

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

83. JAHRGANG (5. FOLGE. 16. JAHRGANG) 1912. II.

2476/11 CH
BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI
SLASKIEJ
VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER
SEITE 1173—2158.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
1912.

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band II.

Nr. 14.

2. Oktober.

Apparate.

Anton Landsiedl, *Bewährte neuere Laboratoriumsapparate. Wasserdichtigkeitsprüfer nach Alscher.* Der App. dient zur Prüfung von wasserdichten Geweben. Er besteht aus einem Trichter, in den der zu untersuchende Stoff eingespannt wird. Das Rohr des Trichters steht mit einem höher angebrachten Wasserreservoir in Verbindung, so daß durch Heben und Senken des Trichters der Wasserdruck verändert werden kann. Im Moment des Wasserdurchtrittes durch den Stoff wird der Druck an einer Skala abgelesen. — *Arbeitstisch mit Einrichtung zur quantitativen Bestimmung der Metalle durch Elektrolyse.* Der Arbeitstisch kann bei Verwendung von nur einem Voltmeter und einem Ampèremeter für beliebig viele Arbeitsplätze eingerichtet werden. Durch eine Einrichtung können Stromstärke und Spannung gemessen werden, ohne daß der Strom in der Zelle unterbrochen werden muß. — *Autolysator.* Man bringt die zu lösende Substanz in den oberen Teil einer in einem Glaszylinder stehenden Trichterröhre und füllt den Zylinder mit dem Lösungsmittel. Die entstehende Lsg. sinkt zu Boden, während gleichzeitig durch seitliche Öffnungen in der Trichterröhre frisches Lösungsmittel zur Substanz tritt. — *Delphintrinkwasserfilter.* Das zu filtrierende W. passiert entweder unter normalem Druck oder unter dem Druck einer Pumpe eine patentierte Steinmasse. Die Filter arbeiten vollkommen bakterienfrei und ungemein rasch. — Die App. sind durch die Firma W. J. ROHRBECKS Nachflg. in Wien zu beziehen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 152—54. 1/6. 163—69. 15/6. 197—98. 15/7.) JUNG.

G. Linck, *Indikatoren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten.* Vf. hat aus Gläsern der Firma SCHOTT & GENOSSEN eine sehr handliche Skala von 24 Glaswürfelchen mit je rund 6 mm Kantenlänge zusammengestellt, welche die DD. zwischen 2,24 und 3,55 umfassen bei einem durchschnittlichen Abstand zweier Skalenteile von 0,057. Die ganze Skala, für deren Gebrauch Vf. noch Winke gibt, ist bei Dr. F. KRANTZ, Bonn, für 20 Mark erhältlich. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 508—9. 15/8. Jena.) ETZOLD.

Edmund Knecht und John Percy Batey, *Eine Modifikation des Beckmannschen Apparats.* Im Gegensatz zu BECKMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 506; C. 1908. II. 1909) wurde festgestellt, daß das innere elektrische Heizen auch bei der Best. der Siedepunkterhöhung wss. Lsgg. angewendet werden kann, da bei passend gewähltem Widerstand des Heizdrahtes der Einfluß der Elektrolyse vernachlässigt werden kann; z. B. wurde mit 0,47 Ohm und 6,5 Ampère oder 0,32 Ohm und 7,5 Ampère gearbeitet. Das Verf. wurde auf Elektrolyte und Nichtelektrolyte, im besonderen auf Farbstoffe angewendet. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1189—93. Juni. Manchester. Municipal School of Technology. Chem. Department.) FRANZ.

L. Dunoyer, *Apparate zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum und zur Destillation der leicht zersetzlichen Flüssigkeiten.* Der für die Dest. des Hg be-

stimmte App. ist bereits auf S. 470 beschrieben worden. — Die gleiche Anordnung (vgl. Fig. 46) kann auch zur Dest. aller Fl. im Vakuum, vor allem der durch Hitze leicht zersetzlichen, benutzt werden. Man bringt die zu destillierende Flüssigkeit in den Trichter *E*, verbindet darauf die Hähne *a* und *b* mit der Pumpe und evakuiert, wobei die Hähne *c* und *d* geschlossen bleiben. Bevor die Grenze des Vakuums erreicht ist, läßt man die Fl. aus *E* in *M* eintreten, schließt den Hahn *a* und evakuiert durch *b* weiter. Man reguliert das Vakuum so, daß die Fl. in die Kugel *A* steigt, wie es die Fig. angibt; diese Kugel ist von dem Heizdraht umgeben, welcher seinerseits wieder von einem Wärmeschutzmittel bedeckt wird, so daß die Kugel nicht mehr sichtbar ist. Man stellt daher die Höhe der Fl. auf die Marke *A'* ein. Wenn erhitzt wird, destilliert die Fl. aus *A* ab, kondensiert sich in der Röhre *B*, die von einem geeigneten Kühler umgeben ist, und sammelt sich in *P* an. Die Temp. wird durch das Thermometer *T* abgelesen. Will man dem Kolben *P* eine gewisse Menge Fl. entnehmen, so läßt man bei abgestelltem Strom durch *c* Luft eintreten und öffnet *d*.

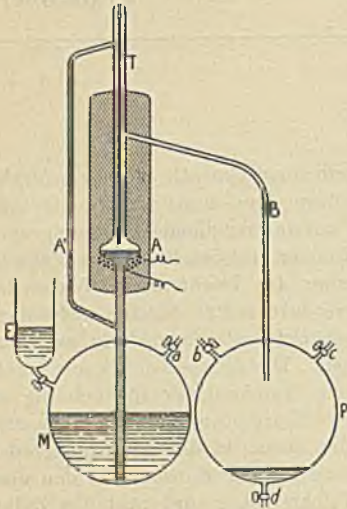


Fig. 46.

notwendige Teil der Fl. wird erhitzt, der übrige Teil bleibt kalt. — Je leichter sich die Fl. bei der Dest. zers., um so kleiner wird man die Kugel *A* machen. Man kann diese Kugel sogar ganz weglassen und die Röhre gerade lassen, wobei freilich die Destillationsgeschwindigkeit vermindert wird. (Ann. Chim. et Phys. [8] 26. 419—32. Juli.)

DÜSTERBEHN.

J. Elster und H. Geitel, *Ein lichtelektrisches Photometer für sichtbares Licht*. Vf. haben bereits vor längerer Zeit Alkalimetall in einem verdünnten Gase für ein lichtelektrisches Photometer ein sichtbares Licht empfohlen und beschreiben jetzt eine Type eines derartigen App., die auf seitherige Verbesserungen der Alkalimetallzellen selbst wie auf neuere Erfahrungen an den elektrischen Meßinstrumenten Rücksicht nimmt. Es ist in erster Linie für die Messung des sichtbaren Bereichs des Sonnen- und Tageslichts bestimmt, kann aber unter Anwendung empfindlicher Strommesser noch bis zu Lichtstärken von einigen Tausendstel Hefnerkerzen herunter benutzt werden. Die Mattscheibe ist aus Uviolglas gefertigt und bezweckt, daß die Zelle nur von diffussem Licht getroffen wird; man vermeidet so, indem man das erregende Licht gleichmäßig zerstreut, einen Fehler, der bei ungleichmäßiger Lichtverteilung in der Zelle durch den bei schräger Inzidenz auftretenden selektiven Effekt bewirkt werden könnte. Unmittelbar vor der Metallscheibe lassen sich kreisförmige Glasplatten als Lichtfilter einfügen. Eine Blende am Jenenser Blauviolettglas läßt im wesentlichen nur die photographisch wirksamen Strahlen Blauviolett und Ultraviolett bis $240\ \mu\mu$ passieren. Um nun das Blau zu photometrieren, fügt man noch ein Flintglasfilter ein. An dem App. ist eine Vorrichtung zur Best. der Sonnenhöhe angebracht. Als Stromquelle empfehlen Vf. für das Laboratorium eine kleine Batterie ZEHNDERScher Akkumulatoren, für Messungen im Gelände eine Trockenbatterie. Übersteigt die angelegte Spannung 40 Volt, so ist ein Vorschalt-

widerstand erforderlich, um eine leuchtende Entladung zu verhindern. Zu geringe Potentiale sind, selbst wenn sie einen ausreichenden photoelektrischen Strom liefern, zu vermeiden, weil die zu weichen Elektronenstrahlen zum Teil schon durch das Magnetfeld der Erde abgelenkt werden. Als Meßapp. für die Stromstärke dient im Laboratorium ein Drehspulgalvanometer mit Spiegelablesung, im Gelände eine spezielle Galvanometertypen der Gesellschaft Nadi in Wilmersdorf, ein kleines, gut geeichtes Galvanometer in Dosenform, bei welchem die Drehspule zwischen Spitzen gelagert ist. Bei Beleuchtungsstärken, die wesentlich unter einer Meterkerze liegen, muß das Galvanometer durch ein stromanzeigendes Elektrometer ersetzt werden; Vf. empfehlen hierzu das von ihnen angegebene Elektrometer mit frei schwebendem, metallisierten Spinnwebfaden; als Nebenschluß dient ein Xylolwiderstand nach N. CAMPBELL. So lassen sich Ströme von $5 \cdot 10^{-13}$ Amp. mit voller Schärfe messen. Sinken die Beleuchtungsstärken unter $\frac{1}{1000}$ Meterkerzen hinab, so werden die Photostrome von der Ordnung 10^{-14} bis 10^{-15} Amp. Die Ermittlung solcher Stromstärken ist dadurch möglich, daß man mittels einer Stoppuhr die Anzahl der Sekunden bestimmt, die erforderlich ist, um das Elektrometer von bekannter Kapazität auf eine gewisse Anzahl Volt aufzuladen. Dabei macht sich ein Dunkeleffekt bemerkbar, dessen Größe in Abzug zu bringen ist. (Physikal. Ztschr. 13. 739—44. 15/8. [Juli.] Wolfenbüttel.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Cohen, *Neues über die Forcierkrankheit*. Nach früheren Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter kann man viele Metalle durch mechanische Behandlung in einen metastabilen Zustand versetzen, der sich durch Impfen oder andere Behandlung in den stabilen überführen läßt. Diese sogenannte Forcierkrankheit scheint ein sehr verbreiteter Zustand zu sein. Da der Übergang in den stabilen Zustand mit einer für die Verwendung der Metalle häufig sehr nachteiligen Veränderung der physikalischen Eigenschaften verbunden ist, so ist das Studium der Überganges von größter Wichtigkeit. Der Vortragende demonstrierte einige Metallgegenstände, die durch Übergang in den stabilen Zustand brüchig geworden sind und richtet an alle Fachgenossen die Bitte, ihm über gelegentliche Beobachtungen derartiger Zustandsänderungen Mitteilung zu machen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 616—17. 15/7. [18/5.*] Vortrag. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Heidelberg-Utrecht.) SACKUR.

Walther Sorkan, *Über den Einfluß von Temperatur, spezifischem Gewicht und chemischer Natur von Flüssigkeiten auf die Turbulenzreibung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 582; C. 1911. II. 822.) Genaue Verss. zunächst an Äthylacetat ergaben bei wachsendem Drucke drei verschiedene Gebiete turbulenter Strömung, die durch plötzliche Sprünge der Ausflußzeit bei einem bestimmten Druck voneinander getrennt werden. Die Lage dieser Druckpunkte hängt von der Temp. ab. Bei höheren Temp. verliert das Mittelgebiet allmählich seine Stabilität, so daß es schon bei 40° unmöglich ist anzugeben, wo das obere (den höchsten Drucken entsprechende) Gebiet aufhört, und wo das mittlere beginnt. Vergleicht man die graphischen Darst. der Turbulenzreibung von Äthylacetat mit denen für Aceton, so sieht man, daß ersteres zunächst bei niedriger Temp. ähnliche Kurven wie Aceton liefert, bei steigender Temp. sich aber in seinem Verhalten dem Amylen nähert. Ist p der Druck, t die Durchflußzeit, ϑ die Temp., so gilt bei Äthylacetat für die Turbulenz (I.) bei niedrigstem Druck die Beziehung:

$$p^{0,0580} \cdot t = 42,04 \cdot e^{-0,003917 \vartheta},$$

für Turbulenz II.: $p^{0,4288} \cdot t = 35,5$, Turbulenz III.: $p^{0,4627} \cdot t = 33,3$. Die Turbulenz I. ist im Gegensatz zu der II. und III. von der Temp. unabhängig. Hingegen lassen sich die Übergangspunkte von I. zu II. einfach als Funktion der Temp. in der Form darstellen: $\sqrt{p} \cdot \vartheta = 39,16$. Ähnliche Formeln mit anderen Konstanten wurden für *Chloroform*, *Aceton* u. *Amylen* abgeleitet. Für die Turbulenz I. lassen sich zwei der Konstanten durch universelle, von der Substanz unabhängige Mittel-

werte ausdrücken, so daß man erhält: $p^{0,6588} \cdot t e^{\frac{\vartheta}{273}} = C$, wobei ϑ die absol. Temp., und nur noch C eine Materialkonstante bleibt. Das Gesetz ist universeller als das von POISEUILLE. C kann angenähert durch die D . ausgedrückt werden, indem man setzt $C = 41,1 \sqrt{D}$. Für die Diskontinuitätspunkte gibt Vf. die allgemeine Formel $\vartheta \sqrt{p} = 41,1$. Auch für Turbulenz III. gilt wenigstens annähernd eine allgemeine Beziehung: $t \sqrt{p} = C \sqrt{D}$ mit $C = 36,1$. Dies Gesetz entspricht genau dem Fall des Ausströmens aus einer engen Öffnung ohne bemerkliche Reibung; hiernach schießt bei hohen Drucken (große Geschwindigkeiten) ein Flüssigkeitsfaden, der den größten Teil des Röhrenquerschnitts ausfüllt, wie ein fester Stab ohne Reibung hindurch, die Fl. an der Wand steht völlig still. Zwischen der stillstehenden und bewegten Fl. bildet sich eine glatte, zylindrische Gleitfläche (Diskontinuitätsfläche) aus. Bei kleinen Geschwindigkeiten wird dagegen die Diskontinuität in turbulente Wirbel aufgelöst (Gebiet I.). Die Turbulenz hört bei einer ganz bestimmten Geschwindigkeit, die durch die Unstetigkeit der Kurven Druck- Ausflußzeit scharf charakterisiert ist, plötzlich fast vollständig auf, u. es entsteht nun die beschriebene glatte Bewegung des Flüssigkeitsfadens. Zuerst treten allerdings noch vereinzelte Turbulenzwirkgg. hinzu, die zur Folge haben, daß die Geschwindigkeit etwas unter dem theoretischen Wert bleibt (Gebiet II.). Bei wachsender Geschwindigkeit verlieren sich auch diese Störungen mehr und mehr, und der Flüssigkeitsfaden fliegt nunmehr fast ohne Reibung durch die Capillare. (Physikal. Ztschr. 13. 805—20. 1/9. [12/6.] Chemische Abteilung am Instituto Nacional del Profesorado Buenos Aires.) BYK.

F. Calzolari, *Löslichkeit und Elektroaffinität*. Nach der Theorie von ABEGG und BODLÄNDER (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 453; C. 99. II. 84) soll bei *Salzen der Alkalien* mit Anionen von starker Elektroaffinität die Löslichkeit anomaler Weise mit zunehmendem At.-Gew. abnehmen. Doch fehlt in der von ABEGG hierzu angegebenen Tabelle die Löslichkeit der Chlorate und Perchlorate von Cs. Vf. bestimmt daher von neuem die Löslichkeit der Chlorate u. Perchlorate von K, Rb, Cs bei verschiedenen Tempp. zwischen 0 und 100°. Dabei ergibt sich, daß das Chlorat und Perchlorat des Cs nicht in die Tabelle von ABEGG hineinpassen. Bei 20° stehen die Rb-Salze nicht, wie es doch sein müßte, zwischen den K- und Cs-Salzen. Bei 49° schneidet die Löslichkeitskurve des $KClO_3$ die des $CsClO_3$ u. bei 84—85° die des $RbClO_3$, so daß zwischen 0 und 49° die Löslichkeit in der Reihenfolge wächst Rb, Cs, K; zwischen 49 und 84° Rb, K, Cs; über 85° K, Rb, Cs. Die Perchlorate verhalten sich analog. (Gazz. chim. ital. 42. II. 85—92. 7/8. Ferrara. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Anton Mayer, *Zur Frage der Bestimmung des elektrischen Elementarquantums an Metallsuspensionen*. Vf. sucht die möglichen Fehlerquellen EHRENHAFTS bei dessen Best. des Elementarquantums aufzufinden. Vf. folgert aus der Art der Abweichung der von ihm nach EHRENHAFTS Methode gefundenen Werte vom Mittelwert, daß man es bei den Messungen EHRENHAFTS mit einer Fehlerquelle zu tun hat, die bei einem Teilchen konstant ist, aber von Teilchen zu Teilchen wechselt.

