alkylierten Verb., dem Dimethyl-oxycumaron, zwei Semicarbazone, von denen das eine bei der Spaltung wiederum Dimethyl-oxycumaron lieferte, also am C methyliert war. Ob aber das erwartete normale Semicarbazon vorlag, ist fraglich. Das zweite in geringer Menge vorhandene Semicarbazon war das O-Methyl-derivat, das mit Dimethylsulfat glatt entsteht. Mit Phenyl-diazoniumsalzen liefern die Acyloxyumarone unter Abspaltung der Acylgruppe die entsprechenden Phenylhydrazone. Im allgemeinen zeigen also die 1-Acyl-2-oxycumarone „aromatischen“ Charakter, unterscheiden sich aber, namentlich durch ihre Fähigkeit zu Additionsrkk., deutlich von den Benzolderivaten.

Experimentelles. *4-Methyl-1-aceto-2-oxycumaron* (I., R = CH₃). Existiert in verschiedenen Modifikationen. Nadeln vom F. 87—89° aus Lg. Derbe Krystalle vom F. 104° aus Methylalkohol. Erstere Form ist die labile und lagert sich auch bei gewöhnlicher Temp. in die hochschmelzende um. L. in Alkalien und Alkalicarbonaten. FeCl₃ gibt Violettfärbung. — *O-Acetylverb.*, C₁₅H₁₂O₄. Weiße Krystalle aus Lg. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht spaltbar. Liefert mit Semicarbazid das Semicarbazon des Methylacetooxycumaron. — *O-Benzoylverb.* F. 128—129°. Liefert ein zugehöriges Semicarbazon vom F. 220°. — *Benzalverb.* des Methylacetooxycumaron, C₁₈H₁₄O₃ (VI.). Gelbe Nadeln aus A. F. 119°. L. in Alkali, ll. in Ä. — α -*Phenylhydrazin* des *4-Methylketocumaranons*, C₁₈H₁₂O₃N₂. Aus *4-Methyl-1-aceto- oder -benzo-2-oxycumaron* u. Benzoldiazoniumchlorid. F. 224°. — *Phenylhydrazon* des *Methylacetooxycumaron*. F. 128°. — *O-Benzoylverb.* des Phenylhydrazons, C₂₄H₂₀O₃N₂ (VII.). Aus voriger Verb. mit Benzoylchlorid u. Pyridin, oder aus der Benzoylverb. des Methylacetooxycumaron mit Phenylhydrazin. Gelbliche Nadeln aus A. F. 179—180°. Wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *N-Benzoylverb.* des Phenylhydrazons, C₂₄H₂₀O₃N₂ (VIII.). Aus Methylacetooxycumaron und Benzoylphenylhydrazin. Gelbliches, krystallinisches Pulver aus A. F. 186°. Wl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Alkalien. — *O-Methyläther* des *4-Methyl-1-aceto-2-oxycumaron*, C₁₂H₁₂O₃ (V., R = CH₃). Aus Methylacetooxycumaron und Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 98—99°. Ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, C₁₃H₁₅O₃N₃. Gelbe Nadeln aus Eg. Swl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 240°. — *Phenylhydrazon*. Nadeln. F. 129°. — *Benzalverb.*, C₁₉H₁₆O₃. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 131—133°. (*Semicarbazon* des *1-Aceto-p-kresols*, C₁₀H₁₅O₃N₃. Weiße Nadeln aus A. F. 221—225°. Liefert mit Dimethylsulfat einen *O-Methyläther*, C₁₁H₁₅O₃N₃. Entsteht auch aus Aceto-p-kresolmethyläther u. Semicarbazid. Weiße

Nadeln aus Methylalkohol. F. 199°. — *1-Aceto-p-kresolmethyläther*. Kp.₇₆₀ 254°. Kp.₁₁ 132°. — Das *Semicarbazon des Methylacetoxyumarons* liefert mit Dimethylsulfat das zugehörige *Semicarbazon des O-Methyläthers*, C₁₃H₁₅O₃N₃ (s. oben), und ein *Isomeres* vom F. 172—173°. Krystalle aus Methylalkohol. Wandelt sich beim Erhitzen mit Eg. in das Isomere vom F. 240° um. — *O-Methyläther des 4-Methyl-1-benzo-2-oxycumarons*, C₁₇H₁₄O₃ (V., R = C₆H₅). Aus Methylbenzooxycumaron u. Dimethylsulfat. Nadeln aus Methylalkohol. F. 77—78°.

Methylacetoxyumaron liefert mit Methyljodid *1,4-Dimethyl-2-oxycumaron*, C₁₀H₁₀O₂ (IV.). Kp.₁₅ 125°. Nadeln aus Methylalkohol. F. 63°. — *o-α-Chlorpropionyl-p-kresol*, C₁₀H₁₁O₂Cl (IX.). Aus p-Kresolmethyläther, α-Brompropionylbromid und Aluminiumchlorid. Gelbliche Nadeln aus Lg. oder A. F. 84—85,5°. Liefert mit A. und Natriumacetat das vorher erwähnte 1,4-Dimethyl-2-oxycumaron. Letzteres liefert ein normales *Semicarbazon*, C₁₁H₁₃O₂N₃ (Krystalle aus A., F. 191°), und eine Verb. aus 1 Mol. Keton u. 2 Mol. Semicarbazid vom F. 225°. Das Semicarbazon des 4-Methyl-1-aceto-2-oxycumarons liefert mit Methyljodid neben dem O-Methyläther des Semicarbazons (s. oben) und 1,4-Dimethylumaron eine *Verb.* C₁₃H₁₅O₃N₃. Nadeln aus Methylalkohol. F. 223°. Liefert mit H₂SO₄ Dimethylumaron. — *4-Methyl-1-benzo-2-oxycumaron* liefert mit Methyljodid den O-Methyläther und Salicylsäuremethylester, sowie 1,4-Dimethylumaron. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 976—994. 20/4. [18/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, *Über Darstellung von O-Alkyl- und C-Alkylderivaten*. Wie im vorstehenden Ref. erwähnt worden ist, liefern Acyloxyumaron verschiedene Methylderivate, je nachdem sie mit Methyljodid und Natriumalkoholat oder mit Dimethylsulfat und wss. Alkali alkyliert werden. Der gleiche Unterschied zeigte sich bei der Alkylierung des 2-Oxycumaron-1-carbonsäureesters (Cumaranoncarbonsäureesters). Dies gab Veranlassung zu prüfen, wie weit es sich hier um eine allgemeine Rk. handelt, d. h. in welchen Fällen man auf die angegebene Weise nach Belieben O- oder C-Alkylderivate darstellen kann. Es wurde zunächst festgestellt, daß dies bei Verbb. folgender drei Typen der Fall ist:



Diese Verbb. liefern mit Dialkylsulfat und wss. Alkali glatt die entsprechenden O-Äther, mit Halogenalkyl und Natriumalkoholat weniger glatt C-Alkylderivate. Diese Verss., sowie deren Übertragung auf andere heterocyclische Verbb. sollen später beschrieben werden. Bei acyclischen Verbb. scheint das Verf. nach den bisherigen Verss. nicht brauchbar zu sein. Namentlich hat sich bisher die Hoffnung, β-Diketone und ähnliche Verbb. mit Hilfe von Dimethylsulfat glatt in O-Äther überführen zu können, nicht erfüllt. Ein Vers. mit *Acetylaceton* verlief gänzlich negativ, während aus *Benzoylaceton* zwar das gewünschte Prod. gewonnen wurde, aber in unbefriedigender Ausbeute.

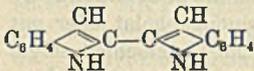
Benzoylaceton liefert beim Schütteln mit Alkali und Dimethylsulfat *Benzoylaceton-O-methyläther*, C₁₁H₁₂O₂ = C₆H₅ · CO · CH : C(OCH₃) · CH₃, Kp.₁₆ 154—155°, D.²⁰ 1,065. Daneben entstand als Hauptprod. *Phenyläthylketon*, Kp.₁₆ 97,5—99,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 994—97. 20/4. [18/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

W. Madelung, *Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole*. I. Acylierte o-Toluidine liefern durch Wasserentziehung Indole. Als wasserentziehende Substanzen haben sich solche alkalischen Kondensationsmittel als besonders wirksam erwiesen, die keine verseifende Wrkg. ausüben, z. B. Bariumoxyd

oder besser Natriumalkoholat, das hier wohl die gleiche Funktion ausübt wie das schwer zugängliche Natriumoxyd. Die Rk. geht glatter u. gibt bessere Ausbeuten, wenn man Alkoholate mit längerer Kohlenstoffkette anwendet. — Wahrscheinlich bildet sich zunächst die Na-Verb. des Toluids, die dann ein weiteres Mol. Alkoholat anlagert und bei der Kondensation ein Mol. Natriumhydroxyd und Alkohol wieder abspaltet. Das Reaktionsprodukt ist eine Na-Verb. des Indols, die durch W. leicht zers. wird. In allen Fällen erfolgte die Rk. erst bei 350–360°; wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Indole muß unter Luftabschluß gearbeitet werden, am besten in Leuchtgas- oder H-Atmosphäre. Während die Darst. α -substituierter Indole sehr gut gelingt, läßt sich das Indol selbst nach dieser Methode nicht gewinnen. Dagegen war es durch Anwendung der Alkoholatschmelze auf Oxalotoluid möglich, das Diindyl darzustellen, eine Verb., die als Muttersubstanz des Indigos betrachtet werden kann.

α -Methylindol, durch Erhitzen von Acet-o-toluid und Natriumäthylat in H-Atmosphäre auf 360–380° (Metallbad) und Zersetzen der erstarrten Schmelze mit W.; das Methylindol wird durch Wasserdampfdest. übergetrieben; Ausbeute 60% der Theorie. Krystalle aus verd. A.; F. 59°. — α -Phenylindol, entsteht in analoger Weise bei Verwendung von Benz-o-toluid. Die Schmelze wird mit W. zers. und das in W. unl. Produkt abgesaugt; Ausbeute 60% d. Th.; Krystalle aus A.; F. 187°. — Führt man die Schmelze mit *Form-o-toluid* und Na-Äthylat aus, so zeigt sich, daß die sonst als Nebenrk. erfolgende B. von Toluidin hier die Hauptreaktion ist. Die Lsg. der Schmelze zeigte Indolgeruch u. gab auch die Fichten-



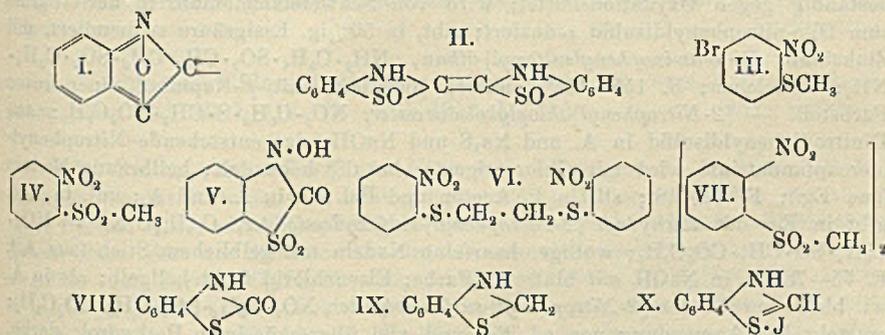
spanrk., doch konnte kein Indol isoliert werden. — α, α' -Diindyl (Formel nebenstehend); man löst (in H-Atmosphäre) Natrium in Amylalkohol, destilliert den Überschuß des letzteren ab, gibt 1 Mol. Oxal-o-toluid auf 4 Mol. Alkoholat hinzu, erhitzt auf 360–380° und zersetzt nach dem Erkalten mit w. W. Ausbeute 15–20% d. Th. Feine, gelbliche Krystalle aus Amylalkohol; schm. gegen 300° unter vorher beginnender Zers.; swl.; das Verhalten entspricht dem der übrigen Indole. Ein mit einer Lsg. der Substanz getränkter Fichtenstab färbt sich im Salzsäuredampf sofort blauschwarz. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangefarben. Charakteristisch ist die rote Farbe, welche beim Versetzen der Eg.-Lsg. des Diindyls mit etwas H_2O_2 auftritt.

Pikrat des Diindyls, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3)_2$, aus den Komponenten in A.; dunkelbraune, violetschimmernde, verfilzte Nadelchen; zers. sich bei 178°. — Beim Zusammenbringen von Lsgg. des Diindyls mit solchen von Schwermetallsalzen treten Farbrkk. ein, die vielleicht auf die B. von Komplexverbb. des Diindyls hindeuten; mit FeCl_3 erfolgt Rotfärbung, mit Cu-Acetat Gelbfärbung. Andeutungen für die Existenz solcher Verbb. sind mehrfach vorhanden. Sie scheinen vorzuliegen in den Metallverbb., die bei weitgehender Reduktion des Indigos mit Sn und HCl entstehen; ferner in einem kristallisierten Prod., das Vf. bei der Chlorzinkschmelze des Diacetylosazons erhielt, und das, entsprechend der E. FISCHER'schen Indolsynthese aus Phenylhydrazonen, Diindyl hätte sein sollen, aber eine Zn-haltige Verb. war, die vom Zn auf einfache Weise nicht getrennt werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1128–34. 20/4. [30/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.] JOST.

M. Claaß, *Der Thionylindigo*. Während der Thioindigo in bezug auf sein färberisches Verhalten große Übereinstimmung mit dem Indigoblau zeigt, scheint der Oxindigo der typischen, auf Oxidation beruhenden färberischen Eigenschaften zu entbehren. Da einerseits Verbb. mit dem Chromophor $\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}$ meist nur schwache, oft auch gar keine Eigenfarbe zeigen (z. B. Dibenzoyläthylen), andererseits eine Doppelbindung zwischen zwei Kernen mitunter keine Farbe zu erzeugen

vermag (z. B. im Diphthalyl), so könnte man annehmen, daß sowohl die tiefe *Farbe*, als besonders die *Farbstoffnatur des Indigoblau*s auf einem stärkeren Chromophor, nämlich *auf chinoider Bindung* (I.) beruht, und die tinktoriellen Eigenschaften mit chinoider Desmotropie zu erklären sind. Um dieser Frage experimentell nahe zu treten, versuchte der Vf., im Indigomolekül die Carbonylgruppen des Chromophors $\text{CO}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}$ durch an sich möglich wenig (oder gar nicht) chromophore, andererseits aber zu tautomerer Umlagerung befähigte ungesättigte Gruppen, insbesondere durch die Thionylgruppe SO , zu ersetzen. Eine Gegenüberstellung von Carbonylverb. (Benzil, Anthrachinon etc.) und Thionylverb. (offenes und cyclisches Diphenyldisulfoxyd etc.) zeigt die fehlenden oder geringen chromophoren Eigenschaften des Thionyls. Beruht die tiefe Farbe des Indigos auf dem Chromophor $\text{CO}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}$, so dürfte ein *Thionylindigo* (II.) die gleiche tiefe Farbe nicht zeigen. Nun steht aber der Thionylindigo an Farbe dem Indigoblau durchaus nicht nach; er stellt ein dunkelschwarzblaues Pulver dar, das, in feuchtem Zustand gepreßt, die charakteristische, kupferglänzende Oberflächenfarbe annimmt. Es ist also zu schließen, daß die Eigenfarbe des Thionylindigos weniger durch die Atomgruppierung $\text{SO}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{SO}$ als durch die Art der Bindung bestimmt wird. Von solcher kommt nur die *o*-chinoide in Frage.

In Übertragung dieser Verhältnisse auf den *Indigo* kann man wohl annehmen, daß die ungesättigte Carbonylgruppe hier gleichfalls zu tautomerer Desmotropie neigen wird. Ableiten läßt sich eine solche Annahme aus dem umgelagerten Anhydrid der Anthranilsäure, dem Anthranil, sowie aus dem Methylanthranil. Bezüglich der Frage, ob der Indigo symmetrisch oder unsymmetrisch ist, ob nur ein Kern oder beide chinoid sind, ordnet der Vf. folgendes unter einen Gesichtspunkt: Er bildet nur ein Monoxim, braunviolette Nadeln, in einem benzoiden neben einem chinoiden Kern; durch reduzierende Acetylierung entsteht ein Pentaacetylderivat des Oxims, das zwei benzoide Kerne enthält und lichtgelb ist. Er verhält sich wie eine einsäurige Base und bildet mit Mineralsäuren tiefindigoblau gefärbte saure Salze; die Salzbildung findet in einem benzoiden Kern statt. Es addiert momentan Ätz- oder Erdalkali; diese sauren Salze sind gelblichgrün; der schwer entstehende Dinatronindigo ist farblos; die sauren Salze enthalten noch einen benzoiden neben einem chinoiden Kern. Das farblose Dinatronsalz enthält zwei benzoide Kerne. Thionylindigo addiert nur 1 Mol. Säure; das HJ-Salz ist tiefblau gefärbt.



Der Thionylindigo wurde durch Kalischmelze aus der Phenylglycin-*o*-sulfinsäure erhalten. Seine Konstitution wurde durch systematischen Aufbau festgelegt. Nach verschiedenen Fehlverss. erwies sich der folgende Weg als gangbar: *o*-Aminothiophenol kondensiert sich mit Formaldehyd zum Benzthiazolin (IX.). Dieses nimmt ein Atom Jod auf zu einem Sulfinjodid (X.), welches in Perhydrol-Eg. das Jodhydrat des Thionylindigos (II.) liefert.

Experimentelles. *4-Brom-2-nitrothioanisol*, $C_7H_6O_2NBrS$ (III.); aus 2-Nitrothioanisol ($C_7H_7O_2NS$, F. 58—60°), 70%ig. Essigsäure und Br in Eg. auf dem Wasserbad; gelbe Nadeln (aus 60%ig. A.); F. 130—131°; sl. in Aceton, Bzl. und Chlf., ll. in Ä. und Eg., unl. in W. und Lg. — Die Mutterlauge enthält wahrscheinlich die hochschmelzende, zur Salzbildung befähigte Sulfoxydverb. — [*2-Nitrophenyl*]-methylsulfon, $C_7H_7O_4NS$ (IV.); aus Nitrothioanisol in Eg. und Perhydrol; irisierende Plättchen oder Schuppen; erweicht bei ca. 100°; F. 106°; sl. in Chlf., l. in A., Bzl. und Eg., wl. in Ä.; wird von $KMnO_4$ auch in der Wärme nicht angegriffen. — [*2-Nitrophenyl*]-dibrommethylsulfoxyd, $C_7H_5O_2NBr_2S = C_6H_4(NO_2)_2SO^1 \cdot CHBr_2$; aus o-Nitrophenylthioglykolsäure in Eg. u. Br in Eg. auf dem Wasserbad; Nadeln (aus verd. A.); F. 141°; sl. in Aceton, ll. in Eg., wl. in sd. PAe., unl. in Ä. — [*2-Nitrophenyl*]-dibrommethylsulfon, $C_7H_5O_4NBr_2S = C_6H_4(NO_2)_2SO_2 \cdot CHBr_2$; aus o-Nitrophenylsulfoessigsäure in 50%ig. Essigsäure u. Br in Eg.; derbe Prismen (aus sd. A.); F. 138°; gibt mit alkoh. KOH oder Na-Alkoholat eine tiefbraune Lsg., wahrscheinlich von einer Azoverb.; wird mit Sn u. HCl zum Aminodibromid reduziert, mit Zinkstaub und NaOH in A. zu einem Hydroxylaminsulfonalkohol (Reduktion von FEHLINGScher Lsg. in der Wärme!), der, mit HgO oder mit Jodkalium oxydiert, *N-Oxysulfonisinatin*, $C_7H_5O_4NS$ (V.), ergibt; brauner Nd.; zers. sich bei 190—192°; l. in Lauge, unl. in Soda. — [*2-Aminophenyl*]-methylsulfon, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$; aus 2-Nitrophenylmethylsulfon, Sn und HCl; Prismen (aus verd. A.); sintert bei 80°; schm. bei 85—92°; gibt, diazotiert, mit β -Naphthol einen roten Farbstoff; gibt mit Bromwasser eine Bromadditionsverb. — Das HCl-Salz dissoziiert leicht. — [*2-Azoxyphenyl*]-methylsulfon, $C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$; entsteht neben der Hydroxylaminverb. aus 2-Nitrophenylmethylsulfon in 90%ig. Essigsäure mit Zinkstaub; gelbe, quadratische Blättchen (aus h. Weingeist); F. 222°.

Dithioglykoldi-[o-nitrophenyl]-äther (Nitrophenylsulfuran), $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ (VI.); aus Di-[o-nitrophenyl]-disulfid in A. und Na_2S und NaOH mit Äthylenbromid; gelbe Stäbchen (aus sd. Pyridin); F. 206—208°; unl. außer in Nitrobenzol und Pyridin; gibt, in Eg. suspendiert, mit Perhydrol *Di-[o-nitrophenylsulfonyl]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$ (VII.); unl. Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 258°; ll. in Pyridin, swl. in sd. Eg.; beständig gegen Oxydationsmittel; wird von Schwefelammonium in der Wärme zum Di-o-nitrophenyldisulfid reduziert; gibt, in 50%ig. Essigsäure suspendiert, mit Zinkstaub *Di-[o-aminophenylsulfonyl]-äthan*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; Nadelchen; F. 155—158°; liefert, diazotiert, mit β -Naphthol einen roten Farbstoff. — [*2-Nitrophenyl*]-thioglykolsäureester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; aus Dinitrodiphenyldisulfid in A. und Na_2S und NaOH; das entstehende Nitrophenylmercaptannatrium wird mit Chloressigester bei 68° behandelt; hellbraune Nadeln (aus Eg.); F. 46—48°; sl. in k. Aceton und Bzl.; ll. in Ä. und A.; unl. in Lg.; gibt in Eg. mit Perhydrol [*2-Nitrophenyl*]-sulfoxydessigester, $C_{10}H_{11}O_5NS = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; wollige, haarfeine Nadeln mit gelblichem Stich (aus Ä.); F. 75—78°; l. in NaOH mit blutroter Farbe; Eisenchlorid färbt hellgelb; als in Ä. wl. bleibt zurück der [*2-Nitrophenyl*]-sulfoessigester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; entsteht bei Anwendung von sd. Eg. und viel überschüssigem Perhydrol; derbe, harte Prismen; F. 55—57°; ll. in A. und Eg., fast unl. in Ä.; gibt mit wss. NaOH eine gelbe Färbung; Eisenchlorid erzeugt keine Färbung; gibt mit Eg. und $NaNO_2$ o-nitrophenylsulfoessiges Natrium, gelbe Blättchen vom F. 123° (vgl. LIEBIGS Ann. 380. 303; C. 1911. I. 1819).