Sie dürfte in einer schwammartigen Struktur der Suspensionsteilchen zu suchen sein, die eine Anwendung der STOKESSchen Formel unzulässig macht. (Physikal. Ztschr. 13. 754—55. 15/8. [8/6.] Graz. Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

G. v. Hevesy, *Radioaktive Methoden in der Elektrochemie*. Die Zus. eines Gemisches von RaB-RaC, das sich auf einem in die Lsg. eingetauchten Metalle niederschlägt, hängt nur von der Potentialdifferenz zwischen dem letzteren und der Lsg., das heißt also auch von der Ionenkonzentration des Metalles in der Lsg. ab. So erhält man aus einer cyankalischen Lsg. auf Ag, sowie aus einer CdSO₄-Lsg. auf Cd Gemische gleicher Zus., wenn man nur den KCN-, bzw. AgCN-Gehalt der Lsg. so wählt, daß der Potentialsprung in beiden Fällen derselbe ist. Um die Zus. des ausgeschiedenen Radiogemisches als Funktion des Potentialsprunges Metall/Elektrolyt zu ermitteln, schlug Vf. folgenden Weg ein. In eine CuSO₄-Lsg., die etwa RaB u. RaC in radioaktivem Gleichgewicht enthielt, tauchte er eine Cu-Platte für 4 Min. ein u. maß dann die zeitliche Änderung der α -Aktivität der Platte, welche unmittelbar die Zus. des B-C-Gemisches ergibt. Der relative Wert des Potentialsprunges Cu/CuSO₄ (bezogen auf die Kalomelektrode) ist bekannt, ebenso die entsprechenden in anderen Fällen wie Ag/KCN. Diese Potentialsprünge werden durch die Ausscheidung von etwa 10^{-18} g RaC, wie es bei den Verss. erfolgte, nicht beeinflußt. Die ausgeschiedenen Radioelemente spielen nur die Rolle eines Indicators dieser Potentialunterschiede. Durch Anwendung verschiedener Metalle, bzw. Ionenkonzentrationen konnte Vf. eine große Anzahl Werte der gewünschten Funktion ermitteln, die er in Kurvenform für die Gemische RaB + RaC, Act B + Act C, ThB + ThC darstellt. Alle drei sind durch einen Inflexionspunkt gekennzeichnet, der sich entweder elektrochemisch oder durch eine spezifische Eigenschaft der Radioelemente elektrostatisch deuten läßt. Als Methode zur Ermittlung von unbekanntem Potentialdifferenzen zeichnet sich die angegebene durch die erforderliche, sehr geringe Indicationszeit aus. Man kann so die Potentialsprünge verfolgen, die beim Eintauchen eines Metalles in reines W. bis zur Vollendung der Selbstdefinition des Potentials eintreten. Dabei zeigen sich 0,2 Sek. nach dem Eintauchen entsprechend der Theorie von NERNST Ag u. Cu noch unedler als Mg. (Physikal. Ztschr. 13. 715—19. 1/8. [3/6.] Manchester. Physikal. Inst. d. Viktoria-Univ.) BYK.

A. Occhialini, *Die Existenzbedingungen des Lichtbogens zwischen Kohlen*. Vf. benutzt ein System von drei Kohlen, um den Bogen zwischen getrennten Elektroden zu zünden. Zwischen zwei vertikal gestellten Kohlen wird ein Gleichstrombogen hergestellt, dessen Aufgabe darin besteht, die eine von ihnen (die Kathode des zu untersuchenden Bogens) auf hoher Temp. zu erhalten. Die dritte horizontale Kohle, die Anode, braucht nur unter Spannung gegen die Kathode gesetzt zu werden, damit sofort, das heißt auch bei kalter Anode, ein Bogen zwischen beiden überspringt. Von beiden Elektroden wird ein Bild auf einem drehbaren, mit AgBr-Papier überzogenen Zylinder entworfen; man erhält so kinematographische Aufnahmen des Bogens in seinen verschiedenen Stadien, wenn man zur Trennung der einzelnen Bilder eine durchlochte, drehbare, in den Strahlengang eingeschaltete Zn-Scheibe benutzt. Die kinematographische Aufnahme zeigt, daß bei Zündung ohne Kapazität anfänglich ein explosionsartiger, der Funkenentladung ähnlicher Vorgang eintritt. Später erscheint die Dauerform des Bogens mit breiter Anodenbasis. Bei Zuschaltung einer großen Kapazität erfolgt die Zündung mit einem Knall. Läßt man die Anode kreisen, so daß sie dauernd k. bleibt, so wird nur das Anfangsstadium erhalten. Doch ist hierzu ein Hilfsbogen erforderlich. Da letzterer bei der Dauerform des Bogens entbehrt werden kann, so nennt Vf. diese die selbständige Phase des Bogens. Damit die selbständige Phase

zwischen Kohlen einsetzen und bestehen kann, muß außer der Kathode auch die Anode glühend sein. Die hohe Temp. der Kathode, die man bisher für die einzige Bedingung der Existenz des Bogens gehalten hat, bringt unmittelbar nur die Explosionsphase zustande, nicht die selbständige Phase. Diese letztere kann fehlen, wenn die Bedingungen des Systems derartig sind, daß sie der ersten Phase nicht gestatten, die Bedingungen herzustellen, unter denen die zweite bestehen kann. Dies gilt indes nur für Kohlenbogen, nicht für solche mit flüchtiger Anode. Bei Zündung mit heißer Anode fehlt entsprechend der Auffassung des Vf. die Explosionsphase vollständig, so daß auch sogleich das Bandenspektrum der selbständigen Phase erscheint. (Physikal. Ztschr. 13. 705—8. 1/8. [11/6.] Pisa. Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

P. Senepa, *Über die thermomagnetischen Kräfte der Metalle*. Indem Vf. statt wie CORBINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 569; C. 1911. II. 339) den gesamten Wärmefuß, die Temperaturdifferenz zwischen dem kleinen, zentralen Kreis der Bi-Scheibe (T_0) und der Peripherie der Scheibe (T_λ) in Betracht zieht, erhält er für das Drehungsmoment im magnetischen Felde H die Formel:

$$M = m(T_0 - T_\lambda) H^2.$$

Um die Konstanz des Koeffizienten m nachzuweisen, bestimmt Vf. für verschieden starke Erwärmungen derselben Scheibe die Größe $T_0 - T_\lambda$ mit Hilfe eines Thermoelementes, sowie die zugehörige Ablenkung im magnetischen Felde. Nach Ausschaltung des Magnetfeldes wird die Temperaturdifferenz noch einmal bestimmt, um gewisse thermoelektrische Nebeneffekte zu eliminieren. Zur absol. Best. des Drehungsmomentes dienten Schwingungsbeobachtungen mit einer Kugel von bekanntem Trägheitsmoment. Der Wert von m zeigt sich gut konstant und ergibt sich im Mittel zu $140 \cdot 10^{-9}$ Dyn \times cm für eine Bi-Scheibe von 4,57 cm Durchmesser und 0,2 cm Dicke, die im Zentrum auf einem Kreise von 0,53 cm Durchmesser geschwärzt war. Außer Bi wurden untersucht: Sb, $\frac{1}{3}$ Bi + $\frac{2}{3}$ Pb, Bi + Pb. Zur gleichmäßigen Erwärmung für die Vergleiche diente durch Linsen konz. Sonnenlicht. Die Effekte waren relativ zum Wismut (= 1) in der genannten Reihenfolge: 0,054, 0,057, 0,045. Doch werden hierbei nicht die Koeffizienten m , sondern die der etwas abweichenden Theorie von CORBINO miteinander verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 53—58. 14/7. Rom. Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

Tcheslas Bialobjeski, *Über die Theorie der Dielektrika*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die zur Erklärung der Anomalien im Verhalten der *Dielektrika* aufgestellten Theorien. Er kommt zu der Anschauung, daß einem Dielektrikum eine Lamellen- oder Kornstruktur zukommen muß, und daß sich in seinem Innern Zwischenräume befinden, denen mehr oder weniger die Eigenschaft der Leitfähigkeit abgeht. (Le Radium 9. 250—59. Juli. [13/7.] Kiew. Univ. Lab. f. Phys.) BUGGE.

Luigi Rolla, *Über die Dampfspannung der hydratisierten Mischkristalle*. Die Theorie der binären Gemische lehrt, daß, wenn bei konstanter Temp. die Dampfspannung sich linear mit der Konzentration ändert, die Gleichgewichtskurve im Diagramm: Konzentration-Spannung sich auf eine Gerade parallel zur Abszissenachse reduziert. Zur Prüfung dieser Beziehung kann das Salzpaar: $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ benutzt werden, dessen Einzelsalze miteinander isomorphe Gemische geben können, und für die eine Grenztemp. existiert, zu deren beiden Seiten die Differenz ihrer Dampfspannungen verschiedenes Vorzeichen besitzt. Die Kenntnis

der Wärmetönung des Hydratationsprozesses im Verein mit der Dampfdruckkurve des W. gestattet, die erwähnte Temp. thermodynamisch zu berechnen. Vf. findet hierfür $303,1^{\circ}$ absol., während die Best. mit Hilfe des Differentialtensimeters $284,49^{\circ}$ absol. ergab. Der Mangel an Übereinstimmung wird auf die ungenaue Kenntnis der Dampfdruckkurve des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ geschoben, dessen Umwandlungspunkt sehr niedrig liegt. Weit besser ist die Übereinstimmung im Falle des Salzpaars $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wo der berechnete Wert $318,80^{\circ}$, der gefundene $317,10^{\circ}$ beträgt. Der Vers. zeigt, daß für die monoklinen Salze, die als feste Lsgg. von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ betrachtet werden können, bei einer ausgezeichneten Temp. die Kurve der Dissoziationsspannung eine zur Abszissenachse parallele Gerade ist, und daß sich daher der Mischkrystall wie eine bloße Mischung der beiden Sulfate verhält. Eine Versuchsreihe gibt für verschiedene Mengenverhältnisse $\text{FeSO}_4 : \text{ZnSO}_4$ die Tempp., bei welchen die Dampfspannung des Mischkrystals und der beiden komponierenden Salze die gleiche ist. Sonach ist die Dissoziation der monoklinen Mischkrystalle $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 (1 + x) 7\text{H}_2\text{O}$ normal; d. h. ein jedes der Salze im Mischkrystall dehydratisiert sich, als wenn es für sich allein vorhanden wäre. Die feste Phase, die sich zugleich mit dem Wasserdampf bildet, ist eine feste Lsg. der Zus.: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 (1 + x) 6\text{H}_2\text{O}$, wobei x den gleichen Wert besitzt wie im höher hydrierten Salz. Der Übergang von monoklinen zu rhombischen Salzen ändert die Dampfspannungen. (NERNST-Festschrift 383—90. 24/3.; Gazz. chim. ital. 42. II. 67—77. 7/8. [2/6.] Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

F. Richarz, *Zur Theorie und Demonstration des Kirchhoffschen Gesetzes.* HELMHOLTZ hat einen Beweis für thermaktive Einzelstrahlung gegeben, den Vf. jetzt in zwei Punkten berichtigt. Die selektive Emission und Absorption bedingt, daß nicht jeder Körper mit Rotglut zu glühen beginnt. Dies läßt sich am leichtesten dadurch demonstrieren, daß ein zur Weißglut erhitztes Goldstückchen auf einem Asbestteller als Grundlage mit Grünglut bei abnehmender Temp. erlischt. Auch Cu eignet sich zur Demonstration, aber nur bei Luftabschluß. Die über den thermodynamischen Beweis hinausgehende Gültigkeit des KIRCHHOFFSchen Gesetzes in manchen Fällen allaktiner Strahlung rechtfertigt sich durch die Resonanzvorstellung. Vf. beschreibt einen Demonstrationsvers. für Absorption von Schwingungsenergie durch Resonanz in rein mechanischen Systemen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 254—60. August. [April.] Marburg i. H. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die in der photochemischen Synthese der quaternären Verbindungen, bei der Polymerisation verschiedener Gase und in der Photolyse des Acetons wirksamen Strahlen.* (Vgl. S. 476. 574.) Die Synthese des Formamids aus CO und NH_3 unter der Einw. der Hg-Lampe (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1690; C. 1910. II. 558) tritt, wenn auch langsamer, bereits im mittleren Ultraviolett ($0,2$ — $0,3 \mu$ Wellenlänge) ein, bleibt dagegen im Sonnenlicht aus. Andererseits erfolgt eine Zersetzung des Formamids bereits, wenn auch langsam, im Sonnenlicht; der Zerfall des Mol. in CO und NH_3 kompliziert sich indessen unter Wasseraustritt, wobei sich azulminartige Verbb. bilden, so daß das Gas schließlich aus einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ CO und $\frac{1}{3}$ CO_2 besteht. — Cyan polymerisiert sich bereits im Sonnenlicht, wenn auch in geringerem Maße, als unter der Einwirkung der Hg-Lampe, dagegen tritt eine Polymerisation des Acetylens erst im mittleren Ultraviolett ein. — Die Photolyse des reinen Acetons in CO und Äthan geht im Sonnenlicht nicht vor sich, dagegen wird eine wss. Lsg. von Aceton im Ultraviolett des Sonnenlichtes unter B. von Methan und Essigsäure

zers., eine Rk., die unter der Einw. der Hg-Lampe von der B. von CO u. Äthan begleitet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 207—10. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

de Broglie und L. Brizard, *Über die Abwesenheit durchdringender Strahlungen im Verlauf von chemischen Reaktionen.* Die Vf. konnten nachweisen, daß bei der Explosion eines Gemisches von Sauerstoff und Wasserstoff keinerlei durchdringende ionisierende Strahlungen auftreten. Es scheint also in dieser Hinsicht, wie auch von CARTER (vgl. Philos. Magazine [6] 22. 805; C. 1912. I. 197) gefunden wurde, ein tiefgehender Unterschied zwischen den Atomphänomenen der Radioaktivität u. den Molekülphänomenen der Chemie zu bestehen. (Le Radium 9. 249. Juli. [5/7.])
BUGGE.

W. Wilson, *Über die von materiellen Schichten verschiedener Dicke reflektierten β -Teilchen.* Die reflektierte Strahlung, die man beim Auftreffen von β -Teilchen aus Uran X auf einen Schirm (Al, Cu oder Pb) erhält, läßt sich in zwei Teile zerlegen; der Absorptionskoeffizient des einen Teiles ist sehr groß, der des anderen ist von der Größenordnung des Koeffizienten der Primärstrahlung. Der Absorptionskoeffizient des durchdringenden Teiles des reflektierten Strahles nimmt mit zunehmender Dicke des Reflektors ab. Für die größten Dicken wurden für die Absorptionskoeffizienten folgende Werte gefunden: 33,7 [Al], 26,6 [Cu], 20,2 cm^{-1} [Pb]. Der Koeffizient des leicht absorbierbaren Teiles der von Al reflektierten Strahlung beträgt ca. 235 cm^{-1} ; für Cu und Pb sind die Absorptionskoeffizienten von derselben Größenordnung. Für den Zusammenhang zwischen dem Betrag der reflektierten Strahlung und der Dicke des Reflektors wurde ein Ausdruck abgeleitet, der mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. (Proc. Royal. Soc. London. Serie A. 87. 100—S. 13/8. [9/5.*] Gießen. Univ. Phys. Lab.)
BUGGE.

Chester A. Butman, *Der photoelektrische Effekt an phosphorescierenden Substanzen.* Untersucht wurden Sidot-Blonde und CaS mit geeigneten Zusätzen (CaBiNa nach LENARD) und S. Der photoelektrische Effekt sinkt anfangs schnell bis auf einen solchen, der sich dann stundenlang hält und deshalb zu Vergleichszwecken sich eignet. Im Dunkeln tritt Erholung ein. Die Ermüdung tritt leichter bei starker positiver Aufladung auf. Die Resultate werden dadurch erklärt, daß die freien Elektronen in dem schlecht leitenden Material getrennt werden. Bei CaBiNa tritt kein photoelektrischer Effekt mit Licht, dessen Wellenlänge >4100 Angström ist, ein. S ist photoelektrisch empfindlich gegen Licht von einer Wellenlänge >3200 Angström. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 133—39. August. [24/5.] Sloane Physical Lab. YALE University, New Haven, Conn.)
BYK.

W. Voigt, *Über elektrische und magnetische Doppelbrechung. I.* (Vgl. VOIGT und HANSEN, Physikal. Ztschr. 13. 217; C. 1912. I. 1424.) Während Vf. die Theorie der beiden genannten Effekte auf den inversen Zeemaneffekt gegründet hatte, hat LANGEVIN eine Theorie ausgearbeitet, die dieselben durch eine Orientierung der von Natur äolotropen und in isotropen Körpern ursprünglich unregelmäßig gerichteten Moleküle im elektrischen und magnetischen Felde erklärt. VOIGT ist nunmehr der Meinung, daß beide Ursachen zusammenwirken, und daß bald die eine, bald die andere in stärkerem Maße vorwiegt. Vf. dehnt zunächst die Rechnungen von LANGEVIN auf zweiachsige Moleküle vom Habitus eines dreiachsigen Ellipsoids aus und erörtert dabei besonders die Absorptionsverhältnisse. Beide Theorien geben verschiedene Resultate bezüglich des Verhaltens der elektrischen Doppelbrechung zu beiden Seiten eines Absorptionsstreifens; doch hat man diese bisher nicht in hinreichender Nähe des Streifens beobachten können. Eine Formel für die elektrische Doppelbrechung im durchsichtigen Gebiet, die

sich nach LANGEVIN ergibt, ist durch Verss. von AECKERLEIN bestätigt worden; daß diese Bestätigung eintritt trotz der möglichen Störungen durch Elektrostriktion, erklärt Vf. durch die abnorme Größe der elektrooptischen Wrkgg. bei den untersuchten Fl. Vf. leitet als unterscheidendes Experiment für beide Hypothesen ab, daß nach der Orientierungshypothese ein absorbierender Körper im elektrischen Felde sein Absorptionsvermögen für natürliches Licht ändern muß. Auf Anregung des Vfs. hat Zeeman einen solchen Effekt bei Salmiaknebel gesucht und gefunden. In einem Zusatz zu der Arbeit von VOIGT gibt Langevin eine Ableitung der Grundformel seiner Theorie. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 577—93. 18/5. Göttingen. Chem.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

K. Körner, *Zufällige Dissymmetrien Zeemanscher Triplets.* Vf. findet beim Th und Ca dissymmetrische Triplets, wenn der Funke in einem spitzen Winkel zu den Kraftlinien überspringt, und man durch Ausschalten der Selbstinduktion und Vergrößerung der Kapazität für Erhöhung der D. des leuchtenden Dampfes sorgt. Beobachtung u. Mk. zeigt, daß sämtliche Komponenten eine einseitige Verbreiterung nach Rot erfahren haben. Eine weitere Quelle zufälliger Dissymmetrien fand sich in einem geringen Fehler der Linsenaufstellung. Diese falschen Dissymmetrien erschweren das Studium der wahren, durch Druckverschiebung hervorgerufenen. (Physikal. Ztschr. 13. 797—803. 1/8. [24/7.] Göttingen.) BYK.

Thomas Ralph Merton, *Die Veränderungen gewisser Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln.* Der Vf. hat die Absorptionsspektren von Uranochlorid in einer Anzahl organischer Lösungsmittel (z. B. Methylacetat, Formamid, Methylalkohol, Äthylalkohol) quantitativ gemessen. Der Einfluß der Lösungsmittel auf das Aussehen des Spektrums äußert sich nicht nur in einer Verschiebung der Maxima, sondern in einer vollständigen Veränderung der Form der Spektrenkurven u. in einer bemerkenswerten Änderung der Intensität der Absorption. Besonders verändert wird der Charakter der Absorption durch die Ggw. freier S., zumal wenn das Lösungsmittel Ketogruppen enthält (Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon etc.). Während die Absorptionsspektren in den ersterwähnten Lösungsmitteln aus mehr oder weniger diffusen Banden ohne scharf definierte Maxima bestehen, zeigen sie in Ketonlsgg. außerdem deutliche Absorptionslinien. Die stärksten dieser Linien sind schon in Acetonlsg. in Abwesenheit von HCl sichtbar; die Zugabe von HCl bewirkt eine Herabsetzung der allgemeinen Absorption und eine Zunahme der Linienabsorption. Derselbe Effekt wird durch l. Chloride wie KCl, NaCl, CaCl₂ herbeigeführt, wenn auch HCl in dieser Hinsicht wirksamer ist. Fügt man zu diesen Lsgg. ein anderes Lösungsmittel, so verschwinden die Linien allmählich wieder. Der Vers., einen Einfluß des Druckes auf die Absorptionsspektren von Lsgg. zu entdecken, ergab negative Resultate. Untersucht wurden wss. Lsgg. von Uranochlorid, Uranylchlorid, Uranylnitrat, Didymnitrat, Kaliumpermanganat und Kaliumchromoxalat bei Drucken bis zu 750 Atmosphären. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 87. 138—47. 13/8. [23/5.*]) BUGGE.

Charles L. Lindemann, *Über die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. II.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 1197; C. 1912. I. 470.) Die Beziehung von GRÜNEISEN zwischen α , dem Ausdehnungskoeffizienten, und C_p , der spezifischen Wärme: $\frac{\alpha}{C_p} = \text{konst.}$ läßt sich theoretisch nur für Substanzen begründen, bei denen sich der Verlauf der spezifischen Wärmen durch eine einzige Frequenz darstellen läßt. Dies ist im allgemeinen bei Verbb., die hier, im Gegensatz zu den metallischen Elementen, untersucht werden, nicht der Fall. Die

Messung der Wärmeausdehnung ist gegen früher verfeinert. Bei NaCl ist der Quotient aus spezifischer Wärme und Ausdehnungskoeffizient einigermaßen konstant, was dafür spricht, daß die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten hier wie bei den Metallen durch dieselbe Funktion dargestellt werden kann wie die spezifische Wärme. Bei *Quarz*, dem Beispiel eines nicht regulär kristallisierenden Körpers, nimmt der Ausdehnungskoeffizient lange nicht so stark mit der Temp. ab wie die mittleren Atomwärmen. Die Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur Achse scheinen nahezu nach dem gleichen Gesetz abzunehmen. Als bekanntester Vertreter der Gruppe der unterkühlten Fl. wurde der Ausdehnungskoeffizient eines *Glasstabes* bei verschiedenen Temperaturintervallen bestimmt. Hier hat man es sicher mit einer Reihe von ganz ausgedehnten Schwingungsbanden zu tun, und läßt sich deswegen eine Proportionalität zwischen α und C_p gar nicht erwarten. In der Tat nimmt auch bei sinkender Temp. der Ausdehnungskoeffizient weniger ab als die spezifische Wärme. Als chemisch einfachste unterkühlte Fl. diente *Borsäureanhydrid* als Material. Vermutet wurde eine Darstellbarkeit der spezifischen Wärme mit Hilfe von nicht allzu viel Eigenschwingungen. Doch zeigt sich eine auffallend geringe Abnahme von α , die freilich mangels Daten mit C_p nicht verglichen werden konnte. Vf. schließt aus den Verss., daß α in der Nähe des absoluten Nullpunktes verschwindet, und daß es allgemein langsamer abnimmt als die spezifische Wärme, was er so ausspricht, daß die langsamen Frequenzen den größten Einfluß auf den Ausdehnungskoeffizienten haben. (Physikal. Ztschr. 13. 737—39. 15/8. [4/7.] Berlin. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Daniel Tyrer, *Latente Verdampfungswärmen gemischter Flüssigkeiten*. Teil III. *Gemische assoziierter und unassoziierter Flüssigkeiten*. *Neue Kriterien für den Nachweis von Solvaten in Flüssigkeitsgemischen*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 101. 81; C. 1912. I. 975.) Die weitere Unters. erstreckt sich auf die Gemische: *Bzl.-A.*, *Chlf.-Methylalkohol*, *Chlf.-Aceton* und *CCl₄-A.*, deren zweite Komponente assoziiert ist. In allen vier Fällen wurden Gemische mit konstantem Kp. erhalten, der für *Chlf.-Aceton* ein Maximum ist, woraus ohne weiteres die Existenz eines Solvats (DOLEZALEK, Ztschr. f. physik. Ch. 64. 727; C. 1909. I. 57) folgt; bei den drei anderen Gemischen ist dieser Kp. ein Minimum, was zunächst als Folge einer Dissoziation der assoziierten Komponente erscheint. Dennoch existieren auch in diesen drei Fällen Solvate; anderenfalls müßten nämlich die aus den *Verdampfungswärmen* bei konstanter Zus. des Gemisches u. der unassozierten Komponente unter der Voraussetzung, daß wie bei normalen Gemischen jede Komponente im Gemisch ihre Verdampfungswärme behält, berechneten Verdampfungswärmen der assoziierten Fl. entsprechend der fortschreitenden Dissoziation mit abnehmender Konzentration der assoziierten Fl. stetig abnehmen, was aber tatsächlich nicht zutrifft, da in allen Fällen wenigstens über ein gewisses Konzentrationsgebiet eine Zunahme der berechneten Verdampfungswärme bei zunehmender Verdünnung eintritt.

Äthylalkohol, Kp.₇₄₇ 78,07°, spez. Volumen 1,26565 (20,58°), latente Verdampfungswärme 200,3 cal. bei 78,12° u. 750 mm. — *Methylalkohol*, Kp.₇₅₇ 64,86°, spez. Volumen 1,26339 (20,55°), latente Verdampfungswärme 263,4 cal. bei 64,86° und 757 mm. — *Aceton*, Kp.₇₅₀ 55,97°, spez. Volumen 1,26260 (20,52°), latente Verdampfungswärme 123,88 cal. bei 55,97° u. 750 mm. — Das konstant sd. Gemisch von *Bzl.* und *A.* enthält 68,2% *Bzl.* und hat Kp. 67,76°; von *Chlf.* und *Methylalkohol* 87,4% *Chlf.*, Kp. 53,43°; von *Chlf.* und *Aceton* 78,0% *Chlf.*, Kp. 63,93°; von CCl_4 u. *A.* 84,2% CCl_4 , Kp. 63,86°. — Die Verdampfungswärmen bei konstantem Druck und konstanter Zus. der Gemische, sowie die Zuss. der Dämpfe im Gleichgewicht mit den Fl. bekannter Zuss. sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1104—13. Juni. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

H. Rebenstorff, *Versuche mit überschmolzenem Natriumacetat*. (Vgl. GREEN, Journ. of Physical Chem. 12. 655; C. 1909. I. 837.) Beschreibung der Herst. von Natriumacetatschmelzen u. übersättigten Lsgg. des Salzes, der Krystallisation des wasserfreien Salzes aus der Schmelze, des Nachweises von Krystallkeimen in der Luft mittels Schmelzetropfen auf einer reinen Glasplatte, der Haftdauer von Krystallkeimen an Gegenständen, des Erstarrens der Schmelze zwischen zwei Glasplatten (mit Abbildungen) u. der Empfindlichkeit des analytischen Nachweises von Stoffen durch Impfen von Schmelzen mit Keimen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 208—14. Juli. Dresden.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

J. Lindner, *Die elektrolytische Dissoziation der schwefligen Säure*. Die Unterss., deren Einzelheiten in Kürze nicht wiederzugeben sind, betrafen: A. Die *Leitfähigkeit der schwefligen S. und des Natriumdisulfits* bei Temp. von 0—70° (Ion HSO_3'); B. die *Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser* bei verschiedenen Drucken und bei Temp. von 0, 25 und 50°; C. das *Verteilungsverhältnis des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform* bei 0°; D. die *Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Chloroform* bei 0 und 25° unter verschiedenen Drucken; E. das *Molekulargewicht*, und F. die *Dissoziationswärme der schwefligen Säure*. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die *schweflige Säure* zeigt bei ziemlich tiefer Temp., in konz. Lsg. schon wenig über 30°, ein Leitfähigkeitsmaximum. — Aus der *Leitfähigkeit* ergeben sich starke Abweichungen vom Verdünnungsgesetze und der

Ausdruck: $\frac{\left(\frac{\mu}{\mu\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\mu}{\mu\infty}\right)^v}$ läßt sich durch Verkleinern oder Vergrößern von $\mu\infty$ auf

keinen konstanten Wert bringen. Die Zunahme der Leitfähigkeit während der Leitfähigkeitsbestst. rührt nicht von einer Oxydation, sondern von einer inneren Umwandlung der Säure her.

Das Schwefeldioxyd weicht in seinem *Verhalten gegen Wasser* auch bei 50° noch vom HENRYschen Gesetze ab. Die Abweichungen bei dieser Temp. stimmen mit der Dissoziation der Säure, wie sie sich aus der Leitfähigkeit ergibt, überein; bei tieferer Temp. kommen noch andere Einflüsse zur Geltung. Das Verdünnungsgesetz trifft auch der Löslichkeit zufolge nicht zu.

Bei der *Verteilung des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform* ergeben die Abweichungen von der Regel von BERTHELOT und JUNGFLIECH einen nahen Anschluß an das Verdünnungsgesetz. Die Gültigkeit des Gesetzes wird aber durch diesen Umstand nicht bewiesen, denn: Das Schwefeldioxyd weicht auch gegenüber Chloroform vom HENRYschen Gesetze ab, zeigt darin also nicht die normale Molekulargröße. — Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Schwefeldioxyd führt zu kleineren Werten für den Dissoziationsgrad der schwefligen Säure als die übrigen Methoden. Die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes kommt auch hier zur Geltung. — In diesen beiden Punkten zeigt die Phosphorsäure dasselbe Verhalten. Die Größe der Dissoziationswärme u. die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Temperatur stehen in dem durch die VAN'T HOFFsche Gleichung geforderten Verhältnis. Die Dissoziationswärme wurde zu 16 590 cal. bei 0° gefunden.

Bei der Unters. der in der schwefligen S. bestehenden Gleichgewichtszustände haben zwei mögliche Molekülararten, das Schwefeldioxydhydrat, $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, und

das Sulfition SO_3'' , keine Berücksichtigung gefunden. Die Frage, ob Moleküle $\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ in der Lsg. vorkommen oder nicht, läßt sich nicht entscheiden, das Vorhandensein dieser Hydratmoleküle wäre aber für die Unters. ohne Belang. — Die zweite Dissoziationsstufe SO_3'' der schwefeligen S. kommt bei den Konzentrationen der untersuchten Lsgg. nicht in Betracht. (Monatshefte f. Chemie 33. 613—72. Juni. [14/3.*] Chem. Inst. von C. POMERANZ Univ. Czernowitz.) BLOCH.

G. Calcagni, *Anhydrische Sulfate III.* (Vgl. S. 87.) Es wurden die Systeme $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{SrSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ thermisch untersucht. Im ersteren bildet sich eine Verb. vom Typus des Vanthoffits, $\text{SrSO}_4\text{-}3\text{Na}_2\text{SO}_4$, die sich als ein Maximum auf der Schmelzkurve im Gebiet der Mischkrystalle zeigt. Im zweiten bildet sich die Verb. $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ vom Typus des Glauberits, und zwar als Prod. einer Rk. im festen Zustand, der eine beträchtliche Wärmentw. entspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 71—77. 17/7. [16/6.] Rom. Laboratorio chimico della Sanità pubblica.) BYK.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate IV.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die hier untersuchten Paare $\text{SrSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$, sowie $\text{BaSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ bilden keine Verb. Im ersteren Falle zeigt jede Abkühlungskurve die Haltepunkte entsprechend der primären Krystallisation, dem Eutektikum und einem Umwandlungspunkt, der ziemlich unabhängig vom Mischungsverhältnis ist. Ganz ähnlich verhält sich das zweite System, dessen Eutektikum 82% $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 18\%$ BaSO_4 entspricht, entsprechend einem F. von 160°. Zum Schluß geben Vf. eine Übersicht über ihre und anderer Autoren Unters. betreffend Doppelsulfate der Alkalien u. alkalischen Salzen. Sie bemerken, daß in einigen Fällen zur B. von Doppelsalzen keine Schmelzung erforderlich ist, sondern bloße Berührung bei höherer Temp. genügt; dies ist von geologischem Interesse. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 93—97. 14/4. [30/6.] Rom. Laboratorio chimico della Sanità pubblica.) BYK.

F. Kaempff, *Sättigungsströme in Selen.* Auf Grund von Überlegungen über die Stromleitung in metallisch sehr schlecht leitenden Körpern wurde versucht, im Selen einen Sättigungsstrom nachzuweisen. Dieser Nachweis gelang auch unter passend gewählten Bedingungen; hiermit wurde also erstmalig ein Sättigungsstrom in einem festen Körper beobachtet. Es existiert in einem u. demselben Se-Präparat je nach der angewandten Spannung, ein positiver oder negativer Spannungseffekt. (Physikal. Ztschr. 13. 689—94. 1/8. [Juni.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

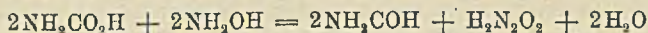
P. W. Robertson, *Über die Nichtexistenz der Perbromsäure.* Der Vf. hat versucht, Salze der Perbromsäure darzustellen. Durch Einw. von Br auf KClO_4 in Ggw. von KBr wurde selbst bei 250° keine Veränderung wahrgenommen. Beim Erhitzen von Kaliumbromat und Bleiperoxyd war KBr das einzige Reaktionsprod. Bei der Einw. von Br auf Natriumperjodat fand nicht die geringste Entw. von Jod statt. Es scheint daher, daß die Perbromsäure und ihre Salze nicht existenzfähig sind. Wahrscheinlich beruht die Tatsache darauf, daß innerhalb des Moleküls Anziehungs- und Abstoßungskräfte wirken, die von der M. und Natur der Atome abhängig sind und molekulare Schwingungen von verschiedener Intensität erzeugen. In dem Falle der B. von HBrO_4 würden die Schwingungen wahrscheinlich so groß sein, daß ein solches System nicht existieren kann. (Chem. News 106. 50. 2/8.) JUNG.