Bei der Reduktion von [*2-Nitrophenyl*]-sulfoessigester mit alkoh. Schwefelammonium wird die Nitrogruppe nicht verändert, sondern es entsteht durch Sulfon-

spaltung *Di-o-nitrophenyldisulfid*, $C_{15}H_8N_2S_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; F. 195°; gibt mit 50%ig. Essigsäure, HCl und Sn *o-Aminothiophenol* (billigste Darst. desselben), $C_6H_4(NH_2)(SH)^1$; HCl-Salz; Krystalle; F. 217° unter Zers.; färbt sich am Licht grau. — Das Zinndoppelsalz ist wl. — Aus Aminothiophenolchlorhydrat mit W. und Ä. und Sodalg. und Phosgen in Toluol bildet sich *Benzothiazolon* (VIII.); weiße Nadeln (aus verd. A.); F. 128°; gibt bei der Acetylierung eine N-Acetylverb., $C_6H_7O_2NS$; glasglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen mit Leimgeruch (aus A.); F. 48–50°; wird beim Lösen in NaOH unter Abspaltung der Acetylgruppe verseift. — *Benzothiazolin* (IX.); aus *o-Aminothiophenolchlorhydrat* mit Ä. und Formaldehydsg.; gelbes, zähes, dickes Öl; Kp. 270°; sl. in Chlf., wl. in Ä., unl. in A. und Lg.; gibt in Eg. mit Perhydrol ein braunes Pulver, das bei 130–140° unter Zers. schm. (Thionylverb.?) ; gibt in äth. Lsg. mit Jod-Jodkaliumlg. und Bicarbonatlg. *Benzothiazolinsulfinjodid*, C_7H_6NJS (X.); brauner, schwerer Nd.; gibt, mit feuchtem Silberoxyd kurz erwärmt, ein basisch reagierendes Filtrat mit dem Sulfoniumhydroxyd; bei längerem Erwärmen mit Silberoxyd reagiert das Filtrat sauer, es ist dann wohl eine Umlagerung zu einem Phenol eingetreten. Das Jodid gibt in Eg. mit Perhydrol auf dem Wasserbade das *Jodhydrat des Thionylindigos*, $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2 \cdot HJ$; dunkles Pulver; gibt mit Alkali Thionylindigo (II.); tief dunkelblaues, indigoähnliches Pulver; wird in alkal. Suspension durch Hydro-sulfit, sowie durch Traubenzucker zu einer braungefärbten Küpe reduziert, aus welcher er nicht an der Luft, aber durch H_2O_2 leicht zum Farbstoff oxydiert wird; zeigt eine kaum merkbare Affinität zur Faser. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1015 bis 1032. [27/3.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) BLOCH.

W. Plotnikow, *Über Verbindungen des Dimethylpyrons mit 1. $AlBr_3$ und 2. Trichloressigsäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1794; C. 1906. II. 56.) Verb. $AlBr_3 \cdot C_7H_8O_2$ entsteht beim vorsichtigen Zugeben von Dimethylpyron zu einer äquimolekularen Lsg. von $AlBr_3$ in Äthylbromid unter Kühlung, F. 120–123°. — Aus Schmelzpunktskurven für Gemische von Dimethylpyron und $AlBr_3$ läßt sich die Existenz von zwei Verb. nachweisen: $AlBr_3 \cdot C_7H_8O_2$ und $AlBr_3 \cdot 2C_7H_8O_2$. — Aus ähnlichen Schmelzpunktskurven, mit 2 Maxima und 3 eutektischen Punkten, läßt sich auch auf die Existenz zweier Verb. mit Trichloressigsäure schließen: $C_7H_8O_2 \cdot CCl_3COOH$ und $C_7H_8O_2 \cdot 2CCl_3COOH$; für eine dritte Verb. $2C_7H_8O_2 \cdot CCl_3COOH$ sprechen gewisse Anzeichen. (Separatabdruck vom Vf. 17/3. 1911. Kiew.) FRÖHLICH.

L. Marino und V. Squintani, *Untersuchungen über die asymmetrischen Selenite*. (Gazz. chim. ital. 42. I. 419–24. — C. 1912. I. 731.) ROTH-Cöthen.

S. Di Palma, *Einwirkung von Hitze auf d-Lupanin*, $C_{15}H_{24}N_2O$. Vf. hat *d-Lupanin* unter verschiedenen Bedingungen erhitzt. Unter Entweichen von alkal., nach Pyridin riechenden Dämpfen geht die orangefarbige Schmelze allmählich in Braun über. Aus der Schmelze konnte eine neue Base isoliert werden, deren Zus. ungefähr der Formel $C_{15}H_{22}N_2$ entspricht. — Pt-Salz, $C_{15}H_{22}N_2(CHCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallwasser entweicht bei 100°. F. des getrockneten Salzes 117–119°. — Au-Salz, $C_{15}H_{22}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. F. 160–165° unter Gasentw. — Pikrat, durchsichtige Krystalle, Chlorhydrat, weiße, glänzende Krystalle, F. 165° unter Gasentw. (Giorn. Farm. Chim. 61. 152–66. April. [16/3.] Messina. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

Physiologische Chemie.

K. Miyake und T. Tadokoro, *Über die chemische Beschaffenheit der Eischale von Pollachius brandti*, welcher in Japan viel als Nahrungsmittel benutzt wird, führten Vf. Unterss. aus. Die Eischalen enthalten in der Trockensubstanz 51,24% C, 8,41% H, 14,57% N, 0,67% S, 25,11% O, ähneln also in ihrer Zus. sehr derjenigen der Selachiereier. In Pepsinsalzsäure, sowie in alkal. Pankreatinlsg. erliden sie keine sichtbare Veränderung. Xanthoproteinrk., MILLONsche und bleischwärende S-Rk. positiv, LIEBERMANNsche und MOLISCHE Rk. negativ. Die Substanz der Eihäute von *Pollachius brandti* ist also ein keratinähnlicher Stoff wie die Hautsubstanz der Selachiereier. Vom gesamten N kommen auf Ammoniak-N 5,97%, auf Melanin-N 0,96%, auf Monoamino-N 78,24%, auf Diamino-N 14,83%. Bei der Hydrolyse wurde erhalten Leucin 2,40%, Tyrosin 1,53%, Glutaminsäure 1,40%, Arginin 2,30%, Lysin 1,75%. Histidin war vorhanden. (Journ. Agric. Tokyo 4. 269—77. Sep. v. Vf.)

KEMPE.

K. Miyake, *Über die Nichteisweiß-Stickstoffbestandteile der Schößlinge von Sasa paniculata*. Aus dem Extrakt von 30 kg frischer Schößlinge von *Sasa paniculata* Shibata et Makino, einer Bambusart, welche in den nördlichen Provinzen Japans wächst, isolierte Vf. 0,095 g Xanthin, 0,060 g Hypoxanthin, 0,090 g Adenin, 0,031 g Guanin, 1,500 g Tyrosin u. 1,000 g Asparagin. (Journ. Agric. Tokyo 4. 261—67.)

KEMPE.

K. Oshima und T. Tadokoro, *Über die Kohlenhydratgruppe im Yammucin*. Die schleimige Substanz aus Yamknollen ist von ISHII (Bull. of the College of Agricult. Tokyo 2. 97) als Mucin angesprochen worden. Da das Vorkommen von Mucin im Pflanzenreich bisher nicht völlig bewiesen war, so untersuchte Vf., ob die Glucosamingruppe im Yammucin vorhanden ist, um so Schlüsse auf dessen Natur zu ziehen. Er benutzte das Mucin aus den Knollen von *Dioscorea Batatas* Denee, das II. in 5%ig. kaustischem Alkali, I. in starken Mineralsäuren und starker Essigsäure war, Xanthoprotein-, Biuret-, ADAMKIEWICZsche und MILLONs, aber nicht LIEBERMANNsche Rk. gab. Seine Lsg. wurde durch Tannin gefällt u. durch Kaliumquecksilberjodid getrübt. Furfurol ließ sich nach der Salzsäuredest. nicht nachweisen. Nach Kochen mit 5%ig. H₂SO₄ gab die Substanz Biuretrk. und reduzierte FEHLINGSche Lsg., auch nach Behandlung des Hydrolysenprod. mit Phosphorwolframsäure. Nach dem Verf. von NEUBERG-WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3840; C. 1902. I. 70) ließ sich die Gegenwart von *Glucosamin* in diesem *Yammucin* nachweisen. Bei der hierzu nötigen Zers. des Mucins mit HBr blieb ein Teil unangegriffen, aus dem sich nach der Hydrolyse mit H₂SO₄ Tyrosin, Leucin und Glutaminsäure isolieren ließen. (Journ. Agric. Tokyo 4. 243—49. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

K. Miyake und T. Tadokoro, *Über die Kohlenhydrate der Schößlinge von Sasa paniculata*. *Sasa paniculata* ist eine Bambusart, deren Schößlinge in Nordjapan als Nahrungsmittel verwendet werden. Die frischen Schößlinge enthalten 91,35% W., 1,13% Asche, 2,72% Eiweiß, 0,22% Fett, 1,44% Rohfaser, 3,14% N-freie Extraktstoffe, 0,44% Gesamt-N, 0,13% Nichteisweiß-N, 0,53% reduzierenden Zucker, 0,15% nichtreduzierenden Zucker, 1,19% Cellulose, 1,77% Pentosan, aber kein Methylpentosan, Galaktan u. keine Stärke. Aus den mit 2%ig. NH₃ gewaschenen Schößlingen wurde durch 5%ig. NaOH-Lsg. eine Gummisubstanz extrahiert, welche aus der neutralisierten NaOH-Lsg. mit A. gefällt wurde. Sie lieferte bei der

Hydrolyse Xylose und Arabinose. Es ist also das Pentosan der Schößlinge aus Xylan und Araban zusammengesetzt, wobei das erstere überwiegt. Im alkoh. Extrakt der Schößlinge wurde Glucose und Rohrzucker nachgewiesen. Erstere ist in viel größerer Menge vorhanden als letzterer. (Journ. Agric. Tokyo 4. 251 bis 259.)
KEMPE.

Carlo Foà, *Die kolloiden Eigenschaften der natürlichen Seide*. Die aus dem Scriptorium der lebenden Seidenraupe entnommene und in destilliertem W. aufgelöste Seide erwies sich als ein negatives Kolloid, welches die Biuretrk. gibt, imstande ist, spontan zu erstarren, durch Spuren von Essigsäure völlig gefällt und durch Hitze nicht zum Gerinnen gebracht wird. Die spontane Erstarrung wird weder durch die Luft, noch durch Austrocknung hervorgerufen; sie ist auch nicht etwa enzymatischer Natur, denn durch Kochen wird die spontane Gerinnung der Seide nicht verhindert, sondern beschleunigt. Die Gerinnung wird weiter beschleunigt durch verd. SS., durch das Gefrierenlassen und Schmelzen und durch mechanischen Zug. Auf letzteren Faktor ist die Erstarrung des Seidenfadens zurückzuführen, wenn derselbe bei dem Sicheinspinnen der Raupe mit Gewalt aus dem Scriptorium durch das schwache Streckwerk gezogen wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 7—12. Januar. Turin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

R. Tambach, *Zur Kenntnis der Bestandteile der Digitalisblätter*. Im Anschluß an die Mitteilungen von KRAFT (S. 1576) berichtet Vf. kurz über die Auffindung und Isolierung eines neuen, *Digin* genannten Bestandteiles der Digitalisblätter. Man fällt den k. wss. Auszug der Blätter mit Tannin aus, verreibt den Nd. mit ZnO, trocknet die M. im Vakuum, zieht sie mit 70%ig. A. aus, destilliert den A. im Vakuum ab, erschöpft den Rückstand mit Chlf., fällt die Chloroformlsg. mit Ä. aus, filtriert, konz. das Filtrat u. stellt es zur Krystallisation beiseite. Glänzende, weiße, wasserfreie Nadeln aus 97%ig. A., die bei 270° etwas erweichen u. zwischen 271 und 273° schm., unl. in konz. HCl auch in der Siedehitze, l. in k. Chlf., unl. in W., swl. in A., gibt mit dem KILIANISCHEN und KELLERSCHEN Reagens keine charakteristischen Färbungen. Die Analyse ergab 73,68% C u. 10,33% H. Nach GOTTLIEB wirkt das Digin auf das Froschherz nicht, bezw. nur sehr wenig ein. (Pharm. Zentralhalle 53. 392—93. 11/4. Ludwigshafen a/Rh. Lab. d. chem. Fabr. von KNOLL & Co.)
DÜSTERBEHN.

A. Kasanski, *Über die Abtrennung der Peroxydase von der Katalase*. Vf. benutzte Pyrogallol, um *Peroxydase*präparate herzustellen, die keine *Katalase* enthalten. Bei unmittelbarer Fällung des Saftes 8-tägiger Hanfkeimlinge durch A. wurden Präparate erzeugt, die H₂O₂ stark zerlegten unter Auscheidung von inertem O. Der beim Zufügen von 20%iger Pyrogallollsg. entstehende Nd. (hauptsächlich Eiweißkörper) in W. suspendiert, wirkt nicht auf H₂O₂, enthält daher keine *Peroxydase*. Das Filtrat wurde mit 4 Volumina A. gefällt, der Nd. mit A. und Ä. gewaschen, im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet. Das so erhaltene Präparat stellt ein weißes, hygroskopisches, in W. ll. Pulver dar. Die Lsg. dieses Präparates gibt eine *Peroxydaserk.*, enthält aber keine *Katalase*. Die Verss. zeigen, daß, um eine möglichst vollkommene Befreiung der *Peroxydase* von fremden Stoffen zu erzielen, 4—5% Pyrogallol notwendig sind. Die Anwendung von Glycerin gibt die Möglichkeit, die Ndd. lange Zeit fast ohne Veränderung aufzubewahren. — Diese Methode wurde auch für andere Objekte angewandt (Keimlinge von Gerste, Weizen, Kohlblätter, Wurzeln von Rettich) immer mit demselben Resultat. — Die *Anwendung von Pyrogallol* ermöglicht es ferner, oxygenasenfremde Präparate zu erhalten, da die *Oxygenasen* bei der *Oxydation* des Pyrogallols verbraucht werden. Eventuell vor-

handene Diastasewrkg. wird in den Pyrogallolpräparaten geschwächt; wird Hefe mit 5%iger Pyrogallollsg. behandelt, so wird ihre Katalase vernichtet, das Invertin aber erhalten; mit Pyrogallol behandelte Hefe vergärt Zucker nicht mehr. (Biochem. Ztschr. **39**. 64—72. 4/4. 1912. [31/12. 1911]. Moskau. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Palladin und G. Kraule, *Zur Kenntnis der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen Eiweißabbau und Atmung der Pflanzen. 1. Über die Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Arbeit des proteolytischen Ferments in abgetöteten Pflanzen.* Die Autolyse der Eiweißstoffe in abgetöteten, an Atmungschromogenen reichen Pflanzen wird durch den O der Luft stark aufgehalten, und dies um so mehr, je lockerer das Gewebe des untersuchten Organs ist. In den kompakten Champignonhüten zerfielen im O-freien Medium nur um 15% mehr Eiweißstoffe, im lockeren Gewebe der Champignonstiele zerfielen schon bedeutend mehr (34%), in den sehr dünnen etiolierten Bohnenblättern zerfielen schon um 122% mehr Eiweißstoffe. Die Abhängigkeit der Autolyse der Eiweißstoffe von dem O der Luft ist nur eine mittelbare, indem, wie PALLADIN an einer Reihe von Beispielen zeigte, die Arbeit der Fermente in abgetöteten Pflanzen eine nicht koordinierte ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 83—93. 15/1. 1912 [7/12. 1911]; Biochem. Ztschr. **39**. 290 bis 301. 18/3. [5/2.] St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Palladin, *Die Bedeutung der Atmungschromogene bei Oxydationsprozessen bei Pflanzen und Tieren.* Vf. stellt folgende Sätze auf: 1. Die Bedeutung der Atmungspigmente bei Oxydationsprozessen besteht darin, daß sie Wasserstoff von den zu oxydierenden Stoffen abspalten. — 2. *Oxydasen* sind pigmentbildende Fermente. — 3. Oxydasen sind wasserbildende Fermente. — 4. Bei der Atmung wird der Wasserstoff der Glucose ausschließlich durch Luftsauerstoff zu W. oxydiert. — 5. Das bei der Atmung sich bildende W. ist aerober Herkunft. — 6. Die Oxydation der Glucose in Ggw. von Atmungspigmenten findet unter Verbrauch von W. statt. — 7. Die Oxydation des Kohlenstoffs in der Glucose wird ermöglicht durch den Sauerstoff in der Glucose und durch Luftsauerstoff. — 8. Während der Atmung wird W. verbraucht und ausgeschieden. — Bei der Unters. der Atmung abgetöteter Pflanzen muß man in Betracht ziehen, ob im Stadium des Abtötens wenig oder viel Atmungspigment vorhanden ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 437—51. 15/3. [15/2.]; Ztschr. f. Gärungsphysiol. **1**. 91—105. Petersburg.) FRÖHLICH.

Theodor Porodko, *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen. I. Mitteilung. Das Wesen der chemotropen Erregung bei den Pflanzenwurzeln.* In einer früheren Mitteilung (Jahrb. f. wiss. Botan. **49**. 360) hat Vf. über das komplizierte Verhalten von Lupinuswurzeln bei der gleichzeitigen Einw. des Diffusionsstromes auf die ganze Wurzel berichtet. Es zeigte sich, daß die Wurzelspitze bestrebt ist, eine negative Krümmung zu veranlassen, die Wachstumsregion dagegen eine positive. Als reine tropistische Rk. wurde nur die negative Krümmung erkannt, welche daher im Vordergrund des Interesses steht. Zu ihrem näheren Studium stellte Vf. nun Verss. an, in denen die Wurzelspitzen (das letzte Millimeter) einseitig mit dem zu untersuchenden Stoff in Berührung gebracht wurde. Es ergab sich, daß für die chemotrope Krümmungsreaktion vor allem die Natur des Stoffes maßgebend ist. Sodann kommen für die Stärke des chemischen Reizes die drei Variablen: Konzentration, Stoffmenge und Einwirkungsdauer in Betracht. Durch Steigerung jeder dieser Variablen wird der Reiz gleichfalls verstärkt und umgekehrt. Für eine chemotrope Krümmungsreaktion ist die einseitige Zuführung einer bestimmten Menge der chemischen Energie notwendig. Je näher

diese Menge dem Reizoptimum liegt, desto besser verläuft die Krümmungsreaktion, was in der Verkürzung der Reaktionszeit, der Beschleunigung des Krümmwerdens und in der Vergrößerung des Krümmungswinkels zum Ausdruck kommt. Demgegenüber erfahren diese 3 Elemente der Krümmungsreaktion sowohl bei der Verminderung als bei der Vergrößerung der Menge der chemischen Energie eine Abschwächung.

Was die Abhängigkeit der chemotropen Krümmungsreaktion von der Natur des Stoffes betrifft, so ergab sich eine weitgehende *Analogie zwischen dem chemotropen und dem eiweißkoagulierenden Vermögen der als Reizstoffe wirksamen Körper*. Einerseits gehören alle Stoffe, welche schnell verlaufende und starke Krümmung hervorrufen, in die Gruppe der energischsten Koagulatoren der Eiweißsole, z. B. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Schwermetallsalze, Salze einiger dreiwertiger Metalle (Al, Cr, Ce). Andererseits rufen die Stoffe, welche nur schwache Eiweißkoagulation bewirken, auch relativ schwächere Krümmungen hervor, so z. B. Alkohole, Farbbasen, organische Basen. Diese Analogie zeigt sich auch noch in folgenden Punkten: 1. Die höheren Konzentrationen fast aller Stoffe vermögen die negative Krümmungstendenz zu paralisieren, ähnlich wie ein Überschuß des Koagulators den Nd. eines Eiweißkörpers wieder auflöst. — 2. Während die Salze vieler Schwermetalle stark krümmend wirken, ergeben Verss. mit NiCl_2 , CoCl_2 und MnCl_2 immer negative Resultate. Durch dieselben Salze werden auch Lsgg. von Hühnereiweiß nicht gefällt. — 3. Für die Reizwirkung sind ebenso wie für die eiweißkoagulierende Wrkg. ausschließlich oder doch vorwiegend die Kationen entscheidend. — 4. Durch Salze der Alkalien und Erdalkalien wurden Krümmungen erst bei Anwendung von hohen Konzentrationen hervorgerufen, also solchen, die auch die Ausfällung von Eiweißsolen bewirken. ZnSO_4 wirkt stärker als MgSO_4 und dieses besser als Na_2SO_4 . — Nach diesen Befunden glaubt Vf., die nächste durch das Chemotropicum bewirkte Veränderung in den affizierten Zellen der Wurzelspitze als eine Koagulation des plasmatischen Eiweißes auffassen zu können.

Folgende Stoffe riefen ausgesprochene Krümmungen hervor: HCl, Essigsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Tannin, Na_2SO_4 , MgSO_4 , BaCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BeSO_4 , Ce_2Br_6 , HgCl_2 , AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Fe_2Cl_6 , CuCl_2 , MnCl_2 , CdCl_2 , ZnSO_4 , Ti_2SO_4 , Uranylacetat, Uranylnitrat, Krystallviolett, Auramin, Fuchsin, A., Amylalkohol, Phenol, Resorcin, Anilin, Orthotoluidin, Xylidin, Formamid, Pyridin, Piperidin, salzsaures Morphium, Nicotin, salpetersaures Strychnin, Bromwasser. — Die Verss. wurden mit Wurzeln von *Lupinus albus* oder *Helianthus annuus* ausgeführt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 16—27. 22/2. [17/1.] Odessa. Botan. Lab. der Univ.)

KEMPE.