V. Auger, *Über die Beständigkeit der Hypojodite.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 728—31. 20/7. — C. 1912. II. 579.) DÜSTERBEHN.

V. Anger, *Über die Alkaliperjodate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 731 bis 737. 20/7. — C. 1912. II. 579.)
DÜSTERBEHN.

Thomas Martin Lowry, *Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs in Gegenwart von Ozon.* Die Unters. der Bildungsbedingungen des *Leethangases* ergab, daß Luft, welche nur durch einen Ozonisorator oder eine Dreifunkenstrecke gegangen war, keine Spur von *Stickstoffdioxyd* enthält, während beim Durchgang durch beide Apparate eine Konzentration von ca. $\frac{1}{4000}$ NO_2 erzielt wurde, wobei die Richtung des Durchganges fast ohne Einfluß ist. Da nun auch fast dieselbe Konzentration erhalten wurde, als man zwei Luftströme mischte, von denen der eine den Ozonisorator, der andere die Funkenstrecke passiert hatte, so muß die B. des NO_2 ein rein chemischer Prozeß zwischen Ozon u. einer in der Funkenstrecke entstandenen oxydablen Form des *Stickstoffs* sein, da sich die Annahme, daß Ozon bei diesen Vorgängen *Stickoxyd* oxydiert, mit den Tatsachen nicht vereinen läßt. Diese vor 9 Jahren konzipierte Annahme einer *aktiven Form des Stickstoffs* hat durch die Unterss. von STRUTT (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 262; C. 1912. I. 1687) eine Stütze erhalten; allerdings scheinen zwei verschiedene Formen vorzuliegen. — Die beiden elektrischen Apparate waren in Serie geschaltet und wurden mit 0,1 Ampère und 9000 Volt betrieben. Die Best. des NO_2 erfolgte spektroskopisch unter Benutzung einer in einer Holzzöhre erzeugten, 64 Fuß langen Gasschicht, in welcher die Lichtabsorption bei einer Konzentration von ca. $\frac{1}{8000}$ NO_2 wahrnehmbar wurde. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1152—58. Juni. Westminster. 130, Horseferry Road.)
FRANZ.

Fichter, *Die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks.* Frühere eigene Verss. sowie Literaturangaben über die Oxydation von Ammoniak in Ggw. organischer Substanzen führen den Vf. zu der Hypothese, daß der B. des *Harnstoffs* stets die B. von *Formamid* vorausgeht. Dem scheint die Tatsache zu widersprechen, daß bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbaminatlsgg. der Harnstoff an der Anode entsteht, trotzdem er demselben Oxydationsgrad entspricht. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs nimmt Vf. an, daß die elektrolytische Oxydation des NH_3 stufenweise nach dem Schema $\text{NH}_3 - \text{NH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 - \text{HNO}_2 - \text{HNO}_3$ verläuft. Das direkt zwar nicht nachzuweisende Hydroxylamin reagiert mit dem Carbaminat unter B. von Formamid und untersalpetriger S. nach der Gleichung:



und das Formamid wird weiter zu Harnstoff oxydiert. Die B. der untersalpetrigen S. ihrerseits wird durch das Auftreten von *Stickoxydul* bei der Elektrolyse von NH_3 -Lsgg. wahrscheinlich gemacht; allerdings sind quantitative Verss., die Menge des entstehenden N_2O zu bestimmen, sehr schwierig, weil dieses Gas in W. l. ist.

Wasserfreies Ammoniumcarbaminat reagiert mit ebenfalls trockenem Hydroxylamin unter B. geringer Mengen von Formamid; Ammoniumformiat gibt bei der Elektrolyse in fl. NH_3 ebenfalls geringe Mengen von Harnstoff. Diese und einige andere Beobachtungen stützen die oben entwickelten Hypothesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 647—52. 1/8. [18/5.] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Heidelberg-Basel.)
SACKUR.

W. Oechsner de Coninck, *Physikalische Einwirkung einiger neutraler Agenzien auf die dreibasischen Phosphate der alkalischen Erden.* Wurde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ längere Zeit bei 15° mit H_2O oder CH_3OH geschüttelt, so ging es durch ein Papierfilter hindurch, es hatte also den kolloiden Zustand angenommen; ebenso verhielt sich $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ beim Schütteln mit CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Nicht verändert wurden $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

beim Schütteln mit C_2H_5OH , $Ba_3(PO_4)_2$, beim Schütteln mit H_2O . Schüttelte man $Ba_3(PO_4)_2$ mit CH_3OH oder C_2H_5OH oder $Sr_3(PO_4)_2$ mit H_2O und filtrierte, so war das Filtrat zuerst trübe, wurde aber rasch klar; es war der Grenzzustand eingetreten. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 15. 285—86. 28/7. Montpellier.)

HENLE.

R. Nasini und F. Ageno, *Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen und Kochen ihrer gesättigten Lösungen in Berührung mit fester Substanz*. Vff. kritisieren die Schlüsse, die SKIRROW in einer Arbeit über die Flüchtigkeit der Borsäure (*Ztschr. f. physik. Ch.* 37. 84; C. 1901. I. 1306) gezogen hat, besonders bezüglich des Molekularzustandes der S. in Lg. Sie selbst bestimmen für w. Lsgg. verschiedener Konzentration und unter verschiedenen Bedingungen die Flüchtigkeit der S. mit Wasserdämpfen. Sie bestimmen den Siedepunkt der gesättigten Borsäurelsg. zu 103° , 12 u. finden, daß beim Sieden entgegen der Meinung von SKIRROW eine konstante Menge Borsäure in den Dampf übergeht, und zwar 0,0113 Mole H_3BO_3 auf 100 Mole W. Doch tritt dieser n. niedrigste Siedepunkt nur bei Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln auf. Im allgemeinen beginnt das Sieden erst bei höherer Temp., und die Menge der Borsäure im Destillat steigt regelmäßig mit der Siedetemp. an. Vff. sehen hierin keine n. Übersättigungserscheinung, sondern ein besonderes Phänomen, das nach ihrer Ansicht mit einer Umwandlung innerhalb der festen Phase zusammenhängen soll. Sie bestimmten die übergehenden Mengen Borsäure in gesättigter Lsg. im Luftstrom bei verschiedenen Temp. und konstantem Atmosphärendruck; eine merkliche Mitführung findet erst zwischen 50 u. 60° statt. Weiter wurden Bestst. der übergeführten Menge bei reduziertem Druck ohne Luftstrom bei verschiedenen Temp. ausgeführt. Boraxlsgg. geben gesättigt beim Kochen keine Borsäure an das Destillat ab. (*Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] 21. II. 125—32. 28/7. [30/6.] Pisa. Univ.-Inst. f. allg. Ch.) ВУК.

C. Porlezza, *Über die Spektren des Siliciums und des Fluors im Geißlerrohr*. (Vgl. *Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] 20. II. 486. 642; C. 1912. I. 399. 475.) Vf. bestimmte mit größerer Genauigkeit die schon bekannten Linien des Siliciums und gab einige neue an. Beim Fluor wurden die Linien, die überhaupt nur ganz ungenau bekannt waren, erstmalig gemessen, und die Zahl der bekannten Linien wesentlich erweitert. (*Gazz. chim. ital.* 42. II. 42—54. 7/8. 1912. [August 1911.] Pisa. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) ВУК.

H. von Wartenberg, *Über die Reduktion des Quarzes durch Wasserstoff*. Thermolemente, die bei Ggw. von Silicaten in H_2 geglüht werden, verderben unter Aufnahme von Si. Daraus ist zu schließen, daß SiO_2 reduziert wird, u. es muß entschieden werden, ob diese Reduktion unter B. von SiH_4 oder von Si vor sich geht. Zu diesem Zweck wurde die Dissoziation von SiH_4 in Glasbirnen manometrisch untersucht. Auch ohne Anwendung eines Katalysators schien die Dissoziation bei 380° zwar langsam, aber vollständig vor sich zu gehen. Bei Anwendung von Ni gelang es schon bei tieferen Temp., Gleichgewichte zu erhalten, z. B. bei 200° einen Dissoziationsgrad von 90%. Bei den hohen Temp., bei denen die Reduktion von SiO_2 durch H_2 eintritt, ist also SiH_4 vollständig zerfallen und seine B. ausgeschlossen.

Um den Dampfdruck, bezw. die Konzentration des Si-Dampfes über festem Si festzustellen, wurde H_2 , bezw. Argon über ein mit Si gefülltes Schiffchen geleitet und der Gewichtsverlust festgestellt. Bei 1320° führte 1 Mol. H_2 $3 \cdot 10^{-3}$ Mol. Si fort; der Dampfdruck läßt sich aus diesen Zahlen nicht berechnen, weil das Molekulargewicht des Si-Dampfes unbekannt ist. Dagegen läßt sich berechnen, daß, falls Si einatomig wäre, sich bei der Reduktion des SiO_2 durch H_2 festes Si in der

Erhitzungszone abscheiden müßte. Dies ist, wie der Vers. zeigte, nicht der Fall, vielmehr wurde die Abscheidung von Si nur in einer stark gekühlten Capillare hinter der Erhitzungszone beobachtet. Daraus folgt, daß der Si-Dampf mehratomig ist. SiH_4 ließ sich im abströmenden Gase nicht nachweisen, dagegen bildeten sich bei ungenügender Abkühlung größere Mengen sublimierten SiO_2 , und zwar weit unterhalb der Sublimationstemp. des SiO_2 . Dieses entsteht durch die in der kälteren Zone eintretende Umkehrung der Rk. $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$. Hierdurch wird vielleicht das Auftreten von Quarz in Hochöfen und Vulkanen, bei denen H_2 entweicht, erklärt. Durch eine genaue Feststellung dieses Gleichgewichts wird sich die Atomzahl des Si-Dampfes feststellen lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 658—60. 1/8. [18/5.*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft. Heidelberg-Berlin.) SACKUR.

Mario Amadori, *Löslichkeit im festen Zustand von Sulfaten und Carbonaten ineinander bei höherer Temperatur.* (Vgl. S. 91.) Es wurden die Abkühlungskurven der Gemische von Sulfaten und Carbonaten mit gleichem Kation (Li, Na, K) und variabler Zus. aufgenommen. Aus ihnen wird geschlossen auf eine Löslichkeit von 0 bis 10 Mol-% Li_2CO_3 in Li_2SO_4 und wahrscheinlich von 0 bis 10 Mol-% Li_2SO_4 in Li_2CO_3 . Bei den Na-Salzen besteht vollständige gegenseitige Löslichkeit im festen Zustand; die Krystallisationskurve zeigt ein Minimum; der Umwandlungspunkt wird herabgedrückt. Bei den K-Salzen herrscht ebenfalls vollständige Löslichkeit; der Umwandlungspunkt wird erhöht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 65—71. 14/7. [16/6.] Padua. Univ.-Inst. f. allg. Ch.) BYK.

Prafulla Chandra Rây, Nilratan Dhar und Tincowry De, *Die Dampfdichte des Ammoniumnitrits.* (Vgl. NEOGI, ADHICARY, Journ. Chem. Soc. London 99. 118; C. 1911. I. 966.) Durch Sublimation gereinigtes Ammoniumnitrit wurde im HOFMANNschen Rohr bei der Temp. des sd. A. verdampft, wobei ein teilweiser Zerfall in N, H_2O , NO und NH_3 eintritt. Nach beendigter Best. der DD. wurden die Mengen dieser Stoffe bestimmt und die DD. entsprechend korrigiert. Der so erhaltene Mittelwert zahlreicher Bestat. betrug 33,5 (ber. 32,0), woraus hervorgeht, daß NH_4NO_2 ohne Dissoziation verdampft. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1185 bis 1189. Juni. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Georg Zerbes, *Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen an Thalliumkathoden.* Nach TAFEL gelingt die kathodische Reduktion schwer reduzierbarer organischer Stoffe nur an Elektroden mit großer Überspannung, wie Blei, Quecksilber u. Cadmium (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 641; C. 1905. I. 709). Der Vf. untersucht das entsprechende Verhalten von Thallium, das im periodischen System zwischen Pb u. Hg steht. Das Metall wurde aus dem Sulfat kathodisch abgeschieden, unter KCN geschmolzen und in Stäbchenform gegossen. Die Abscheidung aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lsg. nach dem von BETTS für Pb vorgeschlagenen Verf. führte nicht zu einer kompakten Abscheidung. Das Thalliosilicofluorid, Tl_2SiF_6 , bildet große, durchsichtige Oktaeder, die sehr leicht l. sind und daher mehr dem entsprechenden Bleisalz als dem Kaliumsalz ähneln.

Die Reduktionsvers. wurden mit einer PUKALLschen Zelle als Diaphragma und einer Pt-Anode in der üblichen Weise unter Messung des Kathodenpotentials und der Stromausbeute ausgeführt. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß sich die Th-Kathoden ganz ähnlich wie Elektroden aus Pb oder Hg verhalten. Die Abscheidung von H_2 erfordert eine beträchtliche Überspannung, und demzufolge gelingt die Reduktion von Kaffein, Pyridin u. Succinimid zu Desoxykaffein, Piperidin, bezw. Pyrolidon. Die Stromausbeute erreicht ihren Höchst-

wert nicht gleich zu Beginn der Elektrolyse, sondern erst nach einiger Zeit; ebenso steigt das Kathodenpotential erst allmählich zu einem Maximum an. Bei der Reduktion des Pyridins bleibt dieser Höchstwert konstant, bei der Reduktion des Kaffeins dagegen nimmt er ebenso wie an Bleikathoden ab; ebenso setzt an wasserstoffentwickelnden Elektroden ein Potentialanstieg ein. Beide Erscheinungen werden wahrscheinlich durch die B. einer Deckschicht, die aus Umwandlungsprod. des Desoxykaffeins bestehen, verursacht. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 619 bis 632. 15/7. [25/4.] Dresden. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

E. H. Büchner, *Die Radioaktivität der Rubidium- und Kaliumverbindungen*. Der Vf. untersuchte die Einw. verschiedener Alkalisalze auf die photographische Platte. Mit Caesium-, Natrium-, Kalium- und Lithiumsalzen wurden keine Eindrücke erhalten; dagegen wirkten *Rubidiumchlorid*, -sulfat u. -nitrat deutlich auf die Platte ein, das Chlorid am stärksten, das Sulfat am schwächen. Die Beeinflussung der Platte durch Rb_2SO_4 war nicht zu konstatieren, wenn das Salz in Form von Krystallen zur Anwendung kam; nur in gepulvertem Zustand war eine Wrkg. zu beobachten. Um zu entscheiden, ob Kalium-, bezw. Rubidiumsalze α -Strahlen emittieren, wurde untersucht, ob diese Salze Szintillationen mit Zinkblende geben. Weder mit KCl, noch mit RbCl wurden unter den verschiedensten Bedingungen Szintillationen erhalten. Eine Emission von α -Strahlen würde sich ferner in der Weise bemerkbar machen müssen, daß das möglicherweise emittierende Salz (KCl) eine höhere Temp. als ein nicht emittierendes (NaCl) aufweisen müßte. Diesbezügliche Verss. mit 2 kg KCl und NaCl, bei denen ein Temperaturunterschied von $0,001^\circ$ noch registrierbar gewesen wäre, ergaben ein negatives Resultat. (Le Radium 9. 259—61. Juli. [15/7.] Amsterdam. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

Karl Schmitz, *Messungen im Bariumspektrum*. Die durch den Kongreß der International Union for cooperation in solar research 1910 beschlossenen absoluten Einheiten der Wellenlängenmessung mit anschließenden Normalen höherer Ordnung machen eine Revision u. Neubest. der Spektrallinien der Elemente nötig, die hier für das Ba-Spektrum durchgeführt wird. Als Lichtquelle diente BaCl_2 in Homogenkohle. Für die Stelle $\lambda = 3833$ Angström dienten wegen der störenden starken Cyanbanden Ag-Stäbe als Elektroden. Die Aufnahmen wurden an einem ROWLANDSchen Konkavgitter mit 20000 Furchen pro englischer Zoll gemacht; Krümmungsradius = 6,34 m. Ultraviolett wurde durch verd. K_2CrO_4 absorbiert. Von $\lambda = 5763$ bis $\lambda = 2562$ wurde das Spektrum zweiter Ordnung photographiert, im Rest dasjenige erster Ordnung. Es wurden Bogen- u. Funkenaufnahmen gemacht; bei den letzteren wurde etwa dreimal solange exponiert wie bei den ersteren. Für den Bereich $\lambda = 6494$ bis $\lambda = 4282$ wurden die internationalen Normalen benutzt, außerdem die neuesten Werte der D-Linien 5895,932 u. 5889,965 und die drei von EVERSHEIM gemessenen Ba-Linien 5997,102, 5971,715, 5826,294. Unterhalb 4282 dienten die Angaben von BUISSON und FABRY als Normalwerte. Von 2373 abwärts wurde extrapoliert. Im allgemeinen zeigen die Bogen- u. Funkenlinien gute Übereinstimmung. Als definitiven Wert will Vf. für diejenigen Linien, die auch im Funken auf Tausendstel Angström angegeben sind, das Mittel an Bogen- und Funkenmessung nehmen. Bei den übrigen nimmt er den Bogenwert als genau an. Die Tabellen enthalten Wellenlängen und Intensitäten, außer nach dem Vf. auch nach früheren Messungen von KAYSE: u. RUNGE, SAUNDERS, LEHMANN, HERMANN, HOELLER, EDER u. VALENTA, EXNER u. HASCHKE. Die von SAUNDERS für Ba aufgestellten Haupt- und Nebenserien rechnet Vf. in Anordnung nach Duplets

und Triplets auf die von ihm gemessenen Werte un. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 209—35. Juli. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)
BYK.