Emile Godlewski sen., *Über anaerobe Eiweißzersetzung und intramolekulare Atmung in den Pflanzen*. Bei Gelegenheit von Unterss. des Vfs. über intramolekulare Atmung der Lupinensamen (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1904. 115; C. 1904. I. 1655) hatte sich gezeigt, daß die Zers. der Eiweißstoffe in der Pflanze bei Luftabschluß anders verläuft als bei Luftzutritt. Die vorliegende Arbeit sollte den *Zusammenhang zwischen intramolekularer Atmung und der Eiweißzersetzung bei Luftabschluß* aufklären. Die Verss. wurden wieder mit Lupinensamen mit gleicher Methodik wie früher (l. c.) angestellt. Als wichtigste Resultate der Arbeit bezeichnet Vf. folgende: 1. Die anaerobe Eiweißzersetzung in den in W. oder Zuckerlösung liegenden Lupinensamen ist gänzlich von der Intensität der intramolekularen Atmung dieser Samen unabhängig. — 2. Die Verabreichung von Zucker an die in W. unter Luftabschluß liegenden, ungekeimten oder gekeimten Lupinensamen verstärkt bedeutend deren intramolekulare Atmung, vermindert aber die Eiweiß-

zersetzung in denselben. — 3. Die anaerobe Eiweißzersetzung in den in W. oder in Zuckerlsg. steril und unter Luftabschluß liegenden Lupinensamen dauert viel länger als deren intramolekulare Atmung, also auch dann noch, nachdem die Samen bereits längst durch Erstickung abgestorben sind. — 4. Aus diesen 3 genannten Punkten folgt, daß die anaerobe Eiweißzersetzung in den Lupinensamen ein enzymatischer Prozeß ist.

5. In den ersten Tagen des Liegens der Samen in W. unter Luftabschluß werden die in denselben fertiggebildeten Albumosen und Peptone und erst später auch die komplizierteren Proteinstoffe zersetzt. — 6. Solange die Samen intramolekular atmen, also noch am Leben sind, scheint die Eiweißzersetzung proportional der Zeit zu verlaufen, bei längerer, nach dem Tode der Samen weiter fortgesetzter Versuchsdauer schreitet die anaerobe Eiweißzersetzung proportional der Quadratwurzel der Zeit vor. — 7. Die intramolekulare Atmung der in Glucoselösung unter Luftabschluß liegenden, gekeimten und ungekeimten Lupinensamen ist einander gleich, woraus folgt, daß während der Keimung keine Neubildung von Zymase in den Samen stattfindet. — 8. Die intramolekulare Atmung der in W. liegenden gekeimten Samen ist in den ersten Tagen des Vers. bedeutend größer als die der ungekeimten, was auf Hydrolyse der Reservestoffe der Samen während der Keimung und nicht auf Neubildung von Zymase zurückzuführen ist. — 9. Die anaerobe Eiweißzersetzung verläuft in gekeimten Samen bedeutend schneller als in ungekeimten, woraus auf Neubildung der proteolytischen Enzyme, wahrscheinlich des Pepsins während der Keimung zu schließen ist.

10. Die Produkte der anaeroben Eiweißzersetzung bestehen der Hauptsache nach aus Aminosäuren und anderen mit Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stoffen, welche wahrscheinlich den Polypeptiden angehören. Aminosäureamide und NH_3 entstehen dabei nur in sehr geringen Mengen; organische Basen lassen sich unter den Eiweißzersetzungsprodukten meistens nicht nachweisen. — 11. Das Fehlen der Hexonbasen unter den Prodd. der anaeroben Eiweißzersetzung wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die abgespaltenen Hexonbasen sofort eine weitere Zers. erfahren und in andere mit Phosphorwolframsäure nicht fällbare Verb. übergehen. — 12. Die Rk. der Lsg., in welcher die Eiweißzersetzung durch Autolyse verläuft, ist von einem bedeutenden Einfluß auf die Zus. der Produkte dieser Zers. Wenn der Autolyselösung ca. 0,25% Citronensäure zugesetzt werden, so findet man auch Hexonbasen unter den Prodd. der Autolyse. — 13. Die dem W., in welchem die Samen liegen, zugesetzte Citronensäure wird zur intramolekularen Atmung nicht verbraucht, vermindert sogar bedeutend die Intensität der Kohlensäurebildung und verkürzt deren Dauer. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe B. 623—717. Okt.-Nov. [9/10.*] 1911.)

KEMPE.

Gertrud und Friedrich Tobler, *Untersuchungen über Natur und Auftreten von Carotinen*. III. Zur Bildung des Lycopins und über Beziehungen zwischen Farb- und Speicherstoffen von *Daucus*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 496; C. 1911. I. 402.) Vff. versuchten Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Farbstoffen der Tomate festzustellen und benutzten dazu Tomatensorten, bei denen die B. des eigentlichen Tomatenfarbstoffs, des Lycopins, ausbleibt oder nur unter besonderen Umständen eintritt. Statt des roten Lycopins oder neben ihm tritt bei diesen Sorten ein gelbes Carotin auf, das Krystalle oder amorphe Körnchen bildet. — Bei *Daucus Carota* suchten Vff. Beziehungen zwischen Stärke- und Zuckergehalt und Farbstoffproduktion festzustellen. Es ergab sich, daß der Gehalt an Carotin im allgemeinen umgekehrt proportional dem an Chlorophyll wächst und fällt, proportional aber dem an Stärke und Zucker. Bei völlig roten Objekten ist das Verhältnis des Carotins zu Stärke und Zucker besonders deut-

lich: Alle 3 Stoffe nehmen vom unteren Ende gegen die Wurzel hin zu, während sie nach dem Kopfende hin höchstens die gleiche Menge, eher eine Abnahme erkennen lassen. Bei oben ergrünenden Objekten bleiben die Beziehungen zwischen Carotin und Chlorophyll die gleichen. Stärke und Carotin nehmen bei älteren Exemplaren nach dem Kopf hin ab, bei jüngeren kann die Stärke noch im Zunehmen nach oben sein. Der Zuckergehalt steigt stets mit dem Alter. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 33—41. 22/2. [21/1.] Münster (Westf.). Botan. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

Clemens Hörhammer, *Untersuchungen über den Kalkgehalt des Zellkerns*. Rote Blutkörperchen sind vom Vf., falls sie keinen Kern besitzen (Ochsenblutkörperchen), Ca-frei, falls sie einen solchen besitzen (Hühnerblutkörperchen), Ca-haltig gefunden worden. Der fehlende Unterschied in der Wrkg. der Oxalate auf kernhaltige und kernlose Blutkörperchen hat möglicherweise darin seinen Grund, daß der Kern der roten Blutkörperchen eine nur untergeordnete Bedeutung für ihre Lebensfähigkeit besitzt. (Biochem. Ztschr. 39. 270—79. 18/3. [7/2.] München. Pharmakol. Inst. der Univ.)

RONA.

Pierre Gerard, *Kalium- und Natriumgehalt verschiedener Hundeorgane*. Der absolute K oder Na-Gehalt der Organe gibt keinen rationellen Aufschluß. Ein solcher wird erzielt durch gleichzeitige Best. von Na und K und Feststellung des Verhältnisses K/Na in den verschiedenen Organen. Es beträgt 1,53—2,73 bei Zunge, Herz, Bauchfell, 3,55 bei der Milz, 3,31 bei der Leber, 1,06 bei der Schilddrüse, 1,96 beim Großhirn, 1,6 bei den Mesenterialganglien, 1,45 im Bulbus, 1,11 im Rückenmark, 1,00 beim Nervus sciaticus, 0,74 bei der Aorta, 0,23 bei der Trachea, 0,61 in der Haut, 0,27 in den Haaren, 0,76 und 0,69 im Unterhautbindegewebe, 0,08 im Blut. Danach besitzen die aktiven Gewebe des Organismus wie Drüsen, Muskeln u. Nerven eine hohe Verhältniszahl, die passiven Gewebe (Haut, Bindegewebe etc.) eine niedrige. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 839—41. [25/3.*])

GUGGENHEIM.

Francesco Maraghini, *Experimentelle Untersuchungen über die Oberflächenspannung des Bluteserums*. Die geringe Oberflächenspannung des Bluteserums ist durch dessen Eiweißgehalt bedingt. Entfernt man die kolloiden Proteinsubstanzen durch Ultrafiltration (Kollodiumfilter), so besitzt das Ultrafiltrat eine Oberflächenspannung, die sich der des W. nähert, ja diese überschreitet und der einer physiologischen Salzlösung gleichkommt. Entfernt man jedoch die Eiweißkörper durch Koagulation, so erniedrigt sich die Oberflächentension. Das entgegengesetzte Verhalten bei der Ultrafiltration und bei der Koagulation beruht auf der *B. von battonen Substanzen bei der Koagulation*. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 53—72. 15/1. Turin. Phys. Lab. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

G. Rebière, *Destilliertes Wasser und künstliche Sera*. Das destillierte Wasser des Handels kann auch in frischem Zustand organische Substanzen enthalten und sauer reagieren. Die Verunreinigungen sind weniger vom Alter des W. als von der Art der Gewinnung abhängig. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 300—7. 16/3.)

GUGGENHEIM.

J. E. Abelous und E. Bardier, *Über den Mechanismus der Anaphylaxie*. Durchschneidung des Nervus sciaticus oder Hemisektion des Rückenmarks erhöht die Empfindlichkeit des Kaninchens gegen *Urohypotensin* und verursacht den Tod der Tiere unter anaphylaktischen Shockerscheinungen durch Dosen, die sonst eine vorübergehende Wrkg. erzielten. In gleicher Weise ist die Toxizität des Urohypertensins erhöht, wenn gleichzeitig ein wss. Extrakt von degenerierter Nervensubstanz

injiziert wird. Der Extrakt normaler Nervensubstanz + Urohypotensin ist nicht tödlich, der wss. Extrakt des Rückenmarks einer untes der Wrkg. degenerierter Nervensubstanz + Urohypotensin getöteten Tieres ist tödlich. Diese Tatsachen erklären sich durch eine Hypothese über den *anaphylaktischen Shock*, bzw. Urohypotensinwirkung, wonach in der veränderten Nervensubstanz unter der Wrkg. eines Antigens ein Toxigenin gebildet wird, welches mit dem Antigen (Urohypotensin) unter B. eines neuen Giftes, des Apotoxins, reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 829—30. [25/3.*])

GUGGENHEIM.

Hermann Loening und H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns*. II. Mitteilung (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 282; C. 1911. II. 1699). Die Vff. untersuchten, ob der Verlust von ca. 10%, den Cerebron bei einstündigem Erhitzen mit Barytwasser im kochenden Wasserbad erleidet, durch eine unvollständige Isolierung der wiedergewonnenen Substanz oder durch geringe Zerstörung von Cerebron durch Barytwasser zu erklären sei. Zu diesem Zweck stellten sie das Reduktionsvermögen der hydrolysierten Substanz vor und nach dem Erhitzen mit Barytwasser fest, wobei sie annahmen, daß eine Zersetzung der Cerebroside nicht erfolgt sei, wenn nach der Hydrolyse dieselbe Menge Galaktose gefunden ward. Die Hydrolyse wurde durch dreistündiges Erhitzen mit 15 bis 16%ig. Schwefelsäure im Wasserbad bewirkt. Die Bestimmung der Galaktose wurde nach BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1285; C. 1907. I. 763) vorgenommen. Den geringen Fehlbetrag an Galaktose, den die mit Barytwasser behandelte Substanzmenge gegenüber der nicht behandelten Substanz zeigte (6,4%), führen die Vff. auf eine geringe Löslichkeit der Substanz in Barytwasser zurück und halten eine Zerstörung für ziemlich ausgeschlossen. Andere Vers., aus denen die völlige Widerstandsfähigkeit der Cerebroside gegenüber methylalkoholischer Kalilauge hervorgeht, bestärken sie in ihrer Auffassung. — Durch öfteres Ausziehen von *Protagon* mit heißem Aceton wurde festgestellt, daß der Gehalt des Protagons an Cerebroside 36,1% resp. 39% beträgt; die Galaktose in den Cerebroside betrug 53,41% resp. 54,38% der in den Vers. eingeführten Galaktose. Die Erscheinung, daß in den verschiedenen Fraktionen der einzelnen Auszüge ein ziemlich großer Unterschied an Galaktose gefunden wurde, wird durch das Vorhandensein von Beimengungen erklärt. Am Schluß berichten die Vff. über die Verteilung der Cerebroside in Extrakt und Rückstand bei der Behandlung von trockenem Rinderhirnpulver mit Äther. Sie setzen für ihre Schlußfolgerung voraus, daß sich durch 85%ig. A. alle Cerebroside dem Gehirnpulver entziehen lassen. Sie fanden, daß 100 g trockenes Gehirnpulver 2,1334 g Galaktose enthalten. 0,5711 g (= 26,76%) waren in den Ätherextrakt übergegangen. 1,5622 g (= 73,24%) ließen sich aus dem in Äther unl. Teil gewinnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 202—217. 18/3. Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen.)

FÖRSTER.

Georg Grund, *Zur chemischen Pathologie des Muskels*. I. Mitteilung. *Stickstoff- und Phosphorverteilung im entarteten Muskel*. Bei der Entartung des Muskels infolge Trennung vom Nerven findet eine starke Zunahme des Fettes und damit in Verbindung eine Vermehrung der Trockensubstanz statt. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz nimmt dagegen ab, der Gehalt an W. zu. Auf fettfreie Trockensubstanz berechnet, bleibt der Gehalt an Gesamt-N, Gesamt-P, Phosphatid-P konstant. Der relative Anteil des Rest-N am Gesamt-N nimmt ab. Der Anteil des an Eiweiß gebundenen P am Gesamt-P nimmt stark zu, ebenso wächst der Quotient des Eiweiß-P zum Eiweiß-N. In diesem Verhalten ist das eigentlich Charakteristische der durch die Entartung bedingten chemischen Umwandlung des Muskels zu erblicken. Es beruht auf einer elektiven Einschmelzung der für den Muskel typischen P-freien Muskelproteine, bei relativem Intaktbleiben der P-haltigen auch

in anderen Organen vorkommenden Eiweißkörper. Die chemische Veränderung findet auf histologischem Gebiet ihr Analogon in der relativen Kernvermehrung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 393—407. 26/3. Halle. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

J. Wohlgemuth, *Untersuchungen über den Pankreassaft des Menschen*. 6. Mitteilung. Der Verfasser hatte Gelegenheit gehabt, vollkommen reines Sekretionsprodukt einer menschlichen Pankreasdrüse zu untersuchen. Der Saft war bezüglich seines Trypsins vollkommen inaktiv, konnte durch CaCl_2 nach DELEZENNE und ZUNZ, noch sicherer durch Darmsaft, bezw. Darmschleimhaut aktiviert werden. Im Saft spielen sich, auch wenn man ihn ständig im Eisessig hält, intensive proteolytische Prozesse ab. Die Trypsinstärke nimmt im Laufe der Jahre verhältnismäßig nur wenig ab. Lab war in allen Proben vorhanden (bezüglich der Technik des Nachweises vgl. Original). Eine ereptische Eigenschaft besitzt auch der inaktive Pankreassaft. Die Tatsache, daß zugefügtes Serum (Antitrypsin) das Erepsin nicht nur nicht hemmt, sondern deutlich verstärkt, spricht mit der vorerwähnten dafür, daß Erepsin vom Trypsin grundverschieden ist. Das im Pankreassaft enthaltene peptolitische Ferment (geprüft auf Glycyltryptophan und Glycyltyrosin) erleidet hingegen durch die Ggw. von Serum eine beträchtliche Hemmung. Nuclease enthält der reine menschliche Pankreassaft nicht. Wie das diastatische findet sich auch das lypolytische Ferment bei seinem Austritt aus der Drüse in den Darm in fast vollkommen aktivem Zustand und wird gleichfalls beim Zusammentreffen mit Darmsaft und Galle in seiner Wrkg. erheblich verstärkt. Die mydriatische Wrkg. des menschlichen Pankreassaftes war wechselnd, oft negativ; auf die Ggw. von Adrenalin kann sie nicht zurückgeführt werden. Über die physikalischen Eigenschaften und die Zus. des menschlichen Pankreassekretes seien folgende Angaben angeführt. Spez. Gew. 1007,13—1005,99. $\Delta = -0,42$ u. $-0,49^\circ$. 1 ccm Saft verbrauchte 0,8—1,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Lackmus als Indicator). Nach mehrjährigem Stehen nimmt die Alkaleszenz erheblich ab. Verhalten gegen Fällungsmittel und Erwärmen vgl. Original. In 100 Teilen Sekret wurden gefunden: W. 98,6981; koagulables Eiweiß 0,0932; N 0,0813; alkoh. Substanz 0,523. Die Aschenanalyse ergab: K 1,10%, Na 33,65%, Cl 50,75%, SO_3 2,05%, P_2O_5 1,85%, SO_2 0,34%, Spuren von Ca, Mg, Fe, Kieselsäure. CO_2 -Gehalt 0,11%. (Biochem. Ztschr. 39. 302—23. 18/3. [31/1.] Berlin. Exper. biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

J. Wohlgemuth, *Zur Kenntnis der Takadiastase*. Die Untersuchung zeigt, daß die wss. Lsg. der *Takadiastase* eine frappante Ähnlichkeit mit menschlichem, resp. tierischem Pankreassaft hat. Es sind in ihr vorhanden: Amylase, Maltase, Trypsin, Lab, Erepsin, Lipase und auch ein Hämolyysin; nur ein peptolytisches Ferment konnte in ihr nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Befund folgt auch, daß *Erepsin* und *peptolytisches Ferment* zwei voneinander verschiedene Fermente sind. Über Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 39. 324—338. 18/3. [31/1.] Berlin. Exper. biolog. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

George A. Buckmaster und **J. A. Gardner**, *Die Zusammensetzung der Blutgase bei Sauerstoffatmung*. Es wurde der CO_2 -, O-, N- und Hämoglobingehalt des Blutes von Katzen bestimmt, welche reinen O einatmeten. Die Werte erwiesen sich als praktisch identisch mit den entsprechenden Werten bei Kontrolltieren, die gewöhnliche Luft atmeten. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 56—64. 10/4. [22/2.]* London. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

J. J. R. Macleod und **R. G. Pearce**, *Studien über experimentelle Glucosurie*. VIII. Die Beziehung der Nebennieren zur Erzeugung von Zucker durch die Leber.

(Forts. von Amer. Journ. Physiol. 28. 403; C. 1911. II. 1827.) Es wurde der Gehalt des Blutes oder Blutplasmas der Vena cava inferior von Hunden an reduzierenden Substanzen nach Reizung des linken Splanchnicus bestimmt und verglichen mit dem des Blutes oder Blutplasmas anderer Hunde unter sonst gleichen Umständen, doch mit dem Unterschiede, daß die linke Nebenniere entfernt oder ihre Venen abgebunden, oder daß der Plexus hepaticus durchschnitten war. Andere Verss. betreffen den Gehalt des Blutes an reduzierenden Substanzen nach Injektion von Adrenalin oder LOCKEScher Lsg. in die Vena portae und nach Reizung der Nervi hepatici bei intakten Nebennieren und nach Entfernung beider Nebennieren. — Nach Entfernung der linken Nebenniere hatte die Reizung des linken Splanchnicus major keine Hyperglykogenolyse mehr zur Folge; Ligierung der Hauptneben-nierenvenen auf beiden Seiten hatte meist die gleiche Wrkg. Nach vollständiger Durchschneidung des Plexus hepaticus hatte die Reizung des Splanchnicus nur gelegentlich ein Ansteigen des Zuckergehaltes des Blutes der Vena cava zur Folge. Reizung des Plexus hepaticus verursachte bei intakten Nebennieren ausgeprägte Hyperglykämie; nach Entfernung der Nebennieren trat diese Wrkg. nicht ein. Injektion von Adrenalin in die Vena portae verursachte nach Durchschneidung des Plexus hepaticus Hyperglykämie. — Die Erzeugung von Hyperglykogenolyse durch Reizung der die Leber versorgenden Nerven ist nur bei intakten Nebennieren möglich. Ein gewisser von den Nebennieren ausgehender Einfluß ist offenbar wesentlich für die funktionelle Integrität der Nerven, welche dem Prozeß der Glykogenolyse vorstehen. (Amer. Journ. Physiol. 29. 419—35. 1/3. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ.)

HENLE.

Ugo Lombroso, *Beitrag zur Physiologie der Eingeweide. II. Kapitel. Die enzymatische Tätigkeit des Darmsaftes.* (I. Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 446; C. 1910. II. 992) Der aus einer Vellafistel während der n. Verdauung oder durch künstliche Reizung secernierte Darmsaft wird in qualitativer und quantitativer Hinsicht mittels der üblichen Methoden auf seine lipolytische, proteolytische und amylolytische Fähigkeit geprüft. Der während des Hungerns oder während der Verdauung secernierte Darmsaft besitzt einen geringen *Lipasengehalt*, fähig, höhere Fette (Triolein) zu spalten. Der Lipasengehalt bleibt bei verschiedenartiger Nahrung (Fette, Eiweiß, Kohlenhydrate) unverändert. Es findet also keine Anpassung an die verschiedenen Verdauungsbedürfnisse statt, wie man nach PAWLOW erwarten mußte. Chemische Reize vermögen jedoch den Lipasengehalt zu variieren. Pilocarpininjektionen und HCl $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ -n. gaben einen noch weniger aktiven Saft. Ölsäure in Galle gel. erhöhte jedoch die Aktivität bedeutend. Der Darmsaft besitzt ein deutliches Spaltungsvermögen für Lecithin. Er ist unfähig, Fettsäuren und Glycerin zu synthetisieren.

Die *Proteasen des Darmsaftes* vermögen nicht Zein, Gliadin, Elastin, Eieralbumin zu spalten. Letzteres scheint im unkoagulierten Zustand in Ggw. von CaCl₂ in geringem Maße angegriffen zu werden. Eine deutlich hydrolysierende Wrkg. wird auf Pepton Witte ausgeübt. Am aktivsten sind die Sekrete nach mechanischen Reizen oder nach Administration von Ölsäure + Galle, am unwirksamsten nach Pilocarpininjektion oder nach $\frac{1}{20}$ -n. HCl. Die unter den verschiedenen Bedingungen secernierten Säfte enthalten nur wenig Kinasen für das Pankreasferment. — Der *Amylasengehalt des Darmsaftes* schwankt bei den verschiedenen Tieren. Die höchste Aktivität besteht nach Pilocarpininjektion oder ohne jede Reizung. Die verschiedenen Stärkearten (Mais, Reis, Kartoffeln, Arrow-root, Weizen) werden verschieden verdaut. Am weitgehendsten wird die Maisstärke abgebaut, sie liefert etwa 4-mal soviel Zucker wie die Weizenstärke. Spaltung von Disacchariden deutet auf einen *Invertasengehalt des Darmsaftes*. Dieser scheint

am bedeutendsten nach mechanischer Reizung. Maltose wird nur in unerheblichem Maße gespalten, das Reduktionsvermögen nimmt am Anfang auffallenderweise ab statt zu. Milchzucker wird durch Darmsaft gar nicht hydrolysiert, in einigen Fällen, jedoch nicht immer, durch Darmsaft + Pankreassaft. Parenterale (subcutane) Zufuhr von Lactose vermag ein *Spaltungsvermögen für Milchzucker* hervorzurufen, nach 10 Tagen ist dieses jedoch trotz kontinuierlicher subcutanen Injektionen verschwunden. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 13. 73—96. 15/1. 97—122. 1/2. Rom. Physiol. Lab. der Univ.)

GUGGENHEIM.

R. Beutner, *Unterscheidung kolloidaler und osmotischer Schwellung beim Muskel*. Vf. faßt die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit in den folgenden Sätzen zusammen. *Quellung* ist beim lebenden Menschen im wesentlichen durch osmotische Vorgänge, beim toten durch kolloidale bedingt. — Schwefelsäure zeitigt die postmortale Schwellung weniger als HCl analog dem Verhalten gegenüber anderen Proteinen. (Biochem. Ztschr. 39. 280—89. 18/3. [9/1.] New York. Biolog. Abt. des ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

RONA.

E. S. London, Alfred Schittenhelm und Karl Wiener, *Verdauung und Resorption von Nucleinsäure im Magendarmkanal*. III. Mitteilung (II. Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 459; C. 1911. II. 775). Die Aufspaltung der Nucleinsäure durch einen normalen, einen magenlosen, einen pankreaslosen u. einen pankreassaftlosen Hund zeigte nur geringe Unterschiede, wie aus der Unters. des Ileumchymus der 4 Hunde hervorging. Die Verss. beweisen, daß der Pankreassaft eine untergeordnete Rolle bei der Verdauung der Nucleinsäure spielt. Zwei nebengehende Verss. außerhalb des Tierkörpers zeigten in Überstimmung hiermit, daß Nucleinsäure, mit Pankreassaft angesetzt, nur wenig verändert, durch Darmsaft dagegen völlig aufgespalten wurde. Im Einklang mit den Befunden von LEVENE u. MEDRIGRECEANU (Journ. of Biol. Chem. 9. 375) stellten die Vf. weiter fest, daß die Aufspaltung der Nucleinsäure bis zu den Nucleosiden geht, die im Darm nicht weiter verändert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 86—91. 11/3. Lab. der med. Klinik Erlangen und pathol. Lab. der K. Inst. f. exp. Med. zu Petersburg.)

FÖRSTER.

Er. Gérard und J. Leroy, *Wirkung von Darm- und Pankreassaft auf gewisse verschiedenen Klassen der organischen Chemie angehörige Substanzen*. Vf. prüfte Substanzen aus der Gruppe der *Äther, Amide, Anilide, Ureide, Nitrile, Oxime Imide* auf ihr Verhalten gegen Darmsaft (A) und Darmsaft + Pankreassaft (B). Salol, Kresolat, Salophen (Salicylat des p-Acetylamidophenols) Betol (Salicylat von β -Naphthol) werden durch A rascher gespalten als durch B, Methylsalicylat in beiden Fällen gleich rasch. Benzonaphthol und Guajacol werden auch verseift. — Acetamid und Oxamid, Succinamid, Lactamid, Lactophenin, Benzamid und Salicylamid werden durch A und B hydrolysiert. — Formanilid, Acetanilid, Oxanilid, Methylacetanilid, Phenacetin oder p-Oxyphenylacetanilin u. Propylacetanilid werden hydrolysiert, Isopropylacetanilid jedoch nicht. — Oxalursäure, Aceto-, Succino- u. Milchsäurenitril werden gespalten, ebenso Acetaldoxim, Benzaldoxim und Succinimid. Die Spaltung dieser verschiedenen Prodd. ist schon nach 3 Stdn. nachweisbar, sie erreicht ein Optimum, welches einem chemischen Gleichgewichtszustand entspricht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 329—36. 1/4. Lille. Pharm. Lab. d. mediz.-pharmac. Fakultät.)

GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Bemerkung zu der Mitteilung von S. Samelson: Über gefäßverengende und erweiternde Substanzen nach Versuchen an überlebenden Frosch-*

gefäßen. (Vgl. S. 841.) Prioritätsansprüche. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 408. 26/3.) GUGGENHEIM.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Weitere Versuche über die Entgiftung von Säure durch Salze*. Vff. bestimmten die maximale Menge HCl, die durch verschiedene Konzentrationen einer Salzlsg. noch entgiftet werden kann, und zwar wurde zunächst eine Mischung von NaCl, KCl und CaCl₂ gewählt, in dem im Seewasser existierenden Verhältnis. 100 cem $\frac{1}{4}$ -m. NaCl, KCl, CaCl₂ waren imstande, 1,4 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu entgiften; das entspricht ungefähr der Salzkonzentration des Blutes mariner Teleostier. Für Konzentrationen von $\frac{1}{8}$ -m. war die entgiftende Wrkg. von CaCl₂ nicht größer als die von NaCl. Der Mechanismus der schädlichen Wrkg. der Säure und die Entgiftung derselben durch Salze besteht in einer oberflächlichen Ätzwrg. der Zellen der Kiemen u. der Haut durch die Säure, die bei Ggw. von Neutralsalz nicht vorhanden oder wenigstens stark abgeschwächt ist. Dieselben Verhältnisse liegen auch bei der CO₂-Wrkg. vor. (Biochem. Ztschr. 39. 167—73. 18/3. [9/1.] New York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Über die Entgiftung von Natriumbromid*. Vff. zeigen, daß bereits eine sehr schwache Konzentration von NaBr ($\frac{1}{300}$ -m.) eine typische Bromvergiftung der Fische (Fundulus) hervorruft. Sobald zweimal soviel Cl-Ionen in der Volumeinheit der Lsg. sind als Br-Ionen, wird die Lsg. entgiftet; gleichviel ob diese Cl-Ionen durch NaCl, CaCl₂ oder MgCl₂ geliefert werden. Wie im Falle der Entgiftung von KCl die entgiftende Wrkg. dem Kation des entgiftenden Salzes zugeschrieben werden mußte, so muß hier wohl die entgiftende Wrkg. dem Anion (Cl) des entgiftenden Salzes zugeschrieben werden. (Biochem. Ztschr. 39. 185—93. 18/3. [12/1.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

Jacques Loeb, *Die Abhängigkeit der relativen Giftigkeit von Na und Ca von der Natur des Anions*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unterss. sind vom Vf. wie folgt zusammengefaßt. Während allgemein angenommen wird, daß die Giftigkeit eines Salzes eine additive Funktion seiner Ionen ist, wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß sich die relative Giftigkeit von Na u. Ca und von Na u. Mg auf Fundulus mit der Natur des Anions ändert. NaCl ist nicht so giftig wie CaCl₂ oder MgCl₂; für eine Reihe von Anionen aber, nämlich Br, OH, NO₃, CH₃COO u. SO₄ ist Ca, resp. Mg weniger giftig als Na. — Vf. weist darauf hin, daß dieses Verhalten verständlich wird unter der Annahme, daß die relative Giftigkeit der Ionen sich mit der Konzentration derselben ändert; daß z. B. in niedriger Konzentration die schützende Kraft von Ca größer ist, als die von Na, während von einer gewissen Konzentration an Na weniger schädlich ist als Ca. Ist nun das Anion so giftig, daß alle Verss. sich in relativ niedrigen Konzentrationen der Salze bewegen müssen, so ist das Ca-Salz immer weniger giftig als das Na-Salz desselben Anions. Ist aber das Anion sehr ungiftig (z. B. Cl), so daß die Verss. sich in relativ hohen Konzentrationen abspielen, so macht sich der Umstand geltend, daß Na in höheren Konzentrationen weniger schädlich ist als Ca. — Der Einfluß der Konzentration dürfte mit dem Einfluß der Salze auf die Oberflächenlamelle zusammenhängen. (Biochem. Ztschr. 39. 194—99. 18/3. [18/1.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz, *Die Zersetzung von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Glykokoll durch Schimmelpilze*. Er wurde das Verhalten folgender Pilze unter-

sucht: *Botrytis bassiana*, *Penicillium crustaceum*, *P. brevicaulis*, *Mucor Boidin*, *Cladosporium herbarum*, *Phytophthora infestans*, *Aspergillus glaucus*, *A. niger*, *Isaria farinosa* u. ein *Fusisporium* aus dem Stengel einer blattrollkranken Kartoffel. Auf N-freier Nährslg. entwickelte sich nur *Aspergillus niger*, auf Lsgg., die Harnstoff, resp. Harnsäure als alleinige N-Quelle enthielten, entwickelten sich alle genannten Pilze gut unter NH_3 -Entw. Auf einer Nährslg., die Hippursäure als einzige N-Quelle enthielt, zeigten *Phytophthora infestans*, *Mucor Boidin*, *Aspergillus niger*, *Isaria farinosa*, *Botrytis bassiana* und *Fusisporium* befriedigende Entw. unter B. von NH_3 . In einer Lsg., die Glykokoll als alleinige N-Quelle enthielt, zeigten alle zuerst genannten Pilze außer *Cladosporium herbarum* und *Aspergillus glaucus* kräftige Entw. unter B. von NH_3 . Die Entw. von *Mucor Boidin* in den (Rohrzucker enthaltenden) Nährslgg. war von alkoh. Gärung begleitet. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 1. 60—62. Sep. vom Vf.) KEMPE.

A. Spieckermann, *Die Zersetzung der Fette durch höhere Pilze. I. Der Abbau des Glycerins und die Aufnahme der Fette in die Pilzzelle.* Nach den Ergebnissen bisheriger Arbeiten (vgl. KÖNIG, SPIECKERMANN und BREMER, Ztschr. f. Unters. Nährgs.- u. Genußmittel 4. 721; C. 1901. II. 825; SCHREIBER, Arch. f. Hyg. 41. 328; C. 1902. I. 945; SPIECKERMANN u. BREMER, Landw. Jahrb. 31. 88; C. 1902. I. 1023; LAXA, Arch. f. Hyg. 41. 119; C. 1902. I. 128; RAHN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 422; C. 1906. I. 949; DE KRUYFF, Bull. Dép. de l'Agric. aux Indes Néerland. Nr. IX. Buitenzorg. 1907) beginnt die Zerstörung der Fette durch Bakterien und Pilzarten stets mit einer Spaltung in Glycerin und Fettsäuren durch Enzyme (Lipasen, vgl. EYKMAN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 29. 847); dagegen sind die Fragen nach der Art der Aufnahme der Fette und Fettsäuren in die Pilzzelle, dem Orte der Spaltung der Glyceride, dem Verhalten der Lipasen gegen verschiedene Glyceride, dem Abbau des Glycerins und der Säuren und deren Assimilierbarkeit noch gar nicht oder unzureichend bearbeitet. Vf. hat durch seine Unterss. beabsichtigt, diese Lücken nach Möglichkeit auszufüllen; als Versuchspilz diente ein aus Staub gewonnenes *Penicillium glaucum*.

1. Methodisches über Ernährungsversuche mit Fetten und höheren Fettsäuren. Bei dem üblichen Verf. der Ernährungsverss. an Schimmelpilzen wird der zu prüfende Stoff in einer Nährslg. bekannter Zus. angewendet. Ist dieser Stoff in W. l., oder gelangt er durch Sekrete der Pilze in wasserlösliche Form, so ist das Verf. sehr brauchbar; ist dies aber nicht der Fall, so können die Fette u. Fettsäuren nicht in fein verteilter Form dargeboten werden, wodurch die Angriffsfläche für die Pilze und der Stoffumsatz sehr gering wird. Um diesen Übelstand zu vermeiden, verreibt Vf. Nährslg. u. die Fette oder Fettsäuren mit ausgeglühter Kieselgur, so daß eine feuchte, aber noch krümelige Mischung entsteht, die beim Sterilisieren nicht zusammensintert. Diese Kulturmasse wird in geräumige Erlenmeyerkolben übertragen, in denen sie eine 2, höchstens 3 cm hohe Schicht bilden

Lsg. S	Lsg. A	Lsg. P
5 g Na-Nitrat	5 g Ammoniumsulfat	5 g Pepton Witte
+ 2 g K-Monophosphat + 1 g Magnesiumsulfat.		

soll, um ausreichende Durchlüftung zu ermöglichen. Nach dem Sterilisieren (20 Min. in strömendem Wasserdampf) erfolgt das Impfen durch Abstäubung einer mit Conidien des Pilzes besetzten Platinöse; sobald die ersten entstehenden Pilzkolonien Conidienbildung zeigen, wird der Kolben kräftig geschüttelt u. somit

der ganze Inhalt infiziert. Zur chemischen Unters. der Kultur wird der Inhalt des Kolbens getrocknet und dann mit Ä. oder PAc. extrahiert. Die Kieselgurkultur liefert bei den in W. unl. Fettsäuren von C₁₂ an und den als Nahrungsfette hauptsächlich verwendeten Fetten (Butter, Palmfette, Erdnuß-, Rüb-, Baumwollsaatöl) sehr gute Ergebnisse; für die wasserlöslichen SS. ist sie aber nicht brauchbar. Die hauptsächlich verwendeten Nährsgg. sind in obiger Tabelle angegeben.

2. Abbau des Glycerins. Es ist bekannt, daß Glycerin ein guter Pilznährstoff ist. Vf. konnte bei seinen Verss. Glycerin in zers. Fetten in keinem Stadium nachweisen. In Lsg. A und S waren 5% Glycerin meist schon nach acht Tagen zers., wenn reichliche Durchlüftung der Kulturen möglich war. Das Wachstum des Penicillium in solchen Glycerinkulturen (5 u. 2%ig.) war je nach N-Quelle sehr verschieden. Aus Bilanzverss. über N- und C-Verbrauch ergab sich: In den Kulturflüssigkeiten, die nur Alkalinitrate enthalten, wird durch das Pilzwachstum infolge stärkeren Verbrauchs der NO₃-Ionen Alkali erzeugt, in den Kulturflüssigkeiten, die nur anorganische NH₄-Salze enthalten, dagegen Säure. Die NH₄-Ionen sind für die N-Versorgung des Pilzes besser geeignet als die NO₃-Ionen. Bei N-Versorgung durch Alkalinitrate wird kein NH₃ ausgeschieden. Die Produktion von Trockenmasse ist bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Nitrate des K, Na, NH₄ und des NH₄-Sulfats bei den NH₄-Salzen größer als bei den Alkalinitraten. Da Alkali- und Säureproduktion von der Lebenstätigkeit des Pilzes und somit der Konzentration der Glycerinlg. abhängen, so wird bei genügender Verdünnung die Alkali- und Säureabscheidung die Grenzen, bei denen Wachstumshemmungen eintreten, nicht erreichen, und es wird die Massenproduktion in Alkalinitrat- u. NH₄-Salzkulturen sich nicht wesentlich unterscheiden. Deshalb wurde bei einem quantitativ durchgeführten Bilanzvers. das Glycerin in $\frac{3}{4}$ —1%ig. Lsg. der Lsgg. A u. S verwendet. Es ergab sich dabei, daß das Glycerin glatt zu CO₂ u. H₂O verbrannt wurde, und daß etwa $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ des C für energetische und der Rest für plastische Zwecke verbraucht wurde. Es ist nicht anzunehmen, daß sich die Zers. des Glycerins bei der Abspaltung aus Fetten wesentlich von der in Lsg. unterscheidet, vielmehr werden sich Abbau des Glycerins und Erzeugung von Trockenmasse unter natürlichen Verhältnissen und in Kieselgurkulturen ebenso wie in verd. Nährsgg. abspielen. — 3. Die Aufnahme der Fettsäuren und Fette in die Pilzzelle. Verss. mit K-, Na-, NH₄-, Ca-Salzen von Fettsäuren (Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Öl- u. Erucasäure) in Kieselgurkulturen zeigten die Möglichkeit, daß die Fettsäuren in Form ihrer Salze in die Pilzzelle gelangen. Nach Unterss. u. Mk. des Verhaltens der Pilzhyphen gegen Fettsäurekrystalle (in Agarplatten suspendiert; die gleichen SS. wie vorher, dazu Stearin- und Arachinsäure) ist dies zweifellos der Fall. Da auch unter natürlichen Verhältnissen ähnliche Ernährungsverhältnisse wie bei diesen Verss. obwalten werden, so dürfte auch in solchen Fällen der Durchtritt der Fettsäuren durch die Pilzhaut stets in Form von Seifen stattfinden. Entsprechend ausgeführte Verss. mit Fetten (Tributyrin und -olein, Erdnuß-, Rüb-, Baumwollsaatöl, Butterfett, Cocosfett, Talg) ergaben u. Mk. u. in den Massenkulturen, daß zunächst eine extracelluläre Spaltung der Glyceride in Glycerin und Fettsäuren durch Fermentwrkg. stattfindet; danach ist anzunehmen, daß auch der Durchtritt der Glyceride durch die Pilzmembran je nach dem Medium in Form der freien S. oder ihrer Seifen geschehen wird. Für Tributyrin und Butterfett läßt das mkr. Bild diesen Schluß ohne weiteres zu, während es bei den anderen Fetten nicht erkennen läßt, ob die Verseifung der Glyceride vollständig ist. Da indes bei den Massenkulturen bereits zu Beginn des Schimmeln der größte Teil des Fettes gespalten ist, so spricht dies dafür, daß die Aufnahme der Fette in die Pilzzelle nur in Form der Fettsäuren

oder deren Seifen erfolgt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 305—31. 1/4. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Konrich, *Zur Desinfektion von Lederwaren und Büchern durch heiße Luft.* Heißluftverf. und Formalinverf. mit Vakuum haben ihre Vorteile und Vorzüge. Vf. hat das Heißluftverf., zumal für militärische Verhältnisse, zu verbessern versucht. Die in einem eisernen, mit besonderen Vorrichtungen versehenen Kasten angestellten Verss. haben die Ergebnisse FINDELS bestätigt, daß Lederwaren und Bücher sich durch 80° h. Luft von 30% relativer Feuchtigkeit binnen 48 Stdn. sicher von nicht sporenhaltigen pathogenen Keimarten befreien lassen. Ohne künstliche Luftbefeuchtung angestellte Verss. fielen ebenso günstig aus, wie die mit Luftbefeuchtung. Ferner war ein großer Unterschied zwischen den Temperaturen von 75—90° nicht festzustellen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 296—306. 28/3. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. F. Sacher, *Über Sulfidseifen gegen Metallvergiftung.* Obwohl nach Ansicht des Vf. der Chlorkalk als Mittel zur Reinigung der Hände gegen Metallvergiftung, insbesondere Bleivergiftung, einer Sulfidseife überlegen ist, teilt er die Zus. einer brauchbaren und haltbaren sulfidhaltigen Seifenslg. mit, die statt Kalium- oder Natriumsulfid das sich in wss. Lsg. infolge geringerer Dissoziation und auf Zusatz von A. langsamer verändernde Ammoniumsulfid enthält. Es werden 10 Tle. Natronkernseife in 70 Tln. A. von 70%-ig. gel. und mit 5—10 Tln. käuflicher Ammoniumsulfidlg. versetzt u. die Fl. in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Nicht parfümierte sulfidhaltige Seifenslgg. halten sich länger als parfümierte, wohl weil die in Betracht kommenden Riechstoffe leicht zersetzliche Schwefel- oder Schwefelwasserstoffverb. liefern. — Eine von M. HAHN vorgeschlagene parfümierte Lsg. von Schwefelleber in Glycerin dürfte wohl haltbarer sein als die wss.-alkoh. Lsg., hat aber keine Waschwirkg. und ist zu teuer. (Seifensieder-Ztg. 39. 390. 10/4.) BLOCH.

George F. White, *Eine Studie über die Viscosität von Tränen.* Vf. hat ein für die Bestimmung der Viscosität von Tränen umgeändertes BÜSCHAM- und WHITE-sches Viscosimeter konstruiert und bei 30, 50, 70 und 90° Bestst. ausgeführt. Ein Erwärmen auf 90° und nachheriges Abkühlen ist ohne Einfluß auf die Viscosität. Ein Zusammenhang zwischen Jodzähl und Viscosität konnte nicht bestätigt werden. Die Viscosität ist keine lineare Funktion der Temp. Die Ergebnisse der Unters. von 20 Tränen sind in Form mehrerer Tabellen zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 106—10. Febr. 1912 [8/11. 1911]. Richmond, Va. Richmond College.) STEINHORST.

P. Buttenberg und K. Pfizenmaier, *Über Liptauer Käse.* Eingehende Analysen von nicht gewürzten und von gewürztem, gebrauchsfertigem Liptauer Käse, insbesondere deren Fett, ergeben, daß sie zum Teil mit Fremdfetten verfälscht waren. (Vgl. BUTTENBERG u. KOENIG, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 413; C. 1909. II. 1686.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 340 bis 345. 1/4. [27/2.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Alexander Kossowicz, *Die Fäulnis und Haltbarmachung der Eier.* Die Frage, ob Bakterien die unverletzte Eischale frischer Eier durchdringen können, ist als bisher ungelöst zu betrachten. Nach Ansicht des Vfs. berechtigten die bis-

herigen Unterss. mit am ersten zu dem Schlusse, daß Bakterien zur Durchwanderung der intakten frischen Eischale nicht befähigt sind. Eigene Verss. führte Vf. darüber aus, ob Schimmelpilze die Eischale durchdringen können. Es ergab sich, daß die frische, unverletzte Eischale von Pilzen nicht leicht durchdrungen werden kann. Erst durch das Altern der Eier erfolgt eine derartige Veränderung der Schale, daß ein Eindringen der Pilze möglich wird. — Wie KOWALENKO nachgewiesen hat, zeigt das Hühnereiweiß eine kräftige, keimvernichtende und entwicklungshemmende Wrkg. Diese baktericide Wrkg. des Eiereiweißes besteht nach Verss. des Vfs. außer für Bakterium prodigiosum, Bacillus mesentericus niger und Sarcina aurantiaca auch für die Sporen von Cladosporium herbarum und die Konidien von Aspergillus niger und Penicillium glaucum und für Weinhefe und nimmt mit dem Altern der Eier stark ab. — Zum Schlusse gibt Vf. eine Übersicht über die Methoden zur Konservierung der Eier. (Monatshefte für Landwirtschaft. 1912. 8 SS. Wien. Techn. Hochschule. Sep. vom Vf.) KEMPE.

G. G., Zollbehandlung von ausländischem Wein, Traubenmost und Traubenmaische. Zusammenfassende Darst. der in verschiedenen Gesetzen und Verordnungen zerstreuten Best. hierüber. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 104—13. 30/3. 127 bis 132. 15/4. [21/3.]) RÜHLE.

Otto Hoyer, Über den Bau des Teestengels. Der Vf. beschreibt an der Hand einer photographischen Reproduktion den Querschnitt eines Teestengels. Stengel sind im Tee leicht an dem Sklerenchymring und an den gestreckten Oberhautzellen zu erkennen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 119—20. 9/3. Wien. Univ. Pharmakognost. Inst.) BUGGE.