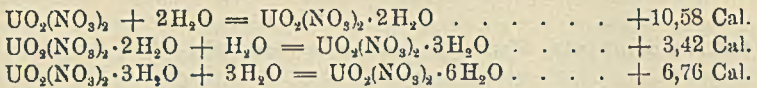
Heinrich Schippers, *Messungen am Antimonspektrum*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei K. SCHMITZ. Bogen- u. Funkenspektrum werden bestimmt. Die theoretische Auswertung der Resultate beschränkt sich auf Bestätigung einiger von KAYSER u. RUNGE früher für die Schwingungszahlen gefundenen Gesetzmäßigkeiten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 235—53. Juli, August. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)
BYK.

Christian Weigand, *Messungen im Molybdänspektrum von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7134$* . Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie in den beiden vorangehenden Arbeiten. Die Herst. der Mo-Kohlen für die Funkenaufnahmen wird genau beschrieben. Die Tabellen enthalten keine Vergleichswerte früherer Autoren. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 261—76. August. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)
BYK.

Walter C. Ball, *Über Veränderungen der Absorptionsspektren von Didymsalzen*. Man hat bei den Absorptionsspektren der *Didymsalze* zu unterscheiden zwischen den Spektren des Didymions und den Spektren der nicht ionisierten Verbb. Die ersteren geben die Didymsalze starker SS, wie Salpetersäure, Salzsäure, *Trichloroessigsäure*, Schwefelsäure etc., besonders in sehr verd. Lsg. Das Spektrum einer 4^o/₁₀ig. Lsg. dieser Salze unterscheidet sich nur wenig von dem einer sehr verd. Lsg.; die stärkere Lsg. gibt etwas breitere Linien und Bänden mit weniger gut ausgebildeten Rändern und sehr geringen \pm -Verschiebungen. Das Spektrum der nicht ionisierten Verbb. hat einen ganz bestimmten Charakter und zeigt von Verb. zu Verb. nur kleine Abweichungen. Zu diesen Spektren gehören z. B. die Spektren, die man erhält, wenn man zur Lsg. des Di-Salzes einer starken S. das Na- oder K-Salz einer schwachen S. hinzufügt. Ferner gehören hierhin die Lsgg. von Di-Salzen in gewissen Lösungsmitteln wie *Äthylalkohol*, sowie die Spektren des kristallisierten oder geschmolzenen *Didymnitrats*. Die beträchtlichste Veränderung des Spektrums, die beim Verdünnen einer wss. Lsg. des Nitrats zu beobachten ist, tritt ein, wenn eine sehr konzentrierte Lsg. wenig verdünnt wird; weitere Verdünnung ruft, obwohl die elektrische Leitfähigkeit sich noch sehr verändert, nur einen relativ unbedeutenden Effekt hervor. Bezüglich der Einzelergebnisse muss auf die Tabellen u. Photographien des Originals verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 87. 121—37. 13/8. [23/5.*])
BUGGE.

Markétos, *Über die wasserfreien Nitrate des Uranyls und Zinks*. Die Darst. der beiden wasserfreien Nitrate gelingt durch Entwässerung der Hydrate in einer HNO₃-Atmosphäre, wobei indessen zu beachten ist, daß das bei 170—180° entstehende Uranylнитrat sich bereits bei 200° wieder zers., und das bei 130—135° entstehende Zinknitrat bereits oberhalb 140° unbeständig ist. Es ist deshalb notwendig, über das zu entwässernde Hydrat möglichst wasserfreie HNO₃ zu leiten, was beim Uranylнитrat dadurch erreicht wird, daß man trockene CO₂ durch HNO₃, D. 1,4, leitet, welche mit 1/4 Vol. konz. H₂SO₄ versetzt ist, während man beim Zinknitrat ein 40° w. Gemisch von P₂O₅ u. HNO₃ von 51° Bc. zum Sättigen des CO₂-Stromes benutzt. — Das durch Behandeln des Trihydrats, UO₂(NO₃)₂·3H₂O, in der eben angegebenen Weise erhaltene wasserfreie Uranylнитrat, UO₂(NO₃)₂, ist ein gelber, amorpher, in W. l. Körper, welcher mit einem Tropfen wasserfreiem Ä.

heftig unter Entw. nitroser Dämpfe reagiert. Aus der Hydratationswärme des wasserfreien Nitrats (+16 Cal.) berechnen sich:



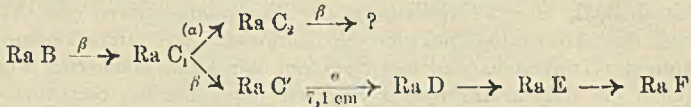
Das aus dem Tetrahydrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in der oben angegebenen Weise erhaltene wasserfreie Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, bildet eine in W. unter starker Wärmetw. l. Krystallmasse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 210—13. [16/7.*])

DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über die Zersetzung des Uranyl-nitrats durch die Hitze.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 737—40. 20/7. — C. 1912. II. 485.)

DÜSTERBEHN.

K. Fajans, *Über die Verzweigung der Radiumzerfallsreihe.* Aus den Eigenschaften der Rückstoßerscheinungen wird geschlossen, daß sowohl die zu Ra D wie die zu Ra C₂ führende Umwandlung mit Emission von α -Teilchen verbunden ist. Daraus und unter der Annahme, daß das Ra C und nicht das Ra C' die Muttersubstanz des Ra C₂ ist, ergibt sich folgendes Schema für die Radiumreihe:



Es weist an der Verzweigungsstelle eine vollkommene Analogie zu dem Schema von MARSDEN u. DARWIN für die Th-Reihe auf. Für das Verzweigungsverhältnis Ra C₂/Ra D wird als erste Annäherung der Wert $\frac{3}{1000}$ angegeben. (Physikal. Ztschr. 13. 699—705. Manchester. Physik. Lab. d. Viktoria-Univ. und Karlsruhe i. B. Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

W. Marckwald, *Über den internationalen Radiumstandard.* (Vgl. O. HAHN, ST. MEYER u. E. V. SCHWEIDLER, S. 699.) Die Reinheit des zum internationalen Standard erhobenen Ra-Präparats soll nach Frau CURIE durch die Übereinstimmung von dessen Strahlung mit einem Präparat des RaCl₂ von HÖNIGSCHMID erwiesen werden. Doch zeigt das letztere noch Ba-Linien, u. die Unveränderlichkeit bei weiterer Fraktionierung spricht ebensowenig für chemische Reinheit wie etwa die bei einem niedrigst siedenden W.-A.-Gemisch. Der Atongewichtswert von HÖNIGSCHMID 225,95 ist nicht in Übereinstimmung mit dem Befunde, daß bei der Umwandlung von Ur in Ra 5 He-Atome, bei Umwandlung von Ra in Pb 3 He-Atome abgespalten werden. Dieser führt vielmehr auf einen Wert von 226,9—227, wonach das Präparat von HÖNIGSCHMID nur 99% ig. RaCl₂ wäre. (Physikal. Ztschr. 13. 732—34. 1/8. [21/6.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

H. Rose, *Über die Dispersion des Zinnobers.* Vf. maß an guten Krystallen von Neu-Almaden die Dispersion für Licht von verschiedener Wellenlänge (vgl. die tabellarische Zusammenstellung im Original). Es ergab sich, daß die Dispersionsformel von KETTELER-HELMHOLTZ für Licht von abnehmender Wellenlänge von den beobachteten abweichende Werte zeigt, noch weniger wird die DRUESCHE Formel den Messungsergebnissen der außerordentlich starken Rotationsdispersion des Zinnobers gerecht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 527—31. 1/9. Göttingen.)

ETZOLD.

C. Sandonnini und **G. Scarpa**, *Thermische Analyse binärer Gemische von Chloriden der einwertigen Elemente. IV.* (Vgl. S. 93 und 94.) CsCl gibt mit CuCl

zwei Verbb.; die eine, $3\text{CsCl}\cdot\text{CuCl}$, zersetzt sich beim Schmelzen; die andere, $\text{CsCl}\cdot 2\text{CuCl}$ schmilzt unzersetzt. CsCl gibt mit AgCl die Verb. $\text{CsCl}\cdot\text{AgCl}$, die sich beim Schmelzen zersetzt. Mit TlCl gibt CsCl Mischkrystalle wahrscheinlich in jedem Veehältnis, sicher aber in sehr ausgedehntem Maße. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 77—84. 14/7. [16/6.] Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.)
BYK.

G. Poma und G. Gabbi, *Binäre Systeme aus den Chloriden einiger einwertiger Metalle.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 78—84. — C. 1911. II. 13.)
BYK.

N. Parravano und P. de Cesaris, *Das System $\text{Sb}_2\text{S}_3\cdot\text{SnS}$.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 1—7. — C. 1912. II. 96.)
BYK.

M. v. Pirani, *Über den spezifischen Widerstand und das Absorptionsvermögen des Wolframs bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 908; C. 1911. II. 1775.) Die Abweichungen, die CORBINO für den Widerstand von Wo als Funktion der Temp. gegenüber dem Vf. fand, erklärt dieser dadurch, daß sich seine Werte auf ein elektrodenloses Stück Draht von konstanter Temp. beziehen, diejenigen von CORBINO dagegen auf mit Haltern versehene Bügel, die Wärme durch Leitung abgeben. Vf. kontrolliert seine Widerstandskurven des Wo durch Kombination zweier seiner früheren Methoden, was erlaubte, die Widerstandsverhältnisse W/W_{20} (W_{20} = Widerstand bei 20°) in Abhängigkeit von der wahren und schwarzen Temp. zu bestimmen. Er findet seine alten Werte bestätigt. (Physikal. Ztschr. 13. 753—54. 15/8. [8/7.])
BYK.

N. Parravano, *Das ternäre System Silber-Zinn-Blei.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 28—35. — C. 1912. II. 702.)
BYK.

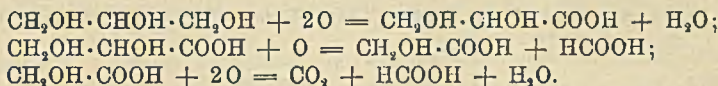
Organische Chemie.

E. Mohr, *Organische Chemie.* Bericht über Fortschritte, speziell über die Chemie der aromatischen Arsenverbb., Substitution und WALDENsche Umkehrung, Konfigurationsbestst., Polymoleküle, Additionsverbb. (Chem.-Ztg. 36. 953—54. 22/8. 984—85. 29/8. 1027—29. 10/9.)
BUSCH.

Stéphane Minovici und Eugène Vlahutza, *Über die Einwirkung von Perhydrol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auf Cholesterin.* (Vgl. MINOVICI u. HAUSKNECHT, Biochem. Ztschr. 38. 46; C. 1912. I. 889.) Verreibt man 10 g Cholesterin (KAHLBAUM) mit 33 cem Perhydrol (MERCK) und 67 cem konz. H_2SO_4 und erwärmt das Gemisch unter ständigem Rühren 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade, welches nicht ins Sieden kommen darf, so erhält man als Endprod. eine weiße, nicht mehr an den Gefäßwandungen haftende M. Man läßt erkalten, filtriert ab, wäscht aus, löst in verd. Alkalilauge, füllt durch verd. HCl wieder aus, nimmt in Ä. auf, verdunstet das Lösungsmittel und reinigt den Körper durch nochmaliges Auflösen in Ä. Zur Analyse diente ein noch weiter über das Ag-Salz gereinigtes Prod. Zus.: $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{24}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})(\text{CH}_2\text{OH})\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Weißes, amorphes Pulver, F. 112° unter Zers., $[\alpha]_D = +17^\circ 39'$ in 4,6%ig. äth. Lsg., unl. in W. u. Mineralsäuren, l. in A., Ä., Lg., Eg., Chlf. Die Salze der Alkalimetalle sind zerfließlich, die Ba-, Cu- und Pb-Salze amorph, unl. in W., A. und Ä., l. in Chlf. $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_5\cdot\text{NH}_4$, durch Füllen der äth. Lsg. der S. mit alkoh. NH_3 -Lsg., weißes, amorphes Pulver, F. 150° unter Zers., l. in W., A. und Chlf., unl. in Ä. $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{Ag}$, aus der mit NH_3 neutralisierten wss. Lsg. der S. und AgNO_3 ,

amorphes, etwas rötliches Pulver, unl. in W., A. und Ä., l. in Chlf. Methyl ester, $C_{27}H_{48}O_8$, aus dem Ag-Salz und CH_3J , amorphes Pulver, F. 70° , unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. und Lg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 747—54. 20/7. Bukarest. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Jean Effront, *Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Glycerin*. Wird Glycerin unter Zusatz von 10% ig. H_2O_2 der Dest. unterworfen, so geht es quantitativ in Ameisensäure über, u. zwar unter intermediärer B. von Glycerinsäure und Glykolsäure:



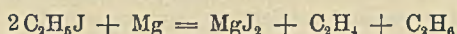
Aus 1 Mol. Glycerin entstehen also 2 Mol. Ameisensäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 744—47. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Jean de Lattre, *Studie über Methanmethoxythiol und entsprechende Thioäther*. Läßt man Monochlormethyläther (Monochlordimethyläther, $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$), auf eine alkoh. Lsg. von Kaliumsulfhydrat einwirken, so entsteht als Hauptprod. ein *Thiomethylen* [Thioformaldehyd, $(CH_2S)_n$], Krystalle (aus A.), F. $123—124^\circ$; l. in A. und Ä., welches verschieden ist von dem Trithiomethylen (Trithioformaldehyd). Bei Einw. von Chlormethyläther auf trockenes KSH. $\frac{1}{4}H_2O$ bei $5—10^\circ$ wird *Methanmethoxythiol*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot SH$, erhalten; leicht bewegliche Fl. von unangenehmem Geruch; Kp_{15} 52° ; Erstarrungspunkt $-52,4^\circ$; D_4^{20} 1,1018; D_4^{12} 1,0738; $n_D^{12} = 1,4909$; Mol.-Refr. 20,99; die kryoskopische Best. in Bzl. und Eg. ergibt doppelte Molekulargröße; diese Molekularassoziation ergibt sich auch aus der Berechnung nach TRAUBE. Wird durch W. langsam bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erwärmen unter Ausfallen eines Thioformaldehyds zers., in gleicher Weise durch Alkalien. In der Wärme zers. es sich zu Trithioformaldehyd; die gleiche Verb. entsteht neben Methylchlorid, bezw. Methyljodid bei der Einw. von HCl, bezw. HJ. — Mit $HgCl_2$ in A. entsteht ein weißer, amorpher Nd. der Zus. $CH_3O \cdot CH_2S \cdot HgCl$, welcher sich schon unterhalb des Schmelzpunktes zers. In A. gel., gibt es beim Schütteln mit gelbem HgO das Mercaptid $(CH_3OCH_2)_2SHg$, Täfelchen. Mit Benzoylchlorid allein gibt es als Zersetzungsprod. der regulären Benzoylverb. Trithioformaldehyd u. Benzoesäuremethylester. In Ggw. von Pyridin aber entsteht die *Benzoylverb.*, $C_6H_5CO \cdot S \cdot CH_2OCH_3$; Öl; Kp_{15} 146° ; D_4^{20} 1,2171; $D_4^{21,6}$ 1,2007; $n_D^{21,6} = 1,5760$. In gleicher Weise bildet sich in Ggw. von Pyridin die *Acetylverb.*, $CH_3CO \cdot S \cdot CH_2OCH_3$; Kp_{15} 94° ; D_4^{20} 1,1978; D_4^{27} 1,1860; $n_D^{27} = 1,5178$.