H. Jessen-Hansen, Studien über das Weizenmehl. I. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Backwert des Mehles. Die Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Für den Weizenmehlteig jedweder Herkunft ist eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration vorhanden, bei welcher das aus diesem Mehl bereitete Brot am besten gelingt, und diese Konzentration ist höher als diejenige, die man bei einem Teig findet, der von dem betreffenden frisch gemahlene Mehl und destilliertem W. oder frischer Milch hergestellt ist. Diese optimale Wasserstoffionenkonzentration entspricht annähernd einem Wasserstoffionenexponenten $p_H^+ = 5$; für ausgewählte Sorten ist sie etwas höher, für gewöhnliche oder schlechte Sorten im Gegenteil etwas niedriger. Unter den verschiedenen Mahlprodd. desselben Mehles zeigt das feinste Mehl die stärkste Acidität, während die Kleie am wenigsten sauer ist. Die verschiedenen künstlichen Mittel der letzten Zeit zur Verbesserung des Mehles haben keine andere Wrkg. als die H-Ionenkonzentration des Teiges zu vergrößern. Die von früheren Forschern geäußerte Ansicht bezüglich der Zugabe von Alaun zu dem verdorbenen Mehl ist nicht berechtigt. Die Feststellung des Backwertes eines Mehles durch Extraktion des Teiges mittels Waschens hat keinen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences. Carlsberg 10. 170—206. 30/3. 1912. [Juni 1911.]) RONA.

Medizinische Chemie.

Karl Meyer, Über Versuche mit desinfizierenden Räucherungen bei Tuberkulose. Die Verss. wurden mit Euscolrauch ausgeführt, der nach JESERICH 2,4% Ameisensäure enthält. Das Präparat stellt Briketts dar, die im wesentlichen aus gepreßten Eucalyptus- und Fichtennadelblättern hergestellt werden. Der konz. Rauch tötet

Tuberkelbacillen im Sputum u. in Sputumschichten ab; Rauch in geringerer Konzentration, wie ihn Tiere zeitweise vertragen, vernichtet ebenfalls Tuberkelbacillen nach 2 Stunden. Der Ausbruch der Tuberkulose wird bei damit geimpften Tieren durch Euscolrauch nicht verhindert oder verzögert. Eine Zimmerdesinfektion läßt sich mittels Euscolräucherung wahrscheinlich unter Abtötung, sicherlich aber mit starker Virulenzabschwächung der Tuberkelbacillen durchführen, ohne daß die Bewohner die Räume dauernd verlassen müssen. — Der Euscolrauch ist nicht unangenehm u. haftet ziemlich zäh noch längere Zeit, besonders an den Wänden, eine Eigentümlichkeit, die besonders bei seiner Verwendung für die Zimmerdesinfektion von Vorteil sein dürfte. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 260—72. 28/3. Lichtenberg. Tuberkulinstat. d. Landesversicherungsanst. Berlin.) PROSKAUER.

P. Schmidt, *Die Wassermannsche Reaktion auf Syphilis — eine Kolloidreaktion.* (Vgl. S. 1492.) Durch Halbsättigung mit NH_4 -Sulfat wurden aus Luetikerserum die Globuline und Albumine isoliert; sie wurden in physiologischer NaCl -Lsg. wieder gel., und es wurde mit beiden Lsgg. die WASSERMANNsche Rk. angestellt. Die Albuminlsg. verhielt sich wie Normalserum; nur die Globulinlsg. reagierte wassermannpositiv. In letzterem Falle war die Rk. auch nur dann deutlich, wenn die Globulinlsg. eine gewisse Opaleszenz zeigte; war sie vor Anstellung der Rk. durch ein BERKEFELDSches Filter filtriert worden, so war ihre Wrkg. nur sehr gering. Bei einem Vergleich des Verhaltens von Normalglobulinen mit dem von Luesglobulinen reagierten beide, und zwar in gleich deutlicher Weise, wassermannpositiv. Daß sich gleichwohl in nativem Zustande nur die Luesglobuline, u. nicht die Globuline des Normalserums, wassermannpositiv verhalten, dürfte auf einer besonderen Qualität der Luesglobuline beruhen, nämlich auf einer durch besondere Korngröße ihrer Kolloidteilchen bedingten Labilität. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß nicht erhitzen Normalserum durch 4—5-tägiges Stehen im Eisschrank wassermannpositiv wird, u. daß Serum von eklamptischen Frauen bereits am Tage der Entnahme häufig wassermannpositiv ist. — Eine gewisse Rolle für den Ausfall der WASSERMANNschen Rk. dürfte auch den Albuminen des Serums zukommen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 3—7. Januar. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) HENLE.

Victor Dupont und Jean Gautrelet, *Über allgemeine Anästhesie auf rectalem Weg mittels titrierter Gemische aus Luft und Chloroform oder Äthylchlorid.* Zu- leitung von 35 l Luft mit 35 g Chloroform per anum unter einem Druck von 2,5 cm Hg führten innerhalb 10 Min. völlige Anästhesie herbei. Mit Äthylchlorid ohne Luft war die Narkose weniger vollständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 719—21. [11/3.*].) GUGGENHEIM.

B. Aschner und O. Porges, *Über den respiratorischen Stoffwechsel hypophysischer Tiere.* Nach den Unterss. der Vff. kommt dem Zustande des Hypopituitarismus, bezw. Apituitarismus ebenso wie dem Zustande des Hypothyreoidismus ein herabgesetzter Stoffwechsel zu. (Biochem. Ztschr. 39. 200—4. 18/3. [31/1.] Wien. I. med. Univ.-Klinik und Inst. für allgemeine u. experimentelle Pathol.) RONA.

Juan Negrin y Lopez, *Zur Frage nach der Genese der Piquère-Glucosurie.* Nach den Verss. des Vf. ist anzunehmen, daß die Bedeutung der Nebennieren für das Zustandekommen des Piquère-Diabetes nicht in einer gesteigerten Adrenalinabgabe an das Blut zu suchen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 311—27. 18/4. Leipzig. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

H. Hérisséy, *Die Identitätsreaktion der Aloetinktur*. Die Identitätsrk. des Codex lautet wie folgt. Man schüttelt ein Gemisch von 1 ccm Aloetinktur und 5 ccm W. mit 10 ccm Ä. durch, gießt die äth. Schicht ab, versetzt sie mit 2—3 ccm W. und 2 Tropfen wss. NH_3 und schüttelt. Die wss. Schicht soll sich kirschrot färben. Wie Vf. gefunden hat, bleibt diese Rk. bei frisch bereiteten Tinkturen, die noch kein freies Emodin enthalten, aus; sie tritt aber ein, wenn man das Gemisch der äth. und wss.-ammoniakalischen Fl. 12—15 Stdn. in Berührung läßt u. während dieser Zeit 4—5-mal umschüttelt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 393—96. 16/4. Paris. École sup. de Pharm. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Th. Budde, *Über feldbrauchbare Packungen neuerer Arzneimittel zur örtlichen und zur Rückenmarkbetäubung, sowie über Suprarenin und Suprareninlösungen des Handels*. Die neuerdings von den Farbwerken MEISTER LUCIUS u. BRÜNING in Höchst in den Handel gebrachte Suprarenin-Stammisg. enthielt einen auf der Packung nicht angegebenen Zusatz von tert. Trichlorbutylalkohol. Durch vergleichende Bestst. mit dieser u. einer selbst zubereiteten Lsg. ergab sich, daß von dem Trichlorbutylalkohol ungefähr 0,5% Höchster Stammisg. zugesetzt waren, u. daß diese außerdem einen wenn auch nur ganz geringen Überschuß an HCl aufwies. Dieser Zusatz ist zwar zur Konservierung geeignet, aber nicht zu den harmlosen Körpern zu rechnen und daher unter allen Umständen als Bestandteil der Suprareninlsg. anzugeben. Vf. gibt das Rezept zu einer haltbaren Suprareninlsg.

Das *Epinine* der englischen Firma WELLCOME & Co., London, ist ebenfalls ein Nebennierenpräparat; es soll das 3,4 Dihydroxyphenyläthylmethylamin sein. Auch diese Verb. kommt als gebrauchsfertige Lsg. in den Handel. Es enthielt 1,5% freie SO_2 , ein Zusatz, der ebenfalls nicht auf der Packung angegeben war. Die vom Sanitätsdepot empfohlene Lsg. mit SO_2 enthält nur etwa den 50. Tl. Zur Herst. einer solchen Lsg. l. man das Suprarenin. basic. in der zur Sättigung erforderlichen Menge SO_2 u. fügt einen Überschuß davon hinzu, der einer $\frac{1}{1000}$ -n. S. gleichkommt. Kalt zugeschmolzen, der Flüchtigkeit der S. wegen, und bei 100° $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt, ist eine solche Lsg. farblos u. haltbar. — Zur Bereitung einer haltbaren Suprareninlsg. in zugeschmolzener Röhre ist ein keimwidriger Zusatz nicht erforderlich. Die Lsgg. sind haltbar u. ungefärbt, wenn die freie Base in der zur Sättigung erforderlichen Menge HCl gel. und ein Überschuß der S. hinzugefügt wird, der einer $\frac{1}{1000}$ -n. S. entspricht. Die Vorschrift zu einer solchen Lsg. lautet: Suprarenin. bas. cryst. 0,05, Acid. hydrochlor. $\frac{1}{10}$ -n. 3,75—4,0 ccm, NaCl 0,45, dest. W. 50. Die Lsg. ist in Glasröhren zu bringen, diese sind im Wasserbade zu erwärmen, mit h. Inhalte zuzuschmelzen u. 1 Std. im Dampfe keimfrei zu machen. (Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militärsanitätswesens 1912. Heft 52. Arb. a. d. hygien.-chem. Unters.-Stellen. V. Tl. 79—92. April. Chem. Untersuch.-Stelle des Sanitätsdepots. April.) PROSKAUER.

Th. Budde, *Über Veränderungen der Jodtinktur beim Lagern, ihre Verhütung und die Aufbewahrung der Jodtinktur in den Sanitätsbehältnissen*. In der nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches bereiteten Jodtinktur spielen sich beim Aufbewahren u. Lagern Oxydationsvorgänge ab. Die B. von HJ, Essigsäureäthylester u. Aldehyd, sowie ein Rückgang im Jodgehalt, der unter gewöhnlichen Verhältnissen nach 9 Monaten rund 20% beträgt, sind die Folgen der Oxydationswrkg. Die Umsetzungen in der Jodtinktur sind besonders stark in den ersten 8 Tagen, nach dieser Zeit ist bereits HJ in solcher Menge nachweisbar, daß Eiweiß durch

sie gefällt und Muskelfleisch gebleicht wird. — Für die *Best. des Essigsäureäthyl-esters in der Jodtinktur* benutzt Vf. ein eigenes Verf., welches im Binden des Jods durch geraspeltes Zn und Abdestillieren der mit W. verd. Fl. besteht. Zu einem Teile des Destillates wird der Ester nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Unters. u. Beurteilung von Nahrungsmitteln etc., wie für die Best. der Gesamtester im Branntwein angegeben, ermittelt.

Ein Zusatz von KJ oder NaJ in Mengen von 3,5 g auf 10 g J. vermag die Oxydationsvorgänge in der Jodtinktur in erheblicher Weise zu verzögern; in dieser Fähigkeit werden die Jodalkalien von keinem anderen Zusatz übertroffen (vgl. COURTOT, Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 297; C. 1910. I. 1847; CROUZEL, Rép. de Pharm. 1910. 533). Nach einigen Monaten werden jedoch auch in der Jodkaliumjodtinktur Oxydationsvorgänge ausgel. Es wird sich daher empfehlen, auch unter Zusatz von KJ etc. bereitete Jodtinktur für chirurgische Zwecke nicht länger als 6 Monate vorrätig zu halten. Als brauchbare Aufbewahrungsgefäße für Jodtinktur haben sich Glasgefäße mit Glasstopfenverschluß, die sich in einem mit Asbest ausgelegten Blechkasten befinden, und die im Asbest einen jodbindenden Körper enthalten, bewährt. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens 1912. Heft 52. Arb. a. d. hygien.-chem. Untersuchungsstellen V. Tl. 90—109. April. Chem. Unters.-Stelle des Hauptsanitätsdepots.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Artur Bretschneider, *Vergleichende Versuche mit einigen Spritzmitteln gegen die Blattfallkrankheit des Weinstockes (Peronospora viticola D. By.) IX.* (III. vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 806; C. 1911. II. 696.) Die Verss. des Vorjahres wurden fortgesetzt. Die Unterss. über die Brauchbarkeit von *Cucasa*, *Tenax* und *Krystallazurin* können als abgeschlossen betrachtet werden. Die Präparate *Tenax* und *Cucasa* können der Praxis empfohlen werden. Nicht bewährt hat sich das *Krystallazurin*, da die damit behandelten Reben Spritzflecken, somit Verbrennungserscheinungen aufwiesen, und da es in der Wrkg. gegen *Peronospora* versagte. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 147—52. Februar.) KEMPE.

J. H. Aberson, *Das Adsorptionsvermögen der Ackererde.* Es wurden physikalisch-chemische Unterss. über Bodenadsorption angestellt. Die Verss. wurden in Literflaschen ausgeführt, welche an einer im OSTWALDSchen Thermostaten angebrachten Rotationsachse mittels Klammern befestigt waren. Die Achse wurde durch einen Heißluftmotor in Rotation gesetzt und machte 5 Umdrehungen pro Minute. Die Flaschen wurden mit einer bestimmten Menge Fl. gefüllt, eine abgewogene Bodenmenge zugefügt, zugekorkt und 72—100 Stdn. rotiert; alsdann wurden sie aufrecht gestellt, die klare Flüssigkeitsschicht abgehoben u. untersucht. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: 1. Bei der Bodenadsorption stellt sich zwischen adsorbierten u. ausgetriebenen Ionen ein Gleichgewicht ein. — 2. Die Adsorption ist keine chemische Wrkg. im Sinne des Massenwirkungsgesetzes von GULDBERG und WAAGE. — 3. Die Adsorption wird erniedrigt durch Zusatz von Ionen, welche durch Umsetzung mit einem Salz ausgetrieben werden können. — 4. Die Bodenadsorption folgt denselben Gesetzen wie die Adsorption mittels Kohle, Wolle und Seide. — 5. Die Bodenadsorption wird von der Oberfläche der kolloiden Substanzen veranlaßt. Die ursprünglichen im Boden befindlichen Verb., aus denen durch Aufnahme von Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen die als wasserhaltige Doppelsilicate bezeichneten Adsorptionsverb. entstehen, sind nicht bekannt; wahrscheinlich sind es

Al-Silicate. — 6. Wenn die Endkonzentration der ausgetriebenen Ionen konstant ist, so ist die Adsorption der M. oder der Oberfläche der kolloiden Substanzen proportional. — 7. Zwischen Bodenadsorption und Hygroskopizität besteht ein Zusammenhang, aber keine völlige Proportionalität. — 8. Durch Steigerung der Temp. wird die Adsorption ebenso wie das Adsorptionsvermögen anderer kolloider Substanzen erniedrigt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 13—22. Januar. Wageningen.) HENLE.

Ed. Hotter, Joseph Stumpf und E. Herrmann, *Düngungsversuche auf Wiesen mit besonderer Berücksichtigung der Nachwirkung der Düngemittel*. Die Verss. wurden in größerem Umfange auf einer Wiese mit kaliarmem Boden ausgeführt. Die Beobachtungen erstreckten sich über 5 Jahre. Es zeigte sich, daß unter den bestehenden Verhältnissen das Kali den besten Erfolg, auch in der Nachwirkung, ergibt, und daß dieses am rentabelsten durch den kalireichen, relativ billigen Stalldünger, dann durch die Kaliumsalsze, Holz- und Strohasche zu beschaffen ist. Die Nachwirkung der benutzten Dünger war nach dem 4. u. 5. Jahre nicht mehr erheblich. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 133—46. Februar.) KEMPE.

Klein, *Schweinefütterungsversuch mit Fattingers Körnerblutfutter*. Das Futter ist den konz. Kraftfuttermitteln mit hohem Eiweißgehalte zuzurechnen u. als Mischfuttermittel anzusprechen. Es besteht aus Weizenfuttermehl, das als Aufsaugungsstoff für Blut frisch geschlachteter Rinder dient. Das Gemenge beider Stoffe wird mittels Dampf getrocknet und in Körner- oder Schrotform von schwärzlichbraunem Aussehen gebracht. In 100 kg des Futters sollen 90 kg Weizenfuttermehl und die getrocknete M. von 50 kg Rinderblut enthalten sein. Das Futtermittel wird besonders zur Schweinemast empfohlen. Es enthält über 20% verdauliches Eiweiß und ist bei dem Fütterungsvers. in Vergleich gesetzt worden mit Magermilch in Verbindung mit einem anderen kohlenhydratreicheren Futtermittel (Kartoffelflocken, vgl. Vf., S. 678). Während des Fütterungsvers. ist noch ein Vergleich zwischen Gerste und Hominy (amerikanischen Ursprungs, aus Mais gewonnen) angestellt worden. Die Zus. der verwendeten Futtermittel war (%):

	Magermilch	Molken	Gerste	Kartoffelflocken	Blutfutter	Hominy
Trockensubstanz	9,01 8,91	6,05	87,22 85,76	87,67 87,30	91,38	89,20
Rohprotein	3,41 3,37	0,93	9,57 11,81	6,67 7,00	27,22	9,84
Reineiweiß	3,27 3,24	0,93	7,26 9,85	0,7 0,7	20,67	7,55
Fett	0,11 0,14	0,31	2,20 1,91	—	1,84	7,81
N-freie Extraktstoffe	4,72 4,81	4,04	68,97 65,81	75,91 74,47	53,40	64,05
Rohfaser	—	—	3,93 3,57	1,50 1,50	4,17	4,79
Asche	0,78 0,78	0,64	2,55 2,66	3,41 4,49	4,75	2,71

Das Ergebnis des Vers. ist, daß das Blutfutter die auf Grund seiner Zus. angenommene Wrkg. voll ausgeübt hat, indem es die Magermilch + Kartoffelflocken im Verhältnis 1 Tl. Blutfutter zu 7½ Tln. Magermilch + 0,25 Tln. Kartoffelflocken ersetzte. Das Blutfutter erscheint sehr gut geeignet, als hauptsäch-

licher Eiweißträger des Futters für die Schweinemast zu dienen u. die Magermilch vollständig zu ersetzen. Hinsichtlich des Hominyfutters entsprach das Ergebnis nicht der auf Grund der Zus. gehegten Erwartung. Die Frage nach seiner Nährwrkg. namentlich im Vergleiche zu Gerste kann nicht vor Anstellung weiterer Verss. beantwortet werden.

Das aus dem Speck der Schweine ausgelassene Fett zeigte folgende Mittelwerte für:

die Fütterung geschah unter Mitverwendung von	F.	Refraktometerzahl bei 40°	Jodzahl
Magermilch	45,3	49,1	54,5
Blutfutter	46,1	48,8	53,0
Hominy	45,6	49,3	56,3

(Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 193—204. 1/4. Proskau. Milchwirtschaftl. Inst.)
RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Fortrat, *Struktur der „tellurischen Banden“, die auf Sauerstoff zurückzuführen sind.* Für die drei Banden A, B u. α des Sonnenspektrums, die auf die Absorption des Sauerstoffs der Erdatmosphäre zurückzuführen sind, gilt die folgende Regel: Teilt man jeder Linie eine passende positive oder negative Ordnungszahl zu, und trägt man als Abszissen die Frequenzen der Linien, als Ordinaten ihre Ordnungszahlen ab, so erhält man eine Kurve, die eine vollständige Parabel darstellt, deren Achse eine Gerade parallel zur Abszissenachse ist, und deren Scheitel in der Nähe des auf dieser Achse dargestellten Kopfes der Bande (Ordnungszahl Null) liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 869—72. [1/4.].) BUGGE.

A. F. Lucas, *Geologie der Schwefel- und Schwefelölablagerungen der Coastalbene.* Geologische Beschreibung dieser Lager aus Anlaß der Überreichung der Perkinmedaille an H. FRASCH. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 140—43. Februar.) BLOCH.

F. H. Pough, *Schwefelbergwerke.* Beschreibung der Schwefelminen der Union Sulphur Company in Louisiana und der dort geübten Gewinnung, Lagerung und Versendung des Schwefels aus Anlaß der Überreichung der Perkinmedaille an H. FRASCH. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 143—47. Februar.) BLOCH.

Paul Rohland, *Über die Mitwirkung von Organismen bei der Tonentstehung, bezw. Kaolinisierung.* Vf. vermutet, daß bei der Tonentstehung, bezw. Kaolinisierung kleine Organismen, vielleicht Bakterien, mitgeholfen, wenn nicht diese veranlaßt haben. (Biochem. Ztschr. 39. 205—7. 18/3. [1/2.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Technischen Hochschule.) RONA.

G. A. Burrell, *Über die Zusammensetzung einiger Grubengase und Beschreibung eines einfachen Methanbestimmungsapparates.* Vf. hat eine Reihe von Analysen von Grubengasen vor und nach der Verbrennung zusammengestellt. Die Grubengase, die unter verschiedenen Umständen entstehen, sind von Bedeutung für den Grubenbetrieb. In den Kohlengruben erzeugen selbst die Sprengpulver, die genügend Sauerstoff zur Verbrennung enthalten, stets etwas CO. Eine Acetylenlampe brennt z. B. noch in einer Atmosphäre mit nur 11,7% O, alle anderen Flammen gebrauchen

weit mehr O. Zum Schluß beschreibt Vf. einen vereinfachten Methanbestimmungsapp., die Einzelheiten des App. sind aus dem Original ersichtlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 96—100. Febr. 1912. [15/12. 1911*].) STEINHORST.

Walter Knoche, *Bestimmungen der elektrischen Zerstreuung, der Ionendichte und -geschwindigkeit sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Luft zwischen der chilenischen Küste und der Osterinsel.* (Vgl. S. 1051.) Die Messungen sind in weit größerer Entfernung von der Küste ausgeführt als die früheren. Die Ionisation über dem hohen Meere ist eine mindestens so große wie über dem Lande. Das bezieht sich ebenso wie die folgenden Angaben auf den Stillen Ocean zwischen den westlichen Längen 70 bis 110° und den südlichen Breiten 20 bis 40°. Da aktive Emanationen im Meerwasser nur stellenweise in Spuren vorhanden sind, kommt ihnen eine Einwrkg. auf die Ionisierung nicht zu. Dem vom Lande herührenden Emanationen des Ra und seiner Tochterprodd., den Induktionen, in der Luft und über dem Meere, die nur Prozente der über Land vorhandenen Aktivität bilden, wird eine nur geringe, wechselnde Beteiligung an der Ionisation zugeschrieben. Als Beweis hierfür führt Vf. die folgenden Tatsachen an. Die spezifische Geschwindigkeit der gefundenen Ionen gehört einer niedrigeren Größenordnung an, als sie den durch Emanation gebildeten entspricht. Doch geht sie nicht auf die geringe Geschwindigkeit der schweren Ionen herab. Da die Ionenbeweglichkeit ungefähr der der POLLOCKSchen „ions intermédiaires“ oder, soweit sie mit W. in Berührung gebracht sind, der BLOCHSchen Ionen entspricht, meint der Vf. im Sinne HIMSTEDTS annehmen zu können, daß die Ursache der Ionisation in W. gehüllte, leicht dissoziierbare Gasmolekeln sind; zur Ionisierung der Luft über dem Meere tragen also möglicherweise (mit anderen Entstehungen geladener Teilchen durch mechanische Einww. und durch uns vielleicht noch unbekannte Ursachen) die austretenden, in Seewasser gelösten Gase bei. Da ihr Austritt von außerordentlich wechselnden Bedingungen abhängt, ist eine wechselnde Ionenbildung örtlich und zeitlich recht verständlich. Über das wechselnde Verhältnis der Ionen verschiedenen Vorzeichens, die Schwankungen der Beweglichkeit positiver und negativer Ionen kann Vf., ehe nicht eine größere Anzahl Beobachtungen vorliegt, keine Schlüsse ziehen. Es mögen hier Änderungen im Salzgehalt der Luft, gelegentliche Spritzwassereffekte (für das Überwiegen z. B. der +Ionen) von Bedeutung sein, ebenso wie meteorologische Einflüsse. Die Intensität der ultravioletten Sonnenstrahlung wird für die Zerlegung der Gasmolekeln von einiger Wirksamkeit sein. (Physikal. Ztschr. 13. 322—32. 15/4. [Dez. 1911.] Santiago di Chile.) Byk.

Analytische Chemie.

Paul Bourcet, *Zur Frage der Verwendung von flüssigem Schwefelwasserstoff in Laboratorien.* (Vgl. MILBAUER, S. 851, RAGG, S. 851.) Verss. des Vfs., fl. H₂S für das Laboratorium herzustellen, scheiterten an der Unmöglichkeit, ein Metall zu finden, um daraus Röhren und hauptsächlich Ventile darzustellen, welche dem zerstörenden Einfluß des H₂S einen genügenden Widerstand zu leisten imstande wären. Guß-, Schmiedeeisen und Stahl, sowie alle Bronzen erwiesen sich als unbrauchbar. Das dürfte wohl die Ursache sein, daß fl. H₂S im Laboratorium keine Anwendung findet. Doch dürfte die Frage der Gefäße allein zu lösen sein. (Chem.-Ztg. 36. 423. 16/4. Macon.) BLOCH.

Yandell Henderson und Donald G. Russell, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Alveolarluft mit Hilfe von Baryt.* Beschreibung

eines einfachen, auf dem Prinzip von HALDANE und PRIESTLEY beruhenden App. Er besteht im wesentlichen aus einem mit Mundstück versehenen Schlauch, einer Kugelpipette und einer mit $\frac{1}{40}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu füllenden Flasche. Die mit der Alveolar- CO_2 gefüllte Atemluft wird in der Kugelpipette mit Barytwasser geschüttelt und der Gehalt des letzteren an CO_2 durch Titration festgestellt. (Amer. Journ. Physiol. 29. 436—40. 1/3. YALE Medical School.) HENLE.

Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich, *Mißbräuche im Handel mit Ölkuchen*. In dem einen Falle, wo es sich um Sonnenblumenkuchen handelte, waren den Kuchen Hornabfälle beigemischt. In einem anderen Falle bestanden die Kuchen, die das Aussehen von Sesamkuchen hatten, aus einem Gemenge von Abfällen verschiedener Ölkuchen, Cerealien und Sand. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 158—59. Februar. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat. Ref. v. CZADEK.) KEMPE.

Julius Donau, *Über die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen*. Der Vf. hat versucht, die ursprüngliche Methode zu verbessern (vgl. EMICH, DONAU, Monatshefte f. Chemie 30. 753; C. 1910. I. 763) und namentlich auch das neue Filtrationsverf. mit den mit Platinschwamm als Filtriermaterial beschickten Platinfilterschälchen (vgl. S. 851) zur Anwendung zu bringen. Es wird nun die Herst. u. Erhitzung der Mikrobomben, die Weiterbehandlung der Bomben u. das Filtrieren, sowie die Best. des Schwefels (in Thioharnstoff) und der Halogene (Chlor- und Brombenzoesäureharnstoffgemisch) besprochen und zum Teil skizziert. Über die besonders geformten Beschickungsröhrchen und eine Schieberpinzette, sowie über die Art der Durchführung sei auf das Original verwiesen. Die erhaltenen Resultate stehen den mit der üblichen CARIUSSchen Methode erreichten nicht erheblich nach. Es genügen 1—3 mg der Substanz zur Best. Die Arbeitszeit für drei Bestst. macht 2 Stdn. aus. Die Erhitzung der Verbrennungsröhrchen kann am Arbeitstisch vorgenommen werden. Die Kosten sind viel niedriger als bei der Best. nach CARIUS. (Monatshefte f. Chemie 33. 169—76. 29/2. [11/1.] Lab. f. allg. Chemie d. Techn. Hochschule Graz.) BLOCH.

James McConnell Sanders, *Über die Bestimmung des Schwefels im Petroleum*. Es werden die in Anwendung befindlichen Methoden kritisch besprochen. Die Methode der Verbrennung in Lampen gibt zu niedrige Resultate bei einigen Erdölarten von Mexiko, Texas u. Canada; das ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Gesamtschwefels in der Form von unbeständigen, während der Verbrennung sich leicht zersetzenden Verbb. darin vorhanden ist. Auch die Methode von GARRETT u. LOMAX (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 1212; C. 1906. I. 396) gibt zu niedrige Resultate. — Der Vf. gibt dann drei Methoden an, die teils zur Best. des Gesamtschwefels, teils zur Bestimmung von locker gebundenem Schwefel bestimmt sind.

Bestimmung des Gesamt-S in Kerosin. A. Es wird eine Methode angegeben, welche auch die PARRSche Calorimeterbombe benutzt, aber in etwas abgeänderter Weise als bisher, so daß 3 g Substanz in einer Operation vollständig verbrannt werden können und das unbequeme Kaliumchlorat aus der Endfl. eliminiert ist; die Methode sieht eine Vorbehandlung mit KBr u. rauch. HNO_3 voraus; statt KClO_3 ist ein Gemisch von MgO u. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wirksam. Die Resultate stimmen mit den mit Hilfe der MAHLERSchen Bombe gefundenen überein. Ist der Gehalt an Gesamt-S kleiner als $0,01\%$, so wird besser die B. abgeänderte Lampenmethode benutzt; die Methode erfordert eine besondere Form des Kamins und der Lampe; ein Gemisch von 6 g Na_2O_2 mit 0,5 g wasserfreiem Kobaltchlorid

dient dazu, der Flamme Sauerstoff als Feuchtigkeit aus den kondensierten Verbrennungsgasen zuzuführen, sowie die Verbrennungsprodd. zu absorbieren und die Verbrennung zu beschleunigen. — C. Bestimmung des locker gebundenen S. Manche Öle enthalten kleine Mengen *Schwefelwasserstoff* gelöst, welche wahrscheinlich durch den Raffinationsprozeß hineingekommen sind. Um diese Form von S qualitativ nachzuweisen, erhitzt man reine Kupferfolie einige Minuten mit 10%ig. KCN-Lsg., wäscht schnell mit W. und absolutem A. u. läßt dieses vorbehandelte Kupfer einige Stunden mit dem Öl in Berührung, worauf sich ein roter bis schwarzer Überzug darauf bildet; bei größerem S-Gehalt wird das Kupfer angegriffen. Die quantitative Best. dieses Anteils als in KCN gelöstes Kupfersulfid sollte bei Leuchtöl stets ausgeführt werden. Das Sulfid kann dann gravimetrisch durch Bromsalzsäure als BaSO₄ oder volumetrisch durch Titration mit ammoniakal. Silbernitrat bis zur Trübung bei Zusatz von HCl bestimmt werden. Dest. über metallischem K oder Na gibt bei mexikanischem und Texasöl zu Irrtümern Anlaß. — Über die Einzelheiten der angegebenen Methoden vgl. das Original. (Journ. Chem. Soc. London 101. 358—65. März. Divis. Applied Chem. Nat. Medical Inst. Mexiko.) BLOCH.

George Finch, *Die maßanalytische Bestimmung von Schwefel-, Salpeter- und Salpetrigsäure in Misch- und Abfallsäuren*. Bei Zusatz von überschüssigem BaCO₃ zu einem Gemisch von H₂SO₄ u. HNO₃ bleiben BaSO₄ und der Überschuß des BaCO₃ im Rückstand, während eine der angewandten HNO₃ entsprechende Menge Ba(NO₃)₂ in Lsg. geht; das neutral reagierende Filtrat gibt mit überschüssiger Sodalg. BaCO₃ u. NaNO₃, so daß man durch Rücktitration der Sodalg. mit S. nach abermaliger Filtration die HNO₃ bestimmen kann. Eine 2-malige Filtration ist nötig, da Na₂CO₃ sogar in verd. Lsgg. auf *Bariumsulfat* unter B. von BaCO₃ und Na₂SO₄ besonders in der Hitze stark einwirkt; Verss., die Rk. von Na₂CO₃ mit BaSO₄ durch Zusatz von Na₂SO₄ kurz nach Zufügen der Sodalg. zurückzuhalten, fielen negativ aus. — Das zur Neutralisation des Säuregemisches angewandte BaCO₃ wird durch Fällen von BaCl₂ mit Sodalg. in der Kälte und gründliches Waschen durch oftmaliges Dekantieren mit destilliertem W. dargestellt; in der Kälte gefälltes BaCO₃ neutralisiert infolge seiner größeren Feinheit rascher als bei Siedehitze gefälltes, das krystallinische Struktur und gröberes Korn hat.

Man versetzt 50 ccm des verd. Säuregemisches nach Zugabe eines kleinen Bausches Cellulosefaser mit überschüssigem BaCO₃, rührt bis zum merklichen Aufhören der Kohlensäureentw. u. kocht 5 Min.; die Cellulose dient dazu, den BaSO₄-Nd. in einen leicht filtrierbaren Zustand zu verwandeln; sie wird durch 2-tägiges Dämpfen zerschnittener, aschenfreier Filter dargestellt und in A. aufbewahrt. Man wäscht den Nd. von BaSO₄ u. BaCO₃ gut nach, versetzt das Filtrat mit einem Bausch Cellulosefaser und 50 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Na₂CO₃, kocht einige Minuten, filtriert, wäscht bis zur neutralen Rk. gegen Phenolphthalein und titriert das überschüssige Na₂CO₃ im Filtrat mit $\frac{1}{5}$ -n. HCl und Methylorange zurück. — Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Bariumhydroxydsg. genügt eine einzige Probe zur Best. beider Bestandteile der Mischsäure. Durch Neutralisation mit Ba(OH)₂ ergibt sich die Gesamtacidität, und aus der Rk.:



geht hervor, daß der weitere Analysengang mit dem der ersten Probe identisch ist.

Bei Ggw. von Stickoxyden ist der für salpetrige S. durch Titration mit Permanganat erhaltene Wert in Abzug zu bringen. Das für den Gesamtstickstoffgehalt auf gasvolumetrischem Weg erhältliche Resultat kann etwas höher sein als der maßanalytische Wert. Vermutlich ist der Fehler durch einen Gehalt der Abfallsäure an gel. niedrigen Glycerinsalpetersäureestern, die durch die Nachscheidung

nicht vollständig entfernt werden, bedingt; denn im Nitrometer geben nicht nur die Stickoxyde ihren N ab, sondern auch die meisten der hier in Betracht kommenden organischen Stickstoffverb., während letztere bei der maßanalytischen Methode des Vf. die Resultate für den Salpetersäuregehalt kaum beeinflussen dürften. In der Regel ist die Abweichung zu vernachlässigen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 113—15. 15/3. Zürich.)
HÖHN.

Alfred Wogrinz und Johann Kittel, *Bestimmung von Borsäure in Nickelbädern*. Zur Best. der freien Borsäure neben Salzen der Citronensäure in zur galvanischen Vernickelung gebrauchten Lsgg. von Nickelsalzen, haben die Vff. alle bekannten Verff. der Borsäurebestimmung untersucht, wobei sie zu folgenden Resultaten kommen. Die gravimetrischen Verff. nach ROSE (ROSE, Handb. anal. Chem. 1871. Bd. 2. 6. Aufl. S. 721) und nach MARIGNAC (Ztschr. f. anal. Ch. 1. 405) erlauben keine scharfen Bestst., da am Schlusse der Operation beim Abrauchen der in Anwendung gebrachten Ammoniumsälze Verluste an H_3BO_3 auftreten. Die Unters. der titrimetrischen Verfahren, die zur Best. der Borsäure in Lsgg. mit einem Gehalt an mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin oder Mannit vorgenommen werden, zeigte, daß mit steigendem Gehalt an H_3BO_3 der Zusatz von Glycerin oder Mannit vergrößert werden mußte. Für die bei der Unters. von Nickelbädern in Betracht kommenden Fragen reicht nach Meinung der Vff. die Genauigkeit dieser Methode aus, für die sie eine genaue Methode angeben, zumal die Methode der Best. den Vorzug der Schnelligkeit hat. (Chem.-Ztg. 36. 433. 18/4.)
FÖRSTER.

L. Dede, *Zur Analyse des gebrannten Magnesits*. Um den störenden Einfluß der SiO_2 , die leicht zum Teil in den Mg-Nd. mit übergeht, zu beseitigen, empfiehlt es sich, die Lsg. der Substanz (0,1 g) in HCl (etwa 20%ig.) zur Trockne zu verdampfen und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 110° zu erhitzen; das nach dem Aufnehmen mit verd. HCl erhaltene Filtrat ist nochmals in gleicher Weise zu behandeln. Um eine genaue Trennung des Ca von Mg mittels NH_4 -Oxalat, sowie krystallinische Abscheidung des Mg-Nd. zu erreichen, ist genau auf die im Original einzusehenden Konzentrationen u. sonstigen Vorschriften zu achten. (Chem.-Ztg. 36. 414. 13/4. Hamburg.)
RÜHLE.

Hermann Borck, *Einige Erfahrungen aus der Laboratoriumspraxis über Eisen- und Aluminiumbestimmungen*. Das Verff. der Trennung von Fe und Al durch Erhitzen der beiden geglühten Oxyde in einem Strome von HCl-Gas wird am besten unter Verwendung eines Quarzschiffchens zur Aufnahme der Oxyde ausgeführt, das sich dabei als völlig gewichtskonstant erwiesen hat, im Gegensatz zu Schiffchen aus Porzellan oder Pt. Auch andere Trennungen, wie MoO_3 und WO_3 von SiO_2 u. ThO_2 , lassen sich damit absolut genau ausführen. — Bei der Abscheidung von $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$ nach dem Acetatverff. empfiehlt es sich, die Lsg. nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange zunächst mit NH_3 zu neutralisieren; nach Zusatz einiger cem konz. Ammoniumacetatlg. und kurzem Aufkochen fallen dann beide Hydroxyde quantitativ in leicht auswaschbarer Form. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 719—20. 12/4. [13/2].)
RÜHLE.

Alb. Klöcker, *Methode zum Nachweis kleiner Mengen von Alkohol in vergorenen Flüssigkeiten und einige mittels derselben erlangte Resultate*. Vf. demonstriert an Abbildungen die Unterschiede in der Tropfenbildung von reinem W. u. von W. mit Spuren von A. während der Dest. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 108; C. 1911. II. 1269). Mittels dieses Verff. ließ sich in der Kultur von *Saccharomyces* oder *Pichia membranaefaciens*, einem Pilz, der bisher für unfähig gehalten wurde, A. zu bilden, die Ggw. von A. nachweisen. Die Kleingärmethode von P. LINDNER

versagte dabei. Das Destillat von Biermaische lieferte die LIEBENSche Jodoformrk., jedoch war nicht zu entscheiden, ob letztere etwa auf die Ggw. von Aceton zurückzuführen sei. Es war aus den Verss. zu schließen, daß die Pichia nur sehr langsam Dextrose u. Levulose vergärt, u. daß erst nach einer gewissen Zeit die geringe Menge A. erscheint, zumal diese Hefe A. zu Essigsäure u. schließlich zu CO₂ zu oxydieren vermag. Sättigt man das Destillat von Pichia membranaefac. mit Soda, so erscheint nach dem Eintrocknen der Geruch nach Essigester. Vf. hat noch bei zehn anderen noch nicht beschriebenen Pilzarten die Fähigkeit nachgewiesen, A. zu bilden. — Die Ansicht von HANSEN, wonach *Oidium lactis* geringe Mengen A. produziert, konnte Vf. bestätigen. Aus Dextrose u. Maltose erzeugt auch *Saccharomyces Priorianus* nach 1—3 Tagen viel A. *Saccharomyces Carlsbergensis* Hansen bildet in 5%iger Lsg. von Galaktose in Hefewasser nach 24 Stdn. bei 25° ebenfalls A. Schließlich ließ sich feststellen, daß *Apiculatusformen* Maltose unter B. von A. vergären können. (C. r. d. l'Acad. des sciences. Carlsberg. 1910. 99—113. 30/3.)

PROSKAUER.

F. Wirthle, *Zum Nachweis von Methylalkohol*. Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol beruht auf der Überführung der Alkohole in die Jodide u. fraktionierte Dest. der letzteren. Es gelingt dadurch, den Methylalkohol so vom Äthylalkohol zu trennen, daß ersterer durch die VZ. des Jodids identifiziert werden kann. Es beträgt für Methyljodid Kp. 41—42°, VZ. 394,3; Äthyljodid Kp. 71—72°, VZ. 358,9. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 345—46. 1/4. [13/3.] Würzburg. Kgl. Unters.-Anst.)

RÜHLE.

O. Rammstedt, *Vergleichende Milchfettbestimmungsmethoden*. Nach kurzer Besprechung der Entw. der Verff. zur Milchunters. beschreibt Vf. das Neusalverfahren von WENDLER (vgl. GRIMMER, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 409; C. 1910. II. 1249) und gibt die Ergebnisse von Vergleichen dieses Verff., sowie der Acidbutyrometrie und des Salverf. mit den Verff. nach RÖSE-GOTTLIEB, nach ADAMS und nach HOFFMEISTER (Sandverf. im Glasschälchen) an. Danach gibt das Neusalverf. — ausgeführt mit Acidbutyrometern — für Milch Werte, die mit denen der GERBERSchen Acidbutyrometrie u. dem RÖSE-GOTTLIEBSchen Verf. gut übereinstimmen. Das Salverf. liefert etwas höhere Werte. Das Neusalverf. ist auch für erhitzt gewesene Milch zu verwenden; als vollkommen ist es aber erst zu bezeichnen, wenn es auch für Rahm und Butter brauchbar sein wird, u. wenn für sämtliche Molkereiprod. eine einheitliche Lsg. gleicher Konzentration verwendet wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 754—58. 19/4. [24/1.] Dresden.)

RÜHLE.

E. Rupp und A. Müller, *Über ein beschleunigtes Verfahren der Gottlieb-Röseschen Fettbestimmung in Milch*. 10 ccm Milch werden in einem Arzneiglas von 75 oder 100 g Inhalt, unter jedesmaligem Umschütteln, mit 2 ccm NH₃, 10 ccm A., je 20 ccm Ä. und PAe. versetzt. Nach 15 Min. wendet man die Flasche vorsichtig und läßt durch Lüften des Stopfens die Wasserschicht bis auf etwa 1,5 ccm abtropfen. Dann wird 0,4 g Tragant zum Flascheninhalt gefügt und heftig geschüttelt. Die noch vorhandene wss. Lsg. gelatiniert, und es gelingt nach einigen Min., die Ätherfettlag. in den Verdunstungskolben abzugießen (2-maliges Nachspülen mit je 5 ccm PAe.). Kontrollverss. zeigten gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 338—39. 1/4. [19/2.] Königsberg.)

RÜHLE.

Höft, *Notiz über Euglings Alizarinreaktion*. Nach STOHMANN („Die Milch u. Molkereiprod.“, S. 328) ist der von EUGLING verwendete Farbstoff das *Alizarinblau* der Elberfelder Farbwerke oder das *Dioxyanthrachinonchinolin*. Vf. konnte weder mit einem „Alizarinblau“ von C. A. F. KAHLBAUM, noch mit einem „Ali-

zarinblau G. G. doppelt“ von den Elberfelder Farbwerken die Rk. von EUGLING erhalten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 213. 1/4.) RÜHLE.

S. Rothenfußer, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Glycerin in Wein.* (Vortrag auf der 83. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte, Karlsruhe, September 1911.) Auf Grund seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 19. 261 u. 21. 554; C. 1910. I. 1553 und 1911. I. 1891) ist Vf. für Wein in der Lage, rasch u. einfach eine von störenden Beimengungen befreite Lsg. von *Glycerin* zu gewinnen, in der dieses durch Oxydation mit KMnO_4 und Titrieren der gebildeten Oxalsäure bestimmt werden kann. Die Herst. der Lsg. geschieht durch Zusatz von Na_2CO_3 und SnCl_2 zu dem Weine (Fällung der Milchsäure) und Behandlung des Filtrates mit ammoniakalischem Bleiessig. Das praktisch Sn- u. Pb-freie Filtrat hiervon wird nach Zusatz von wenig Na-Phosphat und K_2CO_3 eingeengt und nach dem Abkühlen oxydiert. Auf diese Weise wird ein Filtrat erhalten, das frei von Zucker und solchen Stoffen, außer *Glycerin*, ist, die in carbonatalkal. Lsg. mit KMnO_4 Oxalsäure bilden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 23. 332—37. 1/4. [18/2.] München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrsgs.- u. Genußmittel.) RÜHLE.