Methyläthermonosulfid, $(CH_3OCH_2)_2S$; aus Monochlormethyläther u. Kaliumsulfid, $2K_2S \cdot H_2O$; farblose, bewegliche, angenehm riechende Fl.; Kp_{15} 62° ; D_4^{20} 1,0671; $D_4^{21,6}$ 1,0418; $n_D^{21,6} = 1,4575$; gibt mit alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. einen Nd. Mit Jodmethyl auf 80° erhitzt, wird es zers. unter B. von Trimethylsulfoniumjodid, $(CH_3)_3SJ$, und Oxymethylen. — *Dimethylätherdisulfid*, $CH_3OCH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2OCH_3$; aus Chlormethyläther und $2K_2S_2 \cdot H_2O$ bei $5—10^\circ$; Öl; Kp_{15} 115° ; D_4^{20} 1,2086; D_4^{22} 1,1881; $n_D^{22} = 1,5290$. Erfolgt die Rk. bei 0° , so ist das Prod. nicht das Disulfid, sondern Monosulfid und Schwefel. Dementsprechend entsteht auch aus dem Monosulfid u. S bei höherer Temp. das Disulfid. — *Methylätherphenylsulfid* (*Methoxythioanisol*), $C_6H_5S \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$; aus dem Disulfid $(CH_3OCH_2)_2S_2$ und C_6H_5MgBr ; farbloses Öl; Kp_{13} 108° ; D_4^{20} 1,214; D_4^{16} 1,047; $n_D^{16} = 1,5707$. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 323—36. Juni. Lab. f. allgem. Chemie freie Univ. Brüssel.) BLOCH.

Pierre Jolibois, *Über die Ausbeute der Grignardschen Reaktion*. Läßt man 243 mg Mg auf 2 ccm C_2H_5J in Ggw. von 2 ccm Ä. einwirken, so geht das Metall

unter Entw. von 200 ccm Gas, bestehend aus gleichen Vol. Äthan und Äthylen, in Lsg. Es tritt also hierbei eine Nebenrk.:



auf, die auch vor sich geht, wenn man den Ä. durch Anisol ersetzt, die aber wesentlich (auf 15 ccm Gas) zurückgeht, wenn man das $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ tropfenweise dem Gemisch von Mg und Ä. in dem Maße wie sich das Metall löst, zusetzt. Durch Einw. von Jod auf das Organomagnesiumderivat wird nämlich das Jodid regeneriert: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} + 2\text{J} = \text{MgJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Man kann auf diese Weise mit Hilfe einer äth. Jodlsg. das GRIGNARDSche Mg-Derivat titrieren. Es ergab sich, daß eine Ausbeute von nur 45% an $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ erzielt wird, wenn man die reagierenden Fl. vorher mischt und abkühlt, daß die Ausbeute dagegen auf 91% steigt, wenn man das $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ langsam bis zur vollständigen Lsg. des Mg zusetzt. Diese Verschiedenheit in dem Reaktionsverlauf findet ihre Erklärung in der Einw. des $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf das fertig gebildete $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, die sich bei gewöhnlicher Temp. im Laufe einiger Tage in folgendem Sinne: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{MgJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 213—15. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Thor Ekecrantz, Über die Harzbildung aus aliphatischen Aldehyden bei der Einwirkung von Alkalihydroxyden. I. Das als Untersuchungsmaterial dienende Aldehydharz wurde in folgender Weise gewonnen. Man kühlte ein Gemisch von Acetaldehyd und A. bis -20° ab, gab 10%ig., alkoh. NaOH hinzu (Temp. nicht über $+10^\circ$), ließ einige Zeit in der Kälte, dann 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und erwärmte schließlich am Rückflußkühler, bis der Geruch verschwunden war. Alsdann wurde unter vermindertem Druck die Hauptmenge A. abdestilliert (Temp. nicht über 30°) und die dickflüssige, dunkel rotbraune M. in einer Porzellanschale mit 5%ig. NaOH wiederholt erwärmt. Nach dem Erkalten ist das Prod. brüchig; es wird getrocknet, pulverisiert und zur Reinigung aus Eg.-Lsg. durch W. gefällt. Der erhaltene voluminöse, gelbbraune Nd. wird über P_2O_5 getrocknet. — Um die S. des Aldehydharzes, welche sich in der NaOH in Lsg. befindet, zu gewinnen, erwärmt man die Lauge auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten, neutralisiert scharf mit 10%ig. HCl, äthert aus, trocknet und verdampft; gelbbraune, dickflüssige M.

Um bei der Aldehydharzbildung etwa entstehende Zwischenprodd. fassen zu können, arbeitete man mit verd., wss. NaOH. — Trockendestillationsverss. hatten zum Ziel, eine möglichst wenig tiefgehende Zers. des Aldehydharzes herbeizuführen. Die unter vermindertem Druck ausgeführten Destst. können nur mit kleinen Mengen vorgenommen werden; ein Ergebnis wurde noch nicht erzielt. Ferner unterwarf man das Rohharz bei Atmosphärendruck der trockenen Dest. mit Calciumoxyd u. mit Infusorienerde. In beiden Fällen erhält man Phenole und ein Gemisch, welches in der Hauptsache aromatische KW-stoffe enthält. Außerdem entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper von durchdringendem Geruch, welcher das Reinigen der Mischung sehr erschwert (wahrscheinlich eine oder mehrere Furanverbb.).

Das gereinigte Aldehydharz ist ein gelbbraunes, hygroskopisches Pulver; ll. in A., Aceton, Chlf., Eg.; nur teilweise l. in Bzl. und Ä., unl. in W. und PAe. Beginnt bei etwa 105° zusammenzusintern, schm. unscharf unter Aufblähen bei 130 — 140° . Die alkoh. Lsg. gibt mit ammoniakalischer Ag-Lsg. oder FEHLINGScher Lsg. keine Aldehydrk. Als Zus. fand man 70,07% C, 7,83% H und 22,1% O. Wahrscheinlich sind die wechselnden Werte anderer Autoren für C u. H. auf Änderungen des Wassergehaltes der lufttrockenen Substanz zurückzuführen. Eine Zerlegung des Aldehydharzes durch Lösungsmittel konnte in folgender Weise durchgeführt werden. Man löst in möglichst wenig Aceton und fällt das dunkel rot-

braun gefärbte Filtrat mit der etwa 5-fachen Menge absol. A. Die Mutterlauge wird eingedampft u. der Rückstand mit absol. Ä. ausgekocht, der dann wiederum abgedampft wird. Man gewinnt schließlich zwei verschiedene Prodd., welche die Zus. $C_{24}H_{36}O_6$ zeigen; auch die Mol.-Gew.-Best. durch Gefrierpunkterniedrigung deutet auf diese Formel. Beide Körper krystallisieren nicht. Doch spricht die Leichtigkeit, mit welcher die zuletzt gewonnene Substanz eine charakteristische, in allen Lösungsmitteln unl. Bromverb. liefert, dafür, daß eine einheitliche Verb. vorliegt. Unter denselben Bedingungen liefert die zuerst ausgefallene Substanz eine in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe., all. Bromverb. Es handelt sich um zwei isomere Formen, die Vf. als α - und β -Aldehydharz bezeichnet. Sie entstehen aus je 12 Mol. Acetaldehyd, die 6 Mol. H_2O verlieren. Während α -Aldehydharz sich in Bzl. vollständig löst, ergibt β -Harz einen Rückstand. Bei andauerndem Kochen mit Bzl. oder Toluol scheint die β -Verb. zum Teil zers. zu werden, wobei jedoch der l. Teil mit dem gewöhnlichen β -Harz vollkommen identisch ist. Die β -Verb. ist ein hell gelbbraunes, amorphes Pulver; beginnt bei ca. 120° zu sintern; F. unscharf $150-160^\circ$; all. in A., Aceton, Chlf., Eg.; wl. in Bzl.; unl. in W., Ä., PAe.

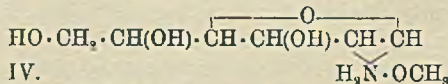
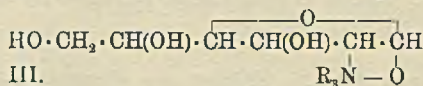
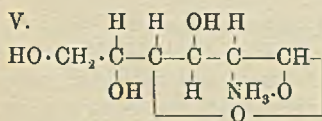
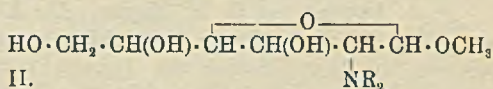
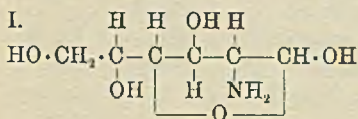
Verreibt man α -Aldehydharz mit verd. H_2SO_4 u. behandelt dann mit rauchender H_2SO_4 , so erhält man eine schwarzbraune M. (Huminkörper); ähnlich verhält sich die β -Verb. — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Na-Acetat erleidet keiner der beiden Körper eine Veränderung; somit scheint eine OH-Gruppe nicht vorhanden zu sein. — Oxydationsverss. mit $KMnO_4$ in Aceton, mit Kaliumferricyanid oder $KMnO_4$ in NaOH ergaben eine tiefgehende Zers. des Harzes. Eine dem Aldehydharz nahestehende S. konnte erhalten werden bei der Einw. von 30%ig. H_2O_2 -Lsg. auf das β -Harz. Die Säure $C_{18}H_{24}O_8$ bildet ein fast weißes, amorphes Pulver; F. ca. 185° ; unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln mit Ausnahme von A. und Eg. Das α -Harz liefert (in geringerer Ausbeute) gleichfalls eine S. — Beim Einleiten von Cl in die alkoh. Lsg. der α -Verb. entsteht die Chlorverb. $C_{24}H_{36}O_6Cl_4$; rein weißer Nd.; F. ca. 160° unter Zers.; ll. in A. und Eg.; zll. in Ä., Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe. Das β -Harz liefert die Verb. $C_{24}H_{36}O_6Cl_4$; gelbliches Pulver aus Eg. durch W.; F. unscharf $220-230^\circ$ unter Zers.; zwl. in A. und Eg.; in den übrigen organischen Mitteln unl. oder swl. — Da bei der Darst. kein HCl entweicht, so liegen Additionsverb. vor; α - wie β -Aldehydharz scheint danach zwei Äthylenbindungen zu enthalten. — Durch Einw. von Brom in Eg. liefern die beiden Harze zwei Verbb. $C_{24}H_{36}O_6Br_4$. α -Verbindung: gelblicher Nd. aus Eg. durch W.; zers. sich bei ca. 270° , ohne zu schmelzen; Löslichkeit wie bei der α -Chlorverb. β -Verbindung: gelbbrauner, schwerer Nd.; zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen; unl. in allen gewöhnlichen organischen Mitteln. — Hydrolyseverss. wurden angestellt durch Kochen in Eg. mit konz. HCl; in beiden Fällen resultierte Humussubstanz. Die Leichtigkeit, mit welcher huminähnliche Substanzen auch aus Acetaldehyd durch H_2SO_4 oder HCl entstehen, deutet auf den aliphatischen Charakter des Harzes, u. zwar auf eine Konfiguration, die derjenigen gewisser Kohlenhydrate wahrscheinlich ziemlich nahe steht. — Wegen seiner Beständigkeit gegen w. Alkalilauge ist eine esterartige Konstitution des Aldehydharzes nicht anzunehmen. W., alkoh. Lauge bewirkt Zers. Das Verhalten der Substanzen veranschaulicht Vf. im Original durch Formelausdrücke. (Arkiv för Kemi 4. Nr. 27. 1—34. 7/3. [10/1.])

Jost.

James Colquhoun Irvine und Alexander Hynd, *Die Umwandlung des d-Glucosamins in d-Glucose*. Da die Überführung von Glucosamin in die entsprechende Hexose bisher nicht geglückt ist, u. da auch die Einw. von HNO_2 auf α -Aminomethylglucosid oder Triacetylmethylglucosamin (Journ. Chem. Soc. London

99. 250; C. 1911. I. 1045) unbefriedigend verläuft, sollte Methylglucosamin durch CH_3J und Ag_2O methyliert werden, wobei die normale Alkylierung von Hydroxyl nur in geringem Maße eintritt, während hauptsächlich α -Monomethylaminomethylglucosid entsteht, das weiter in α -Dimethylaminomethylglucosid verwandelt werden kann. Letzteres liefert beim Erhitzen mit wässriger $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Methylglucosid, das über Tetramethylmethylglucosid und Tetramethylglucose in d-Glucose übergeführt werden kann. Da nun bei der Zersetzung des Dimethylaminomethylglucosids nur Methylglucosid und kein Methylmannosid entsteht, die nach den Erfahrungen über den Verlauf von Umkehrungen am α -C von Zuckerderivaten zusammen auftreten sollten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Rk. normal verläuft; und da dasselbe auch für die anderen Rkk. angenommen werden kann, so darf geschlossen werden, daß Glucosamin α -Amino-d-glucose ist.

Die Existenz von Glucosiden spricht für die Glucosaminformel I., aus welcher sich für die Alkylaminomethylglucoside II. ergibt; die große Beständigkeit des α -Aminomethylglucosids, die mit der Anwesenheit des N zusammenhängt, führt ferner zur Annahme eines zweiten betainartigen Ringes (III.), die durch die B. von NH_3 und CH_3NH_2 beim Erhitzen von III. mit konz. NaOH unterstützt wird; wahrscheinlich reagieren die freien Basen gleichzeitig nach II. u. III., womit vielleicht der doppelte Verlauf der Methylierung erklärt wäre. Andererseits muß mit der Möglichkeit von IV. gerechnet werden, da die Mono- und Dimethylverb. nach dem ZEISELSchen Verf. alle CH_3 -Gruppen als CH_3J abspalten, was bei N-Methylen im allgemeinen nicht eintritt; es dürfte indessen schwer sein, die Möglichkeit von mehr als einem N-Methoxyyl zu konstruieren. Nimmt man auch für das Glucosamin einen Betainring an, so käme man zu V. — Die früher vermutete Identität des Methylglucosamins mit dem Aminomethylglucosid von FISCHER und ZACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 132; C. 1911. I. 476) besteht nicht, da nach Verss. von E. FISCHER jenes gegen 25%ig. HCl viel beständiger ist als dieses, und beim Mischen der Hydrochloride eine Depression des Zersetzungspunktes des Methylglucosaminhydrochlorids eintritt. Nach den Eigenschaften der aus Bromtriacetyl-methylglucosid erhaltenen Anhydrozuckerderivate (E. FISCHER, ZACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 456; C. 1912. I. 999) ist es sehr wohl möglich, daß in FISCHERS Aminomethylglucosid das NH_2 die β -, δ - oder ϵ -Stellung einnimmt.



Experimentelles. α -Aminomethylglucosid, dessen Darst. etwas modifiziert wurde, wird durch HNO_3 in einen N-freien, stark reduzierenden Sirup verwandelt, der kein Methylglucosid enthält; durch konz. NaOH wird es selbst bei 160° nur langsam und unvollständig unter B. von Methylamin zers. — Hydrochlorid, zers. sich bei $190,5^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -24,22^\circ$ ($c = 8,9580$ in W.), $[\alpha]_D^{20} = -16,65^\circ$ ($c = 2,7030$ in Methylalkohol). — Hydrobromid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3) \cdot \text{HBr}$, Nadeln aus Methylalkohol + Ä., zers. sich bei 181° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -20,23^\circ$ ($c = 2,423$ in W.). — Zur Methylierung wird 1 Mol. Aminomethylglucosid in Methylalkohol sechsmal mit 6 Mol. CH_3J und 3 Mol. Ag_2O behandelt; die gesammelten Ag -

Rückstände enthalten neben AgJ *Verb.* $C_8H_{17}O_5N \cdot AgJ$, weißes Pulver, zers. bei 74° , unl. in den gewöhnlichen Fl., die beim Kochen mit W. in AgJ u. l. α -*Methylaminomethylglucosid*, $C_8H_{17}O_5N$, zerfällt; letzteres bildet wachsartige Blättchen aus A. + Ä., F. $89-90^\circ$, zers. sich bei 215° , ll. in W., A., wl. in Bzl., Essigester, unl. in Ä., $[\alpha]_D^{20} = -12,99^\circ$ ($c = 2,0002$ in W.), verhält sich wie ein Glucosid, ist neutral, bildet keine definierten Salze mit SS.; wird durch 3-stdg. Erhitzen mit viel konz. HCl auf 100° zu *Methylaminoglucose*, $C_6H_{12}O_6N \cdot CH_3$, farbloser reduzierender Sirup, hydrolysiert. — Neben den Ag-Rückständen erhält man einen l. Sirup, der durch drei weitere Methylierungen in *Verb.* $C_9H_{19}O_5N \cdot AgJ$, gelbliches Krystallpulver, übergeführt wird, die durch sd. W. in AgJ und α -*Dimethylaminomethylglucosid*, $C_8H_{19}O_5N = C_8H_{10}O_5N(CH_3)_3$, farbloser Sirup, ll. in organischen Fl., zerlegt wird.