Otto Herrmann, *Eine biologische Nachweismethode des Morphins.* Injiziert man einer weißen Maus eine Lsg. von salzsaurem *Morphin* unter die Rückenhaut, so zeigt sich regelmäßig nach Ablauf einiger Minuten eine Reihe von Erscheinungen, von denen die auffälligste u. regelmäßigste eine S-förmige Krümmung des Schwanzes ist. Die Rk. dauert bei Injektion von 5 mg *Morphin* etwa 20 Stdn. u. sinkt ziemlich gleichmäßig mit der Dosis auf 45 Min. bei 0,005 mg. 0,01 mg kann als untere Grenze der maximalen Rk. angesehen werden. In reinen *Morphin*lsgg. ist die Spezifität der Rk. hinreichend, denn differentialdiagnostisch kommt nichts in Betracht, was nicht auf anderem Wege ausgeschlossen werden könnte (vgl. Original). Forensisch hat die Rk. allein nicht die genügende Beweiskraft; doch kann sie als orientierende Vorprobe oder zur Sicherung einer chemischen Wahrscheinlichkeit Verwendung finden. Ihre praktische Verwertbarkeit liegt hauptsächlich darin, daß das übliche STAS-DRAGENDORFFSche Verf. der Isolierung nur bis zum ersten Stadium der Abtrennung der größten Verunreinigungen durchgeführt zu werden braucht, während die später mit besonderem Materialverluste verbundenen Ausschüttlungen entbehrlich sind. Ferner besitzt die Rk. hinreichende Genauigkeit, um einige interessante Feststellungen zur Pharmakologie und Pharmakognosie des *Morphins* zu ermöglichen. Von den Mohnsorten erweisen sich morphinhaltig die Säfte von *Papaver bracteatum* und *somniferum*, wirksam, aber nicht morphinhaltig der Saft von *Papaver orientale*, völlig unwirksam der Saft von *Papaver Rhoeas*. Mittels der Rk. war es auch möglich, daß *Morphin* in tierischen Substanzen, wenn auch nur zum Teil, wiederzufinden. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß das *Morphin* im Körper in kürzester Zeit zum größten Teil verschwindet; von einer einverleibten medizinischen Dosis verbleibt nur ein ganz geringer Prozentsatz als wirksamer Anteil, denn im besten Falle fanden sich schätzungsweise 12% wieder. Es gelang auch bei Gelegenheit von Verss. mit Opiumrauchen, aus dem Blute der Versuchstiere (Kaninchen) eine Rk. zu erhalten. (Biochem. Ztschr. 39. 216—31. 18/3. [3/2.] Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Marcusson, *Bestimmung von Benzin und Benzolkohlenwasserstoffen im Terpentingöl.* Die Einwände HERZFELDS (Chem.-Ztg. 34. 885; C. 1910. II. 846) gegen das Verf. der Best. von Bzn. in Terpentingöl des Vfs. (Chem.-Ztg. 33. 966; C. 1909. II. 1386) sind nicht stichhaltig. Das H_2SO_4 -Verf. HERZFELDS (Ztschr. f. öffentl. Ch.

9. 454; C. 1904. I. 548) zur Best. von Benzolkohlenwasserstoffen in Terpentinöl ist nicht zu empfehlen. Annähernd quantitativ lassen sich diese in Terpentinöl aber nach dem Verf. des Vfs. (l. c.) mittels rauchender HNO_3 bestimmen; diese S. löst Terpentinöl und Benzolkohlenwasserstoffe auf; bei nachfolgendem Erwärmen mit W. werden letztere als wasserunl. Nitroverb. abgeschieden, während Terpentinöl fast völlig in wasserlösliche Verb. übergeht. Die abgeschiedenen Nitroverb. lassen sich, da erhebliche Mengen davon in Frage kommen, volumetrisch bestimmen. Wegen der Ausführung des Verf. im einzelnen vgl. Original. Das *Salpetersäureverf. ist geeignet zur Best. von Bzn., Benzolkohlenwasserstoffen, sowie beider gleichzeitig in Terpentinöl.* In betreff der Best. des Bzn. ist es unabhängig von der Art des vorliegenden Bzn., es ist gleichgültig, ob russische oder pennsylvanische Bznn. vorliegen, die arm an natürlichen Benzolkohlenwasserstoffen sind, oder indische, bzgl. galizische, die reich daran sind. Hierin liegt ein Vorzug dieses Verf. vor dem EIBNER-HUESCHEN Verf. (Chem.-Ztg. 34. 643; C. 1910. II. 600), das bei Ggw. schwerer indischer Benzine, wie Sangajol usw., die vielfach als Terpentinölersatzmittel dienen, nicht anwendbar ist. (Chem.-Ztg. 36. 413—14. 13/4. 421—22. 16/4. Groß-Lichterfelde-West. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

H. F. French, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pechen.* Eine Suspension des pulverisierten Materials wird unter bestimmten Bedingungen in einer Lsg. erhitzt, bis sie koaguliert; die Temp., bei welcher Koagulation eintritt, wird als F. betrachtet. Als Bad dient eine elektrisch erwärmte u. dabei selbst als Widerstand dienende sehr verd. wss. H_2SO_4 . Die an einem Thermometer montierten Elektroden rotieren in einem Erlenmeyerkolben. Genaue Beschreibung und Abbildungen des *Apparates* siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 907—10. Dezember. [25/9.] 1911. Fremont. Ohio. Vers.-Lab. der Nation. Carbon-Co.) HÖHN.

Technische Chemie.

L. Schwarz und G. Nachtigall, *Über die Behandlung von Trinkwasser mit Chlorkalk.* Eine Abtötung sämtlicher Keime ist bei dem von Vf. untersuchten Elbwasser durch praktisch in Betracht kommende Chlorkalkmengen nicht gelungen; doch ist der selbst bei Zusatz kleiner Mengen sehr erheblich keimvermindernde Einfluß des Chlorkalkes unter Umständen sehr wertvoll. Es genügt nicht, durch die chem. Unters. den negativen Ausfall der Rk. auf aktives Chlor festzustellen, da auch trotz negativer Rk. auf aktives Chlor das W. einen unangenehmen, faden, bzw. laugenhaften Geschmack haben kann, der sich bei einem Zusatz bis zu 5 mg auf 1 l durch nachfolgende Sandfiltration beseitigen ließ. Besonders wenn es sich um ein Oberflächenwasser von wechselnder Zus. handelt, ist es unbedingt nötig, zunächst längere Zeit hindurch durch Vorvers. über die erforderlichen Chlorkalkmengen Erfahrungen zu sammeln, um unangenehme Folgen zu vermeiden. Je weitgehender das W. vor dem Chlorkalkzusatz gereinigt wird, desto weniger Chlor ist zur Erzielung des gleichen Effektes erforderlich, doch ist die Ersparnis an Chlor nicht so erheblich, als daß man den Zusatz von Chlorkalk nach dem Passieren des Sandfilters allgemein empfehlen sollte. Der Zusatz an dieser Stelle ist besonders dann bedenklich, wenn der Weg, den das W. von der Chlorkalkzusatzstelle bis zu den Verbrauchsstellen zurückzulegen hat, zeitlich nur kurz ist. Vf. empfehlen, bei den in Deutschland im allgemeinen vorliegenden Verhältnissen die Chlorkalkbehandlung nur als Vorbehandlung bei Trinkwasserversorgungen zu benutzen, insbesondere bei nachfolgender Filtration. Nachbehandlung des Filtrates oder Allein-

behandlung des Trinkwassers mit Chlorkalk dürfte zu Epidemiezeiten als prophylaktische Maßnahme in Frage kommen. Bei dauernder Anwendung dieses Chlorverf. wäre zu erwägen, ob es nicht wirtschaftlich u. hygien. vorteilhafter ist, das Chlor an Ort u. Stelle elektrolytisch herzustellen.

Im speziellen sei noch erwähnt, daß 3, bzw. 5 mg Chlorkalk pro l. Elbwasser bis zu 6 Stdn. Einw. nicht ausreichten, um die in letzterem ausgesäten Typhuskeime abzutöten. Im sterilisierten Elbwasser waren eingebrachte Choleravibrionen bei einem Chlorkalkzusatz von 3—5 mg, entsprechend 0,93—1,66 mg pro l. aktivem Chlor und einer Keimzahl von 112000—330000 im ccm, nach $\frac{1}{2}$ Std. nachweisbar; bei 10 mg Chlorkalkzusatz war das Ergebnis zwar etwas günstiger, aber noch kein vollständiges. (Gesundheitsingen. 35. 256—63. 30/3. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.)

PROSKAUER.

John C. Minor jr., *Die Herstellung und die Prüfung von Zylindern für Kohlensäure*. Vf. erläutert eingehend an Hand einer Reihe von Abbildungen und Tabellen die Herstellung sowie hauptsächlich die Prüfung von Zylindern für den Transport von Kohlensäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 88—96. Febr. 1912. [26/12. 1911]. New York City. Lab. of General Carbonic Co.)

STEINHORST.

F. K. Cameron, *Pottasche aus Seetang des Stillen Ozeans*. Vf. weist auf die Vorteile für Amerika hin, Seetang zur Herst. von Pottasche zu verwenden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 76—77. Februar.)

STEINHORST.

V. Tafner, *Studien über bleifreie Glasuren*. (Vorläufige Mitteilung.) Unter den leichtschmelzenden Mineralien konnte Vf. kein geeignetes Glasurmaterial finden, da sie entweder nicht als Glas (z. B. Kryolith) erstarrten oder in schwachen SS. (wie z. B. Borax) l. waren. Dagegen ließen sich Fluoride u. andere fluorhaltige Verb. zur Herst. von bleifreien Glasuren verwerten. Noch bessere Resultate erhielt Vf. durch Heranziehen der schmelzpunktserniedrigenden Wrkg. mancher Metalloxyde auf den F. von Glasuren. (Sprechsaal 45. 239—40. 18/4.)

GROSCHUFF.

Ferd. M. Meyer, *Die Theorien der Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, geprüft an den neuesten Beobachtungen*. (Vortrag im Bezirksverein an der Saar des Vereins deutscher Chemiker am 3/11. 1911.) Nach kurzem geschichtlichen Rückblicke erörtert Vf. die theoretischen Überlegungen und Grundlagen, die zur Konstruktion des von ihm nach dem Gleichstromprinzip konstruierten Ofens zum Brennen von Kalkmergel (DRP. 207881) bei beliebig einzuhaltender Temp. u. somit Vermindern des Sinterns, Schmelzens, der Tonsubstanz geführt haben. Bei Verss. mit diesem Ofen ergab sich, daß ein Mergel, dessen F. noch unter SEEGER-Kegel 5 lag, nach dem ohne Schmelzen bewirkten Brennen bei 900° ein Prod. lieferte, das neben Ton u. Sand nur 12% CaO und 8% MgO enthielt und einen Mörtel von überraschender Festigkeit gab. Durch weitere entsprechende Verss. wurde dann erhärtet, daß der Kalkgehalt für die Erhärtung eine unwesentliche Rolle spielt, die Festigkeiten des gebrannten Prod. sind nicht sehr verschieden, ob das Rohmaterial 30 oder 70% CaCO₃ enthält. Ferner zeigte sich, daß die größere Kalkmenge fast gar keinen Einfluß auf die Größe der Zers. des Tones hat; mit zunehmendem Kalkgehalte nimmt zwar die Menge der unzers. Substanz ab, die l. Hydraulefaktoren bleiben aber unverändert.

Das Ergebnis der zahlreichen Verss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, ist zunächst, daß der Kreis der verwertbaren Rohstoffe stark vergrößert wird, insofern jetzt auch Kalke bis herab zu einem Gehalt von 25% CaCO₃ verwertbar werden. Ferner ergibt sich, daß Verff., die Festigkeiten solcher Kalke durch Zurückführen auf die B. irgendeiner bekannten Verb. zu erklären, als völlig

aussichtslos erscheinen; man muß zur Erklärung unbedingt mit auf den unl. Rückstand an gebranntem Ton zurückgreifen. In der Tat gelingt es, durch Zusatz gebrannten Tones zu Körpern von ähnlicher Löslichkeit wie Kalk, z. B. Gips und Holzzement, diese Körper zu hydraulisch erhärtenden zu machen. Nach Vf. ist die Ursache der hydraulischen Erhärtung nicht die chemische Zus. oder die B. einer bestimmten Verb., sondern die Ggw. eines krystallisierbaren Körpers u. einer die entstehenden Krystalle gegen die weitere Einw. des W. schützenden Verb. Die Festigkeit hängt dann ab von den relativen Mengen dieser beiden Substanzen und von den physikalischen Eigenschaften der Schutzhülle. Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 711—18. 12/4.)

RÜHLE.

Fritz W. Lürmann, *Vorteile, Nachteile und Kosten der Zumischung von Sauerstoff zum Gebläsewind der Hochöfen*. (Hochofenkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Vf. diskutiert die Ökonomie der Sauerstoffzumischung zum Gebläsewind. (Stahl u. Eisen 32. 609—11. 11/4. Berlin.)

GROSCHUFF.

H. Naegell, *Bestimmung von Gasmengen in Eisenhüttenbetrieben*. Das Verf. von v. EHRENWERTH (Stahl u. Eisen 27. 1294; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 545; C. 1908. I. 70), das indirekt auf der Bilanz des Kohlenstoffs im Hochofenprozeß beruht, ist bedeutend einfacher als die gebräuchliche Ableitung der Gichtgasmenge aus der Wärmebilanz. In der Praxis ist die zur Berechnung notwendige Feststellung der Teermenge nicht immer sicher genug ausführbar. Man kann diese Schwierigkeit umgehen, indem man sich zur Berechnung der Bilanz des Schwefels an Stelle des Kohlenstoffs bedient. Hierbei stellt Vf. auch einen Fehler in der von v. EHRENWERTH gegebenen Rechenformel richtig. Die in der Volumeneinheit (1 l) irgendeiner gasförmigen Kohlenstoffverbindung enthaltene Gewichtsmenge Kohlenstoff ist gleich 0,536 g oder ein Mehrfaches davon, je nachdem das Molekül 1 oder mehrere Atome C enthält. Analoges gilt für andere Elemente. (Stahl u. Eisen 32. 617—18. 11/4. Hayingen.)

GROSCHUFF.

A. Ssanin, *Über die Aufnahme von Tannin aus seinen Lösungen durch die baumwollenen Gewebe*. Die Verss. ergaben, daß bei der Absorption von Tannin aus wss. Lsg. durch Baumwolle (BRUNKSche Watte) die nach der von v. GEORGIEVICs aufgestellten Formel

$$\frac{\sqrt{C_{Fl.}}}{\sqrt{C_{Fs.}}} = 0,11$$
 berechneten Koeffizienten nicht konstant

bleiben, sondern mit wachsender Konzentration der Tanninlsg. eine Tendenz zur Verminderung zeigen. Die Aufnahme des Tannins durch Baumwolle erfolgt nach einer konkav zu der Abszissenachse verlaufenden Kurve, entsprechend der Adsorptionsformel

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/p}; \lg \beta \text{ wurde zu } 1,37 \text{ gefunden, } 1/p = 0,69. — \text{ Aus alkal.}$$

Lsg. wird Tannin durch Baumwolle nicht adsorbiert. Zusatz von Salzsäure erhöht bei geringen Tanninkonzentrationen anscheinend die Adsorption; mit wachsender Tanninkonzentration vermindert sich jedoch dann der Absorptionswert. — Bei der Best. des Tannins in Lsgg. erhielt Vf. nach dem Oxydationsverf. von SCHROEDER-LOEWENTHAL selbst unter Beobachtung der Vorschriften von v. GEORGIEVICs keine befriedigenden Resultate; dagegen gelang die Best. in Form des antimongersauren Salzes. Das Tannin wird aus seinen Lsgg. durch einen Überschuß eines aus Brechweinstein, NaCl, Natriumacetat u. Mononatriumacetat bestehenden Reagenses als Verb. $SbO \cdot C_4H_5O_9$ gefällt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 92 bis 88. Februar 1912. [Dezember 1911.] Kiew. Polytechnikum.)

HÖHN.

Franz Erban, *Die Herstellung von Alizarin und Alizarinmischungen in fester Form für Färbereizwecke.* Sammelreferat. (Chem.-Ztg. 36. 445—46. 20/4. Wien.)
HÖHN.

K. Arndt, *Einige physikalisch-chemische Bemerkungen.* Zu den Verss. von RISTENPART (S. 1263) wird bezüglich der *Dest. von verd. Salzsäure* mit und ohne *Magnesiumchlorid* bemerkt, daß durch den Zusatz von $MgCl_2$, einfach die elektrolytische Dissoziation der HCl zurückgedrängt und damit Konzentration u. Dampfdruck der ungespaltenen HCl vermehrt wird. Ferner ist RISTENPARTS Unterscheidung zwischen der zugesetzten und der aus dem $MgCl_2$, abgespaltenen HCl unzulässig. Daß Durchleiten von Luft das Überdestillieren der HCl nicht befördert, liegt daran, daß schon durch den entweichenden Wasserdampf die kleinen Mengen des von der Lsg. abgegebenen HCl genügend rasch mitgeführt werden. — Gegen die Ansicht von GELDMACHER (S. 1244), daß sich Kieselsäure im Schmelzfluß als starke S. erweist, wird hervorgehoben, daß es bei höherer Temp. wesentlich auf die Flüchtigkeit, nicht auf die „Stärke“ einer S. ankommt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 670—71. 5/4. [20/2.])
HÖHN.

L. Lehmann, *Künstliche organische Farbstoffe.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem. Ind. 35. 206—16. 1/4.; 240—43. 15/4.; 261—65. 1/5.)
HÖHN.

Georg Zerr, *Zinkoxydhaltige Lithopone.* Vf. bespricht die Unzulässigkeit einer absichtlichen Zumischung von *Zinkweiß* zu *Lithopone*. (Farbenzeitung 17. 1381. 30/3. Reichenbach i. V.)
HÖHN.

Wilhelm Hirschel, *Über Mischungen von Lithopone mit Schwerspat und Zinkoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Für gewisse Zwecke verbessert beigemischt Zinkoxyd die Verwendungsfähigkeit von Lithopone; z. B. wird das Gelbwerden von Lithopone-Leinölanstrichen in feuchten, nicht hellen Räumen durch beigemischt Zinkweiß beseitigt. (Farbenzeitung 17. 1592—93. 27/4. Louvain.)
HÖHN.

W. P. Dreaper und J. G. Davis, *Einige physikalische Konstanten strukturloser Cellulosefäden (Kunstseide).* Die Unters. hat hauptsächlich die Festigkeit, Dehnung und Elastizität von Kunstseidefäden zum Gegenstand. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 161—65. 29/2. [5/2.*])
HÖHN.

Prevost Hubbard und C. N. Draper, *Naphthalin in Straßentceren. I. Die Wirkung von Naphthalin auf die Konsistenz von raffinierten Teeren.* Die verflüssigende Wrkg. von Naphthalin auf Teerpeche ist um ein geringes größer als die der schwereren naphthalinfreien Teerdestillate, solange die Mischung nicht mit Naphthalin gesättigt ist; setzt man mehr Naphthalin zu, als der Sättigungsgrenze entspricht, so wird die Fließbarkeit der Teere bei Temp. unter dem F. des Naphthalins infolge von Ausscheidung des letzteren rasch geringer, während über dem F. die Flüssigkeit weiter zunimmt. Härtere Teerpeche erleiden schon durch Zusatz geringer Mengen Naphthalin eine ausgesprochene Steigerung der Fluidität, während diese bei weichen Pechen bedeutend geringer ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 903—6. Dezember. [6/11.] 1911. Washington. Dep. of Agric., Office of Public Roads.)
HÖHN.

Prevost Hubbard, *Bituminöse Straßendecken und Pflaster und die Materialien zu ihrer Herstellung.* Zusammenfassender Vortrag über Ausgangsprod. für Straßenteere etc., ihre Verarbeitung u. Unters. (Journ. Franklin Inst. 173. 343—63. April. Washington. Inst. of Indust. Research.)
HÖHN.

C. Richard Böhm, *Die Bedeutung des Kunstseideglühkörpers und seine Fabrikation*. Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 657—64. 5/4. 1912. [17/11. 1911.*].) HÖHN.

E. A. Uehling, *Der Kohlensäureregistrator als ein Faktor der Feuerungsökonomie*. Vf. weist auf die Vorzüge hin, die eine ständige Beobachtung der Verbrennung bei Feuerungsanlagen hat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 123 bis 124. Febr. 1912. [19/12. 1911].) STEINHORST.

Czapliński und Jičínsky, *Versuche mit Kohlenstaub im Versuchsstollen des Rössitzer Steinkohlenreviers*. (Fortsetzung von Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 535; 58. 295; C. 1910. II. 509.) Die Verss. ergaben, daß der aus einer hygroskopischen, nicht verdunstenden Salzbreislsg. bestehende *Hermanit* nicht zur Bekämpfung des Kohlenstaubes, bezw. zur Verhinderung der Fortpflanzung entstandener *Kohlenstaubexplosionen* geeignet ist. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 171—77. 30/3.) HÖHN.

Giovanni Spica, *Phenanthren als Zusatz zu rauchschwachen Pulvern*. Ein Zusatz von Phenanthren zu nitroglycerinhaltigen Explosivstoffen, z. B. Ballistiten, erniedrigt die Explosionstemp. u. verringert dadurch die schädliche Wrkg. auf die Geschützläufe. Nitroglycerin vermag schon in der Kälte eine beschränkte Menge Phenanthren zu lösen. — Beim Erhitzen von trockener Nitrocellulose mit Phenanthren bis schließlich 220° wird letzteres durch die abgespaltenen Stickoxyde zum Teil nitriert zu α -*Mononitrophenanthren*. Phenanthren dürfte sich also auch als stabilisierender Zusatz zu Nitrocellulosepulvern eignen. — Gepreßte Schießbaumwolle zeigt nach dem Eintauchen in geschm. Phenanthren u. Abkühlen einen durch Auflösung von etwas Schießbaumwolle in Phenanthren entstandenen Firnis. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 129—30. 1/4. Venedig.) HÖHN.

C. Holland, *Über Explosionserreger*. Besprechung der Faktoren, die unbeachtet von selbst zu Explosionen führen können oder die Möglichkeit einer Explosion sehr erleichtern, z. B. der Reibungselektrizität in der Benzinwäscherei u. Schwarzpulverfabrikation, der durch feine Zerteilung hervorgerufenen oder gesteigerten pyrophoren Eigenschaften bei Kohlen-, Mehl-, Schwefel- u. Zuckerstaub etc. Die Explosionsgrenzen mancher Gasgemische werden durch aufgewirbelten Staub stark verschoben. Wasser wird gefährlich bei feuchter Lagerung von Kohle u. Baumwolle, ferner bei Metallphosphiden und -siliciden, Säurespuren in Nitrocellulosepulvern etc. In den meisten Fällen ist die Wrkg. der Explosionserreger eine katalytische. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spengstoffwesen 7. 135—36. 1/4. Berlin.) HÖHN.