Das aus α -*Dimethylaminomethylglucosid* beim Erhitzen mit konz. wss. $Ba(OH)_2$ oder 3-n. NaOH neben Di- und Trimethylamin entstehende *Methylglucosid* liefert bei der Methylierung ein Gemisch von α - u. β -*Tetramethylmethylglucosid*, $C_{11}H_{22}O_6$, Kp.₁₀ $128-130^\circ$, das zu *Tetramethylglucose*, Krystalle aus PAe., F. $85-86^\circ$, hydrolysiert wird; hieraus erhält man bei der Entmethylierung mittels 45% HJ bei 95° in 10 Stdn. *d-Glucose*. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1128-46. Juni. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

P. A. Levene und Donald D. van Slyke, *Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Glykokollpikrats, und die Trennung des Glykokolls von Alanin.* Die Analyse des *Glykokollpikrats* ergab, daß es nicht, wie früher angenommen wurde, der Formel $C_2H_5O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$, sondern vielmehr der Formel $(C_2H_5O_2N)_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ entspricht. Es schm. bei $199-200^\circ$, zers. sich bei 202° und ist ll. in h., wl. in k. W.; bei 0° lösen 100 cem W. 1,76 g. Zwecks Trennung des Glykokolls von Alanin löst man das Gemisch in 3-4 Tln. h. W., fügt weniger Pikrinsäure hinzu als erforderlich ist, um beide Basen, aber mehr als nötig ist, um das Glykokoll allein zu neutralisieren, u. läßt das Glykokollpikat bei 0° auskrystallisieren. (Journ. of Biol. Chem. 12. 285-94. August. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

HENLE.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Die Einwirkung von Leukocyten auf Glucose.* Teil II. (Forts. von S. 108.) Eine erneute quantitative Unters. der Rk. hat ergeben, daß *Paramilchsäure* das einzige Prod. der Einw. von Leukocyten auf Glucose ist. (Journ. of Biol. Chem. 12. 265-73. Aug. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

HENLE.

Friedr. Klein, *Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose.* (Vgl. SCHLEMMANN, LIEBIGS Ann. 378. 363; C. 1911. I. 807.) Nach den Methoden von SKRAUP u. MAQUENNE verläuft die Acetolyse der Cellulose sehr unbefriedigend; die Ausbeute an Cellobioseoctacetat ist gering, Zwischenprodd. sind schwerer zu fassen und selbst bei gleicher Arbeitsweise erhält man Körper von verschiedenen Eigenschaften. Weit aus der größte Teil der angewandten Cellulose wird zerstört, oder es entstehen Prodd., die sich infolge ihrer unerquicklichen Eigenschaften nicht zur Unters. eignen. Die Ursache dieses Reaktionsverlaufs ist zweifellos die hohe Acetylierungstemp. im Verein mit der hohen Säurekonz. (80 Gew.-% Essigsäureanhydrid, 20% H_2SO_4); Vf. erzielte bessere Ergebnisse durch Anwendung niedrigerer Temp., geringerer Säuremengen u. Ausnutzung der Zeit als Reaktionsfaktor. Für die Darst. von Cellobioseoctacetat erwies sich folgende Arbeitsweise als die beste: Auf je 10 g Cellulose (Filtrierpapier oder Watte) werden 50 g eines Gemisches von 80% Essigsäureanhydrid und 20% konz. H_2SO_4 angewandt. Man

übergießt die Cellulose unter Kühlung mit Kältemischung mit $\frac{2}{3}$ des Essigsäureanhydrids, tropft die H_2SO_4 unter Kühlung in den Rest des Anhydrids, gießt die auf 0° abgekühlte Mischung auf die Cellulose und mischt, wobei man die Temp. am besten unter 35° hält; besser noch trägt man die trockene Cellulose in das gesamte eiskalte Acetylierungsgemisch ein. Beim Stehen bei Zimmertemp. wird das Gemisch bald charakteristisch rotbraun und erstarrt nach 2—4 Tagen zu einem dicken Krystallbrei; man verd. mit Eg. u. gießt in ca. 1 l W. Die wss. Fällungslauge ist schwach gelb, das rein weiße Fällungsprod. wird nach dem Trocknen aus der 30-fachen Menge 96%ig. A. umkrystallisiert. In reiner Form bildet *Cellobioseacetat* dünne, bis zu 5 mm lange, weiße Nadeln, F. $221,5^\circ$, zuweilen auch lauzettförmige, glänzende Blättchen. — Bei Verss. mit weniger H_2SO_4 ist die Reaktionswärme entsprechend geringer u. können höhere Temp. erreicht werden, ohne daß merkliche Zerstörungen eintreten. Die Krystallisation erfolgt umso später, je weniger S. angewendet wurde und je niedriger die Temp. war. Bei Anwendung von weniger als 3,5% H_2SO_4 tritt bei Zimmertemp. selbst nach 4 Wochen keine Krystallisation ein, andererseits erfolgt auch bei einer Säurekonz. von über 30% keine Krystallisation mehr. — Hydrocellulose läßt sich nach der 1. Methode besonders bequem acetylieren, verhält sich aber im übrigen wie gewöhnliche Cellulose. — Bei Anwendung von weniger H_2SO_4 erhält man eine größere Rohausbeute, also mehr Zwischenprodd., aber weniger Cellobioseacetat als bei der Acetylierung mit mehr S.; auch sind im ersteren Fall die Prodd. der 1. Krystallisation Gemenge von Cellobioseacetat und Dextrinacetaten. Die höchste, auf diesem Weg zu erhaltende Ausbeute an Cellobioseacetat war ca. 60% des Gewichts der angewandten Cellulose (18% H_2SO_4 , Reaktionsdauer 7 Tage); das ist ca. 29% der Theorie. Mindestens $\frac{1}{3}$ der Monosen der Cellulose sind also in Cellobiosebindung verknüpft.

Die anderen Produkte der Acetolyse. Die Nebenprodd. eines Acetylierungsansatzes mit 8% H_2SO_4 wurden mit h. A., dann h. W. fraktioniert. Die erhaltenen Dextrinacetate bilden mkr. Kügelchen (aus A.), bzw. ein lockeres, feines Pulver (mit Ä. gewaschen). Aus den wss. Lsgg. scheiden sie sich in milchig suspendiert bleibenden Kügelchen aus. Die Lsgg. schmecken, wie auch die alkoh. Lsgg. der niederen Acetate, intensiv bitter. Die Drehung der Dextrinacetate steigt mit der Löslichkeit in A. von $[\alpha]_D^{20} = +11,3^\circ$ bis zu $[\alpha]_D^{20} = +41,7^\circ$; ebenso steigt der Essigsäuregehalt. Es konnten ca. 70% der Cellulose in Form von Acetaten untersucht werden, ca. 15% Verluste entstanden bei den Fraktionierungen, der Rest bleibt in der wss. Fällungslauge. — Die FF. sind bei allen Präparaten mit Ausnahme des Cellobioseacetats sehr unscharf. Der Wassergehalt der Acetate vom F. über 90° läßt sich durch 4—6-stdg. Erhitzen auf 110 — 115° bestimmen, ohne daß Zers. eintritt; unter 90° schm. Acetate müssen 2—3 Tage im P_2O_5 -Vakuum getrocknet werden. Die Best. der Drehung erfolgte in Chloroformlsg., die Acetylbest. durch Verseifung mit H_2SO_4 (1 : 1 Vol.) und Titration des Wasserdampfdestillats mit $\frac{1}{5}$ -n. $Ba(OH)_2$, die Verseifung der Dextrinacetate mit $\frac{1}{5}$ -n. alkoh. NaOH (12 bis 18 Stdn.). Die Wasserlöslichkeit der freien Dextrine wurde durch Vergleich des unl. Verseifungsrückstands mit dem aus dem Essigsäuregehalt berechneten Kohlenhydratgehalt ermittelt. Für die Gewinnung der wasserlöslichen Dextrine geschieht die Verseifung durch Schütteln mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts und Eindampfen im Vakuum. — Die wässrige Fällungslauge hinterläßt beim Eindampfen auf dem Wasserbad, dann bei ca. 40° im HAUSMANNschen App. ein sehr hygroskopisches, braungelbes, sprödes Harz, wl. in absol. A., unl. in Chlf. u. Ä.; läßt sich durch Fällen der Lsg. in verd. A. mit Ä. reinigen. Vermutlich handelt es sich um Schwefelsäure-Essigsäureester von Cellobiose, Glucose oder anderen letzten Bausteinen der Cellulose.

Höhere Acetate. Zur Darst. derartiger Prodd. wurden Verss. mit weniger als 5% H_2SO_4 und Eg. als Verdünnungsmittel angesetzt; Dauer 24 Stunden bis 6 Wochen. Um auch das Anfangsglied der Acetatreihe zu untersuchen, wurde mit einem Gemisch aus $\frac{3}{4}$ Anhydrid und $\frac{1}{4}$ Eg. (24 Stdn.) ein Celluloseacetat dargestellt, das bei möglichst weitgehender Acetylierung einen Film lieferte, der die typischen Eigenschaften der „normalen“ Cellulose, Festigkeit und Elastizität, noch möglichst vollständig besaß. Die Eigenschaften der Prodd. ergeben sich aus folgenden Tabellen:

Nr.	Dauer	Säuremenge %	Rohausbeute %	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.	In A. lösl. %	In A. unl. Teil	
						Gehalt an Essigsäure %	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.
3.	24 Stdn.	1,2	175	+	0	60,9	-22,7°
1.	7 Tage	1,2	176	-16,8°	4	62,1	-17,3°
2.	4 Wochen	1,2	172	-11,4°	22	62,9	-14,4°
4.	6 Wochen	1,5	179	+5,3°	86	62,7	-12,8°

Nr.	In A. unl. Teil		In A. lösl. Teil			
	Cu-Zahl des in W. l. Teils des Verseifungsprod.	In W. l. Teil des Verseifungsprod.	Gehalt an Essigsäure	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.	In W. l. Teil des Verseifungsprod.	Cu-Zahl derselben
1.	4,8	Spuren	—	—	—	—
2.	14,6	2-3%	—	—	—	—
3.	17,7	4,,	65,1	+0°	85%	52,2
4.	—	6,,	65,8	+8,7°	93%	72,6

Sämtliche Acetate (2-4 mit gleichen Teilen Anhydrid u. Eg. erhalten) waren völlig l. in Chlf. Acetat 1 und 2 zers. sich bei ca. 300°, ohne zu schm. Der in A. unl. Teil von Acetat 3 hatte F. 270°, die anderen Acetate 130-250°. — Ein Rohprod. nach Vers. 4 wurde durch zehnmaliges Auskochen mit 95%ig. A. fraktioniert. Die Leichtigkeit, mit der die Trennung gelingt, berechtigt zu der Hoffnung, Acetate bestimmter Dextrine isolieren zu können, wenigstens in dem Gebiet von $[\alpha]_D = -5^\circ$ bis ca. $+20^\circ$.

Verss. zur Unterbrechung der Acetolyse vor Beginn der Krystallisation wurden unternommen, um die unmittelbaren Vorläufer des Cellobioseacetats zu isolieren. Je nach Art des Ansatzens wurden dabei verschiedene Prodd. erhalten. Im ersten Stadium der Rk. entstehen Schwefelsäure-Essigsäureester, die je nach dem Gehalt von H_2SO_4 in W. oder A. l. sind u. aus der alkoh. Lsg. durch Ä. oder Chlf. gefällt werden können; besonders letztere Eigenschaft verrät die Anwesenheit gebundener H_2SO_4 . Mit fortschreitender Acetylierung wird die H_2SO_4 abgespalten, u. es entstehen allmählich die oben beschriebenen Stoffe. Das erste deutliche Auftreten von Cellobioseacetat wurde nach 72 Stdn. beobachtet; seine Menge nahm dann rasch zu und erreichte schon nach 96 Stdn. fast ihren Höhepunkt. Da außer dem Cellobioseacetat andere als die bereits bekannten Acetate nicht beobachtet wurden, aus ihnen aber Cellobioseacetat bei weiterer Acetolyse nicht entsteht, ist anzunehmen, daß dessen eigentliche Vorläufer Schwefelsäure-Essigsäureester sind, die bei der Fällung mit W. gel. bleiben.

Acetolyse von Acetaten. Bei 7-tägigem Stehen von nach DRP. 159524 dargestelltem Celluloseacetat mit 20% H_2SO_4 enthaltendem Essigsäureanhydrid

wurden ca. 5% der Theorie an Cellobioseacetat erhalten. In den alkoh. Mutterlaugen konnten Fraktionen bis zur Drehung -8° nachgewiesen werden; aus den wss. Mutterlaugen wurden ähnliche Stoffe erhalten wie bei den normalen Acetylierungen. — Zur Acetolyse von Cellulosedextrinacetaten wurden alkoh. Mutterlaugen normaler Acetylierungen zur Trockne gebracht und mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 behandelt. Nach 14 Tagen war der größere Teil des Acetats in W. l. geworden; Cellobioseacetat wurde nicht beobachtet. — Cellobioseacetat geht mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 nach 14 Tagen ungefähr zur Hälfte in wasserl. Stoffe, wohl Schwefelsäure-Essigsäureester, über.

Bei dem vorzugsweise angewandten Prozeß der Acetolyse mit 20% H_2SO_4 entstehen also in der Hauptsache 3 Gruppen von Prodd. Diese ungleichmäßige Veränderung der Cellulose kann verursacht werden durch lokale Verschiedenheiten im Reaktionsverlauf, durch die verschiedene Geschwindigkeit von Hydrolyse und Acetylierung und durch die an sich ungleichmäßige Hydrolyse der Cellulose. Es läßt sich nicht entscheiden, ob ganz allgemeine Hydrolyse der Acetylierung vorausgeht oder umgekehrt. Jedenfalls erschwert die eingetretene völlige Acetylierung eine weitere Hydrolyse bedeutend; vermutlich kann erst nach Entfernung der in der Nähe der Sauerstoffbrücken befindlichen Acetylgruppen durch Verseifung mit H_2SO_4 weitere Hydrolyse stattfinden, sie erfolgt aber langsam und nur bei Anwendung starker Mittel. Dabei entstehen mit Vorliebe die in W. l. Ester, so daß aus acetylierten Spaltungsprodd. der Cellulose auf dem beschriebenen Wege nennenswerte Mengen von gesättigten Acetaten der Cellobiose oder der letzten Bausteine der Cellulose nicht erhalten werden können. — Bei der B. von Cellobioseacetat muß also die Hydrolyse oder ein einleitender, sie auch nach teilweiser Acetylierung noch leicht und glatt ermöglichender Prozeß der völligen Acetylierung vorausgegangen sein; dieser Prozeß ist vermutlich die esterartige Bindung von H_2SO_4 in unmittelbarer Nähe von Sauerstoffbrücken, wodurch diese in großer Zahl für die weitere Hydrolyse „offengehalten“ werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1409—15. 12/7. [12/4.] Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

H. Ost und T. Katayama, *Vergleichende Acetylierung von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose*. Cellulose (Verbandwatte), Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose (vgl. vorstehendes Ref. und OST, Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1892; C. 1911. II. 1518) wurden zwecks Gewinnung weiterer Unterscheidungsmerkmale vergleichenden Acetylierungen unter Anwendung von $ZnCl_2$ u. H_2SO_4 unterworfen u. die entstehenden Acetatgemische auf ihre Löslichkeit in A., Aceton und Chlf., ferner die einzelnen Fraktionen auf Drehung und Essigsäuregehalt geprüft. Die Verss. beschränken sich auf die Ester, die nach ihrem Essigsäuregehalt noch als Cellulosetriacetate anzusprechen sind. — Die Hydrocellulose wurde dargestellt durch Tränken von Watte mit 3%ig. H_2SO_4 , Abpressen auf ihr doppeltes Gewicht, Trocknen an der Luft, 6-stdg. Erhitzen in verschlossener Flasche auf 70° und Auswaschen mit W., die alkalisierte Cellulose durch 48-, bzw. 72-stdg. Erhitzen von Cellulose mit 25%ig. NaOH auf $110-120^\circ$ u. Auswaschen mit Lauge. — Die Acetylierung erfolgte pro 5 g Cellulose mit 25 cem Eg., 25 cem Essigsäureanhydrid und 2,5 g gepulvertem $ZnCl_2$, bzw. 0,5 g konz. H_2SO_4 . Die Veresterung zum homogenen Sirup ist mit H_2SO_4 (Zimmertemp.) bei Watte in ca. 20 Stdn., bei Hydrocellulose nach 5 Stdn. erreicht; mit $ZnCl_2$ sind bei $70^\circ 20$, bzw. 2 Stdn. erforderlich. In allen Fällen ist die Acetylierung mit einer hydrolytischen Spaltung des Cellulosenmoleküls verbunden. Die Sirupe wurden nach bestimmter Zeit in W. gegossen, die in nahezu der berechneten Menge ausgefallenen Acetate zerkleinert, gewaschen und lufttrocken der Reihe nach mit A., Aceton und Chlf. er-

schöpft. Während die normalen Cellulosetriacetate nur in Chlf. II. sind, nimmt mit fortschreitender Hydrolyse der Löslichkeit in Aceton und schließlich in A. zu; in einigen Fällen war wegen starker Quellung eine befriedigende Zerlegung durch Lösungsmittel nicht zu erreichen.