Patente.

Kl. 4r. Nr. 247045 vom 5/6. 1910. [17/5. 1912].

Waldemar Bruno, Berlin, *Verfahren zur Erzielung eines auf dem künstlichen Seidenfaden des Gasglühkörpers gut haftenden Niederschlages der Leuchterden*. Das Gewebe wird vor der Imprägnierung mit den Leuchtsalzen und deren Fällung mit einer Lsg. von Aluminiumsulfat behandelt.

Kl. 6b. Nr. 246568 vom 13/6. 1911. [3/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 239530 vom 10/4. 1910; C. 1911. II. 1391.)

Julius Kluge, Görlitz, *Verfahren zum Vergällen (Denaturieren) von Branntwein*

oder Spiritus. Die Steinkohlenteerfraktion, Kp. 180—270°, wird möglichst von Naphthalin befreit und dem Branntwein oder Spiritus zugesetzt.

Kl. 6b. Nr. 246708 vom 31/7. 1908. [7/5. 1912].

Johan Hugo Wallin, Forss Bjästa, Schweden, *Verfahren zum Herstellen von Alkohol aus der Abfallauge in Sulfitfabriken*. Die Lauge wird durch direktes Neutralisieren und Lüften ohne vorbereitende Behandlung gärbarm gemacht und dann vergoren.

Kl. 6a. Nr. 246710 vom 11/11. 1911. [7/5. 1912].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 24/12. 1910 ist anerkannt.)

Anna Ornstein, Wien II, *Verfahren zum Klären von Wein u. dgl.* Das Klärmittel besteht aus gemahlenden Sojabohnen.

Kl. 8m. Nr. 246288 vom 5/2. 1910. [26/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung rötlichbrauner bis schwarzer ätzbarer Färbungen auf Baumwolle*, darin bestehend, daß man den Stoff mit Lsgg. solcher Monoazofarbstoffe behandelt, welche durch Vereinigung von diazotierten Aminonaphtholsulfosäuren mit m-Phenylendiamin u. seinen Derivaten entstehen, und den Farbstoff auf der Faser mit Nitrodiazobenzol entwickelt und fixiert.

Kl. 8m. Nr. 246920 vom 24/6. 1910. [11/5. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten bis violetten waschechten Färbungen auf der Faser*. Wenn man die Amino- oder Sulfaminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäuren und ihre im Benzolkern substituierten Derivate diazotiert und mit 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure zu Mono- oder Disazofarbstoffen vereinigt, so erhält man Farbstoffe, die sich auf der Faser mit diazotierten Nitranilinen zu vollen bordeaux bis rotstichigen Violettnuancen von großer Klarheit bei guter Ätzbarkeit u. Wäsche entwickeln lassen. Die Erzeugung der Farbstoffe auf der Faser besitzt große Vorzüge vor der Herst. in Substanz. Während die in Substanz hergestellten Farbstoffe leere und stumpfe Nuancen liefern, erhält man durch die Herst. derselben Farbstoffe auf der Faser sehr wertvolle, durch ihre tiefe Nuance, Klarheit, Waschechtheit und gute Ätzbarkeit ausgezeichnete rote bis violette Nuancen.

Kl. 8m. Nr. 246921 vom 13/8. 1910. [11/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246920 vom 24/6. 1910; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten bis violetten waschechten Färbungen auf der Faser*. An Stelle der Farbstoffe aus Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäuren werden hier diejenigen aus Aminophenyl-5-oxy-2-naphthimidazol-7-sulfosäuren, Aminophenyl-5-oxy-2-naphthoxazol-7-sulfosäuren oder Aminophenyl-5-oxy-2-naphthothiazol-7-sulfosäuren verwendet. Die so erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch bedeutend blauere Nuancen aus.

Kl. 8n. Nr. 247046 vom 10/3. 1908. [17/5. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zum Drucken von Schwefelfarbstoffen auf pflanzlichen Fasern*. Es wurde gefunden, daß man mit Hilfe der Schwefelfarbstoffe Drucke von außergewöhnlicher Intensität, Schönheit u. Billigkeit erzielen kann, wenn man als Verdickungsmittel mit Alkali aufgeschlossene Stärke verwendet.

Kl. 12i. Nr. 246615 vom 7/7. 1910. [6/5. 1912].

Rudolf Frank, Berlin-Grünwald, und Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur direkten Gewinnung von trockenen Stickstoff-Sauerstoffsalzen*. Es wurde festgestellt, daß trockene Stickstoffoxyde, mit Luft (Sauerstoff) gemengt, mit trockenen Halogeniden unter Freiwerden des Halogens genügend rasch reagieren, und daß hierbei trockene Salze der Stickstoff-Sauerstoffsäuren neben freiem Halogen erhalten werden. Es können die Stickstoffoxyde durch in geschmolzenem Zustande befindliche Halogenide hindurchgepreßt werden. Eine weitere Ausführungsform ist die, daß Stickstoffoxyde durch von trockenem Halogeniddampf erfüllte Kammern hindurchgeleitet werden, oder schließlich die, die Gase in statu nascendi mit den gleichzeitig anwesenden Halogeniddämpfen in Rk. treten zu lassen, indem man beispielsweise einen elektrischen Flammenbogen zwischen einer festen Elektrode und einem Halogenid erzeugt.

Kl. 12i. Nr. 246712 vom 18/11. 1910. [9/5. 1912].

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur quantitativen Absorption nitroser Gase*, wie sie beispielsweise durch die Luftverbrennung erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die nach vorübergehender Oxydation u. Intensivabsorption verbleibenden nitrosen Gase, je nachdem in ihnen ein Überschuß von NO oder ein Überschuß von NO₂ vorhanden ist, mit einem Teile der den Oxydationsraum verlassenden Gase oder aber mit dem entsprechenden Teile nicht oxydierter Ofengase in solchem Verhältnisse gemischt werden, daß auf je ein vorhandenes NO ein NO₂ kommt, bezw. umgekehrt, worauf die Gase einer Absorption durch alkal. Absorptionsmittel, Schwefelsäure oder ähnlich wirkende Mittel unterworfen werden. Die Schwefelsäure wird nach ihrer Sättigung mit N₂O₅ in besonderen Apparaten denitriert, hierauf wieder konz. u. von neuem zur Absorption verwendet, wobei die aus der Denitrierung stammenden nitrosen Gase einfach der Hauptabsorptionsanlage zugeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 246713 vom 7/12. 1910. [7/5. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von zur Wasserstoffsuperoxydbereitung dienenden, gegen die Einflüsse von Zeit und Temperaturen beständigeren Tabletten aus Persalzen*. Es werden Persalze verwendet, denen vor oder nach der Komprimierung das Krystallwasser ganz oder teilweise entzogen worden ist, bezw. entzogen wird. Die ihres Krystallwassers ganz oder teilweise befreiten Perborate haben die Eigenschaft, beim Zutritt von W. sehr rasch wieder W. zu binden, um in ihre ursprüngliche krystallwasserreichere Form zurückzugehen. Durch diese Rk. wird der Zerfall der Tabletten beschleunigt. Außer dem Natriumperborat können vor allem auch Kalium- und Ammoniumperborat benutzt werden, sowie die Percarbonate der Alkalien. Die Darst. von Wasserstoffsuperoxydlsgg. aus den Tabletten ist die für die Persalze übliche; man läßt die dem Alkali entsprechende Menge einer anorganischen oder organischen S. hinzutreten. Die S. kann, falls es sich um eine feste Substanz handelt, in Tablettenform verwandt werden.

Kl. 12i. Nr. 247005 vom 14/3. 1911. [17/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228538 vom 21/6. 1908; C. 1910. II. 1694.)

Richard Friedrich, Glösa b. Chemnitz i. Sa., und Friedrich Hirsch, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Sulfiten des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Zinks und von Chlorammonium*. An Stelle des Natriumchlorids werden die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Zinks in Lsg. oder Suspension mit gasförmiger schwefliger S. und Ammoniakgas in molekularer

Menge behandelt, wobei man die Gase gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander derart in die Lsgg. der Chloride einleitet, daß durch die Reaktionswärme die für die Abscheidung der wasserfreien Sulfite der genannten Metalle u. zur Erzielung einer heißgesättigten Salmiaklsg. erforderliche Erhitzung herbeigeführt wird.

Kl. 12i. Nr. 247093 vom 30/7. 1909. [17/5. 1912].

Carl Zeiss, Jena, *Beim Entzünden Sauerstoff entwickelnde Gemenge* aus einem Chlorat oder einem ähnlichen Sauerstoffträger oder mehreren solcher einerseits u. einem oxydierbaren Stoffe andererseits, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge noch eine geringe Menge eines Mineralsalzes enthält, welches sich bei Erwärmung unter Gasentw. bereits zers., noch ehe die Schmelztemp. des Sauerstoffträgers erreicht ist.

Kl. 12i. Nr. 247006 vom 6/8. 1911. [17/5. 1912].

The United Alkali Company Limited, Liverpool, Engl., *Verfahren zur Gewinnung von Soda aus Rohsoda*. Es wurde gefunden, daß eine Hauptursache für die Ggw. großer Mengen von oxydierbaren Schwefelverb. darin besteht, daß die den Carbonatoren entstammende Lauge das kohlen saure Natrium sowie auch eine geringe Menge Kalk in der Form von Bicarbonat gelöst enthalten, und daß nun diese Bicarbonate in den Auslaugekästen mit dem in den Rohsodarückständen enthaltenen Schwefelcalcium reagieren. Es werden deshalb die den Carbonatoren entstammenden Laugen von ihrem Bicarbonatgehalt befreit. Dies kann nach irgendeinem geeigneten Verfahren bewirkt werden, z. B. durch Versetzen der Lauge mit Alkalihydrat oder Erdalkalihydrat, z. B. Natriumhydrat oder Calciumhydrat. Die so behandelte Lauge kann dann in den Auslaugekästen an Stelle von W. benutzt werden, mit dem Vorteil, daß einerseits ihr Sodagehalt gewonnen u. andererseits an W. gespart wird.

Kl. 12i. Nr. 247007 vom 4/6. 1911. [17/5. 1912].

Hannoversche Steinholzfabrik „Fama“, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Trockenflächen für Salinen und verwandte Betriebe*. Die Oberfläche wird aus Steinholz, bezw. Asbestkunsth Holz gebildet, zum Zwecke, ein Aufbreunen oder Verunreinigen des Trockengutes zu verhindern.

Kl. 12n. Nr. 246865 vom 10/5. 1910. [9/5. 1912].

Eduard Flügger, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von reinem Zinkoxyd* aus unreinen, insbesondere bleihaltigen Rohprodukten durch Behandeln mit Alkalilösungen u. Ausfällen des gelösten Zinkoxyds, bezw. -hydroxyds mit W., dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial mit einer höchstens etwa 50%ig. Natron- oder Kalilauge so lange gekocht wird, bis eine Probe eine klare Lsg. zeigt, in der sich die Fremdkörper flockig abgeschieden haben, worauf nach dem Abfiltrieren mit W. ausgefällt wird.

Kl. 12o. Nr. 246571 vom 4/1. 1911. [6/5. 1912].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen der in den Digitalisblättern enthaltenen natürlichen Tannoidverbindungen der Digitalisglucoside*. Es wurde gefunden, daß die Alkali verb. der Tannoidverb. der Digitalisglucoside, die Digitoglucotannoide, in wasserlöslicher Form erhalten werden, wenn man entweder in die nach dem Verfahren des Patentes 227572 (C. 1910. II. 1425) erhaltene alkoh.-ätherische Lsg. erschöpfend gasförmiges Ammoniak einleitet oder den nach dem Verf. des Patentes 245193 (C. 1912. I. 1271) erhältlichen, mit gasförmigem Ammoniak behandelten alkoh. Auszug einer erschöpfenden

Behandlung mit Äther unterzieht. Es scheiden sich hierbei die Ammonium-Digitannuide in Form gelber Pulver ab, die zuerst hygroskopisch, nach dem Trocknen im Vakuum aber haltbar sind. An Stelle des Ammoniaks kann man auch Natrium- oder Kaliumalkoholat in wasserfreier Lsg. verwenden. — Die Prodd. stellen gelbe, in W. ll. Pulver dar, die für sich oder in sterilisierter wss. Lsg. therapeutische Verwendung finden sollen.

Kl. 12. Nr. 246572 vom 20/9. 1910. [6/5. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Glykolen aus Dihalogenbutanen und Homologen*. Wenn man auf die Dihalogenbutane u. Homologe verd. wss. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden einwirken läßt, so findet eine weit vollständigere Glykolbildung statt als bei der bekannten Anwendung von Kaliumcarbonatlsgg. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *2-Methyl-2,3-dibrombutan* in das entsprechende Glykol u. für die Darst. von *2,3-Butandiol* aus *2,3-Dichlorbutan*.

Kl. 12. Nr. 246660 vom 18/2. 1910. [7/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235311 vom 12/2. 1910; C. 1911. II. 112.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3)*, darin bestehend, daß man zur Überführung von *Pinakon* in das *Dimethylbutadien* ein saures Salz der Schwefelsäure als wasserabspaltende Substanz verwendet. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Kaliumbisulfat, Kaliumpyrosulfat und von *o-Toluidinbisulfat*.

Kl. 12p. Nr. 246714 vom 16/12. 1910. [7/5. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten und deren Leukoderivaten*. Es wurde gefunden, daß man aus der Formaldehydverb. des *Carbazols* (*Methylen-carbazol*) mit *p-Nitrosophenol* in Ggw. von konz. Schwefelsäure blaue Kondensationsprodd. erhält. An Stelle des *p-Nitrosophenols* können substituierte Nitrosophenole verwendet werden. Die blauen Kondensationsprodd. geben beim Erwärmen mit Schwefelnatrium Leukoverbb.; diese lassen sich beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid, sei es in der Schmelze, sei es in wss. oder alkoh. Lsg., in schwefelhaltige Farbstoffe überführen. — Man erhält aus *N-Methylen-carbazol* eine im trockenen Zustande dunkelviolettblaue M., in W. unl., in A. mit rotvioletter, in Bzl. mit fuchsiroter Farbe l. Der Indophenolcharakter ergibt sich aus dem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, in welcher sich das Prod. mit schön kornblauer Farbe löst, und gegenüber Schwefelnatriumlsg., durch welche es in eine Leukoverb. übergeführt wird, welche in Schwefelalkali fast unl., in A. wl. und h. Pyridin leichter l. ist. An der Luft oxydiert sich die Leukoverb. leicht wieder zum Indophenol.

Kl. 12p. Nr. 246715 vom 25/5. 1911. [6/5. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Umwandlungsproduktes des α -Isatinanilids*. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in der Wärme auf *α -Isatinanilid* entsteht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine wohl charakterisierte, hellgelb gefärbte Verb., ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herst. von Farbstoffen. Das Prod. krystallisiert aus Xylol in hellgelben Krystallen, F. 258—259°; unl. in W., wl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot. Mit Natriumbisulfat vereinigt sich der Körper zu einem farblosen, in W. wl. Bisulfitsalz, welches durch Mineralsäuren wieder zerlegt wird. Durch Erhitzen des Körpers mit rauchender Schwefelsäure tritt unter B. eines gelben Säurewollfarbstoffes Sulfurierung ein.

Kl. 12 q. Nr. 246573 vom 10/12. 1910. [4/5. 1912].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-diazo-2-oxy- und -2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren*. Leitet man Chlor in eine Suspension oder Lsg. einer *o-Diazooxynaphthalinsulfosäure*, so tritt eine Chlorierung selbst nach längerem Einleiten nur schlecht oder mit ungenügender Ausbeute ein. Es wurde gefunden, daß die Chlorierung der *o-Diazooxynaphthalinsulfosäuren*, und zwar unter B. von Monochlorsubstitutionsprodd., dann leicht vor sich geht, wenn man sie in Ggw. von anhydridhaltiger Schwefelsäure oder Chlorsulfosäure bei etwas erhöhter Temp. ausführt. Durch Benutzung von Chlorüberträgern, z. B. Jod, kann die Chloraufnahme noch erleichtert, bezw. beschleunigt werden. Die Monochlor-*o-diazooxynaphthalinsulfosäuren* sollen als Ausgangsstoffe für die Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden. — Die aus *1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure* dargestellte *Chlordiazooxynaphthalinsulfosäure* ist in trockenem Zustande ein gelbes Krystallpulver, in W. ll., in Ä., Bzl. und Aceton wl., l. in A. und Eg.; Ca- und Mg-Salz sind ll.; Ba-, Zn- und Pb-Salz wl. — *Chlor-2-diazo-1-oxynaphthalin-5-sulfosäure* bildet schwach graugrün gefärbte Kryställchen, in W., A. und Essigsäure wl.

Kl. 12 q. Nr. 246574 vom 22/3. 1911. [4/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246573 vom 10/12. 1910; s. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-diazo-2-oxy- und -2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren*. Die Chlorierung verläuft sehr vorteilhaft, wenn man unter erhöhtem Druck arbeitet. Die Rk. geht in diesem Falle sehr glatt und äußerst rasch vor sich, und zwar derart, daß die Anwendung eines Chlorüberträgers überflüssig ist. Die Druckwrkg. ist derart günstig, daß es sich empfiehlt, einen Überschuß von Chlor anzuwenden, damit auch am Ende der Chlorierung noch genügend Druck vorhanden ist. Den Chlorüberschuß saugt man schließlich ab und verwertet ihn durch Einleiten in Natronlauge u. dgl. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure* und von *2-Diazo-1-oxynaphthalin-5-sulfosäure*.

Kl. 12 q. Nr. 246871 vom 11/2. 1911. [11/5. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung der neutralen Phosphorsäureester von Phenolen und Naphtholen, sowie ihrer Homologen und Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in einer indifferenten Fl. suspendierten wasserfreien Alkalisalze dieser Hydroxyverb. mit Phosphoroxychlorid umsetzt. Zweckmäßig werden die in ihre Phosphorsäureester überzuführenden Phenole und Naphthole, sowie deren Homologen und Derivate mit Alkalilauge in einer indifferenten, wasserfreien Fl. erhitzt, bis sämtliches W. abdestilliert ist, und die so erhaltenen wasserfreien Alkalisalze unmittelbar mit Phosphoroxychlorid umgesetzt. — *Tri- α -naphthylphosphat* schm. bei 148—149°. — *Triphenylphosphat* krystallisiert aus A. in weißen Krystallen, F. 49—49,5°. — *Tri- p -chlorphenylphosphat* schm. bei 112°. Die neutralen Phosphorsäureester können beispielsweise als Campherersatzmittel verwendet werden.

Kl. 18 a. Nr. 246618 vom 20/10. 1910. [7/5. 1912].

Stephen Gibson Martin, Chicago, V. St. A., *Verfahren zur Eisenerzeugung, bei welchem die in den Hochofen eingeführte Luft vor ihrem Eintritt in den Ofen der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt wird*. Es wird die Luft vor ihrer Einleitung in den Hochofen der Wrkg. eines elektrischen Flammbogens von hoher Spannung und hoher Temp. ausgesetzt, wobei die Luft einen Gehalt an nitrosen Verb. erhält, durch welche die im Hochofen stattfindenden Rkk. günstig beeinflußt

werden. Das gewonnene Eisen zeigt eine homogene Zus. und ist fast gänzlich frei von allen Beimengungen, namentlich Schwefel und Phosphor, die teilweise durch die Schlacke und teilweise mit den Abgasen abgeführt werden.

Kl. 18a. Nr. 247011 vom 10/1. 1911. [18/5. 1912].

Emil Servais, Weilerbach, Bez. Trier, *Verfahren zur Erzeugung von Eisen unmittelbar aus Erzen*, die nicht mit dem Brennmaterial in Berührung kommen, sondern von reduzierenden, stickstofffreien Gasen durchstrichen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Brennstoffe mit reinem Sauerstoff verbrannt werden und durch die gleichzeitige Zufuhr eines anderen stickstofffreien Gases, welches entweder selbst reduzierend und lediglich durch seine niedrige Temp. abkühlend wirkt oder beim Durchgang durch die Kohle in ein reduzierendes Gas verwandelt wird, die Temp. im Gaserzeuger so weit ermäßigt wird, daß die erzeugten Reduktionsgase nur die für die Schmelzung und Reduktion der Erze erforderliche Temp. erhalten.

Kl. 21g. Nr. 246700 vom 16/10. 1909. [7/5. 1912].

Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Verhütung einer Beschädigung der Oxydschicht von Aluminiumdrähten bei Herstellung von Aluminiumspulen*. Der oxydierte Draht wird während des Aufwickelns mit einer weichen anhaftenden Masse umgeben.

Kl. 22b. Nr. 246867 vom 20/7. 1909. [11/5. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Anthrachinonderivate*. Läßt man Schwefelchlorür, zweckmäßig in einem Lösungsmittel, auf *1,4-Aminooxyanthrachinon* in der Wärme einwirken, so entstehen unter Chlorwasserstoffabspaltung neue schwefelhaltige Körper, welche teils als Küpenfarbstoffe, teils als Ausgangsmaterial zur Herst. solcher Verwendung finden können.

Kl. 22c. Nr. 246721 vom 21/2. 1911. [7/5. 1912].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von grünen Indulinfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einw. von Diaminen auf *Induline* erhältlichen basischen Farbstoffe, insbesondere in Form ihrer Sulfosäuren, mit *Dinitrochlorbenzol* kondensiert. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verarbeitung des Einwirkungsprod. von *p-Phenylendiamin* auf *Spritindulin*. Der Farbstoff, der das Natriumsalz einer Sulfosäure darstellt, ist in W. ll. u. färbt ein reines, lebhaftes, licht- und waschechtes Grün. Die Lsg. wird durch Mineralsäuren gefällt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff unl.; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe. Durch Wasserzusatz tritt Fällung ohne Farbumschlag ein.

Kl. 22e. Nr. 246580 vom 5/2. 1911. [4/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; frühere Zusatzpatente: 239336, 239337, 239338, 239339, 241140, 241141, 241802, 242532, 244738; C. 1912. I. 1061.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von fein verteilten Farbstoffen der Indigoreihe*. Anstatt *Indigoleukoverbb.* bei Ggw. von *Formaldehyd* mit Luft zu behandeln (vgl. Pat. 242532; C. 1912. I. 454), wird die fertig gebildete *Indigweißformaldehydverb.* bei Ggw. von Alkali mit Luft behandelt.