Acetylierung mit Chlorzink. Hierbei entstehen bei gleicher Acetylierungsdauer aus der stark hydrolysierten Hydrocellulose und aus stark alkalischer Cellulose mehr acetonlösliche Acetate als aus Watte; die Löslichkeit in Aceton nimmt bei allen 3 Cellulosearten mit der Acetylierungsdauer zu. Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose sind schon nach 2 Stdn. völlig verestert, Watte erst nach 20 Stdn., und aus Hydrocellulose entstanden schon nach 2, bzw. 5 Stdn. ebensoviel acetonlösliche Ester wie aus Watte nach 65 Stdn.; die Ester aus alkalischer Cellulose enthalten noch mehr Acetonlösliches als die aus Hydrocellulose. Die acetonlöslichen Anteile sämtlicher Proben gaben entweder sehr spröde oder gar keine zusammenhängenden Films; die Films des in Chlf. I. Teils waren bei Watte sehr elastisch (20 Stdn.), bzw. sehr spröde (65 Stdn.), bei Hydrocellulose elastisch (2 und 5 Stdn.), bzw. sehr spröde (65 Stdn.), bei alkalischer Cellulose (2 und 5 Stdn.) sehr spröde. — Acetylierung mit Schwefelsäure. Die Estergemische aus Watte und aus Hydrocellulose sind nach 48-stdg. Acetylierungsdauer kaum voneinander verschieden. Die Films des in Chlf. I. Teils waren bei Watte nach 20 Stdn. sehr elastisch, nach 48 Stdn. brüchig, nach 14 Tagen sehr spröde, bei Hydrocellulose nach 48 Stdn. spröde; die des in Aceton I. Teils waren bei Watte schon nach 20 Stdn. brüchig.

Die Celluloseacetate, welche noch die Zus. des Cellulosetriacetats haben, aber schon spröde Films liefern, sind in der Drehung nicht von den höchstmolekularen zähen Triacetaten zu unterscheiden; auch die in Chlf. I. Esteranteile aus Hydrocellulose besitzen fast die gleiche Drehung von $-20,5$ bis -21° . Dagegen drehen die acetonlöslichen Anteile sowohl aus Watte, wie aus Hydrocellulose erheblich niedriger, -17 bis -18° . Auffallenderweise drehen die Acetate aus alkalischer Cellulose stärker als die aus Hydrocellulose, namentlich die acetonlöslichen Anteile. — Die Genauigkeit der „sauren“ und „alkalischen“ Verseifung wurde mit verschiedenen Celluloseacetaten, sowie mit reinem Cellobiose- und Dextroseacetat geprüft; die Fehlergrenze liegt bei sorgfältiger Ausführung bei $\pm 1\%$ Essigsäure. — Zur sauren Verseifung digeriert man ca. 1 g Ester mit 10 cem 50 volum-%ig. H_2SO_4 , bringt nach 24 Stdn., wenn alles gel. ist, mit W. auf 100–120 cem und destilliert aus einer Retorte mit gebogenem Hals im Dampfstrom so, daß in 1 Stde. 500–600 cem Fl. übergehen, und die Flüssigkeitsmenge in der Retorte etwa gleich bleibt; nach 3–4 Stdn. ist alle Essigsäure übergegangen. Dampft man den Retorteninhalt stärker ein, so entstehen durch die konz. werdende H_2SO_4 merkliche Mengen Ameisensäure. — Zur alkalischen Verseifung weicht man ca. 1 g Ester einige Zeit mit 20 cem A. auf und läßt nach Zusatz von 20 cem wss. n. KOH 6–24 Stdn. kalt stehen. Glucose- und Cellobioseacetat sind nach 6 Stdn. völlig verseift; bei längerem Stehen färben sich die Lsgg. gelb und geben titriert zu hohe Werte, die von Tag zu Tag steigen. Für Celluloseacetate reichen 24 Stdn. immer zur Verseifung aus, doch gibt auch hier direktes Titrieren zu hohe Zahlen; richtige Werte erhält man, wenn man nach 24 Stdn. mit H_2SO_4 neutralisiert und dann mit 5 g Weinsäure destilliert.

Bei weitergehender Acetolyse in der Wärme (vgl. vorstehendes Ref.) entstehen sowohl aus Watte wie aus Hydrocellulose mit 0,5 g H_2SO_4 auf 50 cem Acetylierungsgemisch Acetate, die sich zur größeren Hälfte schon in A. lösen, der Rest in Aceton; mit 1 g H_2SO_4 (70° , 24 Stdn.) wird fast alles in h. A. I. und besteht zum großen Teil aus Cellobioseoctoacetat. Unter geeigneten Bedingungen verschwindet auch dieses, u. die Ester sind schließlich zu α -Dextrosepentaacetat $(\alpha)_5$ in Chlf. =

+104°, F. 112°) acetyliert, welches sich in guter Ausbeute leicht rein isolieren läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1467—70. 19/7. [26/4.]) HÖHN.

O. Sackur, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Kohlendioxyd* (nach der Dissertation von **O. Stern**). Zur Best. des osmotischen Druckes konz. Lsgg. ist man im allgemeinen auf indirekte Methoden angewiesen, z. B. bei Lsgg. von Gasen in Fl. auf die Best. des Absorptionsgesetzes. Bedeutet k den Absorptionskoeffizienten, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen im Gasraum und der Lsg., die unter dem Druck P gesättigt ist, so ist der osmotische Druck dieser Lsg.

$$\pi = \int_0^P k dP.$$
 Der osmotische Druck ist also berechenbar, wenn k bei allen

Drucken von 0— P bekannt ist. Zur Anwendung dieser Gleichung wurde die Löslichkeit von Kohlendioxyd bei Drucken von 50—700 mm und den Temp. —59 und —78° in den folgenden Fl. bestimmt: Methyl- und Äthylalkohol, Methyl- und Äthylacetat und Aceton. Die Löslichkeit war bei den tiefen Temp. außerordentlich groß. Der Absorptionskoeffizient k ist bis zu Drucken von 200 mm aufwärts konstant und steigt auch bei höheren Drucken nur wenig. Demgemäß folgt auch der osmotische Druck recht genau den einfachen VAN'T HOFFSchen Gesetzen. Die Abweichungen betragen auch in 12-n. Lsgg. nur wenige Prozent, und zwar liegen sie alle in einer Richtung, so daß der tatsächlich vorhandene osmotische Druck etwas kleiner ist, als der Gasgleichung entspricht. Die genaue Gültigkeit der VAN'T HOFFSchen Gesetze in den konz. Lsgg. erscheint zunächst auffallend, läßt sich jedoch aus der kinetischen Theorie der binären Gemische herleiten, allerdings nur für den Fall, daß Lösungsmittel und gel. Stoff angenähert gleiche Molekulargewichte besitzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 641—44. 1/8. [18/5.*] Votr. Deutsche Bunsengesellschaft Heidelberg-Breslau.) SACKUR.

Martin Schenck, *Über methylierte Guanidine. II.* (Arch. der Pharm. 250. 306—29. 18/6. und 20/7. — C. 1912. I. 1819.) DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Über das Kreatinin und dessen Oxime. I.* Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatinin. Um die Widersprüche, welche in den Angaben von DESSAIGNES (LIEBIGS Ann. 97. 341) und MÄRCKER (LIEBIGS Ann. 133. 305) über die Eigenschaften der durch die Einw. von N_2O_3 auf Kreatinin gebildeten Verb. obwalten, aufzuklären und zugleich die Beziehungen zu ermitteln, in welchen letztere zu dem von W. KRAMM (Zentralblatt f. med. Wiss. 35. 785; C. 98. I. 37) auf anderem Wege erhaltenen Nitrosokreatinin stehen, hat Vf. die Verss. der genannten Forscher wiederholt. Zu diesem Zweck ließ Vf. $NaNO_2$ auf eine abgekühlte Lsg. von Kreatinin in HNO_3 einwirken, wobei sich im Laufe von 12—24 Stdn. als Hauptprod. der Rk. Methylhydantoinoxim neben geringen Mengen von Kreatininnoxim in krystallinischer Form abschied. Durch Erwärmen mit absol. A. ging die erstere Verb. in Lsg., während die letztere

ungel. blieb. *Methylhydantoinoxim*, $C_4H_5O_3N_3 = NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C : NOH \cdot CO$, farblose, durchsichtige Nadeln, F. 193—194° unter starkem Aufschäumen, wird durch Erwärmen mit HCl in Hydroxylamin und *Methylparabansäure*, $C_4H_4O_3N_2$, dicke, säulenförmige, glasglänzende Krystalle, F. 152—153°, durch längeres Kochen mit HCl in Hydroxylamin und Ammoniumtetraoxalat zerlegt. Dieses Methylhydantoinoxim ließ sich auch aus Methylhydantoin und Nitroprussidnatrium in alkal. Lsg., nicht aber aus Methylparabansäure und Hydroxylamin oder Nitro-

prussidnatrium gewinnen. — Reines *Methylhydantoin* schm. bei 156°. — Silberverb. des Methylhydantoinoxims, $C_4H_6O_4N_3Ag$, beginnt im Capillarrohr bei 175° zu sintern, bei 210° sich zu bräunen; Diacetylderivat, $C_8H_6O_5N_3$, weiße Blättchen aus Aceton, F. 186° ohne Aufschäumen, unl. in W., ll. in A. und Aceton.

Kreatininnoxim, $C_4H_6O_2N_4$, weißes, aus kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, bräunt sich bei 250°, ohne zu schm., swl. in W., ll. in verd. Alkalien und Mineralsäuren, ist identisch mit dem *Nitrosokreatinin* von KRAMM. Liefert bei der Einw. von HCl je nach den Versuchsbedingungen entweder ein Hydrochlorid, oder Methylparabansäure und Hydroxylamin, oder Methylamin und Ammoniumtetraoxalat, bei der Reduktion durch Sn und HCl in der Hauptsache *Methylguanidin*. Nitrat, kleine Blättchen, zers. sich bei 123—125° unter Aufschäumen. $(C_4H_6O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_6$, wasserfreie, tafelförmige Krystalle, die bei 250° noch nicht schm. Durch Einw. von NaNO₂ auf die abgekühlte, salpetersaure Lsg. des Kreatininnoxims geht dieses in Methylhydantoinoxim über.

II. Über das Oxim des Methylhydantoin. (Bearbeitet von Eugen Thumann.) Das zu den Verss. des Vfs. notwendige Kreatinin wurde aus Kreatiu dargestellt, welches nach STRECKER und VOLHARD durch Einw. von Sarkosin auf *Cyanamid* erhalten worden war. Die Zerlegung des käuflichen Cyanamidnatriums erfolgte in wss. Lsg. unter Eiskühlung durch Ameisensäure, die tropfenweise bis zur ganz schwach sauren Rk. zugesetzt wurde. — Das Methylhydantoinoxim besitzt keine basischen Eigenschaften, bildet daher weder mit SS. Salze, noch mit PtCl₄, AuCl₃ oder HgCl₂ Doppelsalze. Mit Kupferacetatlsg. entsteht dagegen ein dunkelgrüner Nd. Beim Übergang in die Silberverb., $C_4H_6O_4N_3Ag$, nimmt das Oxim ein Mol. W. auf, entsprechend der Formel $NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C : NOH \cdot COOAg$. Weißes, ziemlich lichtempfindliches, in W. unl., in NH₃ und HNO₃ l. Krystallpulver, welches beim Erhitzen auf dem Pt-Blech schwach verpufft. Mit Phenylhydrazinacetat setzt sich das Oxim zum Methylhydantoinphenylhydrazon, $C_{10}H_{10}O_2N_4$, glänzende, grün schimmernde Nadeln aus verd. Aceton, F. 238—240°, unl. in W., ll. in Aceton, um, während die Methylparabansäure unter den gleichen Bedingungen ein Additionsprod., ein Methylparabansäurephenylhydrazid, $C_{10}H_{12}O_3N_4$, farblose bis blaßgelbliche Nadeln oder Blättchen aus sd. A., F. 218—219°, unl. in W. und Aceton, swl. in A., liefert. Durch Na-Amalgam wird das Methylhydantoinoxim in schwach essigsaurer Lsg. in Methylparabansäure und NH₃, durch Kochen mit Barytwasser in NH₃, Methylamin, CO₂ und Oxalsäure zerlegt. Bei der Oxydation mittels KMnO₄ in alkal. Lsg. liefert das Methylhydantoinoxim neben NH₃, Methylamin und Oxalsäure in der Hauptsache die *Verb.* $(C_4H_4O_3N_3)_2$, Nadeln aus h. W., die bei 270° noch nicht schm., swl. in k., ll. in h. W. mit saurer Rk., indifferent gegen starke HCl und Phenylhydrazin, bzw. deren Hydrat, $(C_4H_4O_3N_3)_2 + 2H_2O$, warzenförmige Krystallaggregate. Das Oxydationsprod. bildet auf Zusatz von AgNO₃ nach vorsichtigem Neutralisieren durch NH₃ ein weißes, amorphes, in NH₃ und HNO₃ l. Ag-Salz.

III. Über das Kreatininnoxim. (Bearbeitet von W. Hennig.) Die auf Zusatz von AgNO₃ und NH₃ zur wss. Lsg. des Kreatininnoxims entstehende Silberverb., $2C_4H_6O_2N_4Ag + H_2O$, ist ein weißer, amorpher Nd. $C_4H_6O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$, weiße, undurchsichtige Nadeln oder kompakte, prismatische Krystalle, zers. sich bei 200—205° unter Aufschäumen. Bildet ein normales und ein anormales Chloraurat, $C_4H_6O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Nadeln, F. 187°, bzw. $(C_4H_6O_2N_4 \cdot HCl)_2AuCl_3$, Blättchen, F. 194—196°, die beide durch viel W. hydrolysiert werden. Diacetylderivat, $C_4H_4O_2N_4(COCH_3)_2$, farblose Nadeln aus absol. A., F. 210°. — Durch Kochen mit 25%ig. HCl wird die Methylparabansäure in Methylamin und Ammoniumtetraoxalat zerlegt. (Arch. der Pharm. 250. 330—81. 20/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

Gilbert T. Morgan, Edgar Jobling und Raymond T. F. Barnett, *Die Absorptionsspektren einiger aromatischen Nitroamine und Nitroamide*. Die Annahme, daß eine symm. Stellung von NO_2 und NH_2 in aromatischen Verbb. ein Abflachen des charakteristischen Absorptionsbandes verursacht (MORGAN, CLAYTON, Journ. Chem. Soc. London 99. 1945; C. 1912. I. 331), wird durch die *Absorptionsspektren* des 2,6-Dinitro-*p*-toluidins und des 2,6-Dinitro-*p*-dimethyltoluidins bestätigt. Dennoch handelt es sich hier um keine allgemeine Regel, da 3,5-Dinitro-*p*-toluidin und 3,5-Dinitromethyl-*p*-toluidin ein sehr persistentes Absorptionsband besitzen, obwohl ihnen derselbe Grad von Symmetrie zukommt; 3,5-Dinitro-*p*-dimethyltoluidin zeigt aber wieder die Abflachung, obwohl sonst die Methylierung keinen großen Einfluß auf die Gestalt der Absorptionskurve ausübt. Die Absorptionsspektren der Dinitroamino-*o*-xylole (CROSSLEY, Journ. Chem. Soc. London 99. 2345; C. 1912. I. 568) lassen sich zwar in zwei Gruppen ordnen, je nachdem NH_2 und NO_2 *o*- oder *p*-ständig sind, da aber kaum strukturelle Unterschiede zwischen diesen Gruppen bestehen dürften, so sieht man, daß es durchaus nicht allgemein möglich ist, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorption zu finden. Das Spektrum des Pikramids ist durch zwei deutliche Bänder charakterisiert. Die Spektren des 3,5-Dinitro-*p*-tolylmethylnitrosoamins, 3,5-Dinitro-*p*-tolylmethylnitroamins, Toluol-*p*-sulfo-1,6-dinitro- β -naphthylamins, Toluol-*p*-sulfo-1-nitro- β -naphthylamins, Toluol-*p*-sulfo-1-nitro- β -naphthylamins zeigen zusammen mit früheren Resultaten, daß die Acylierung von Nitroaminen die selektive Absorption aufhebt.

Die Nitrierung von Methyl-*p*-toluidin in Eg. mit rauchender HNO_3 führt zum 3,5-Dinitro-*p*-tolylmethylnitrosoamin, $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$, gelbliche Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 127—128°, das beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 zu 3,5-Dinitro-*p*-tolylmethylnitroamin, Krystalle aus verd. A., F. 138—139°, oxydiert wird, woraus man beim Erhitzen mit Phenol auf 170° 3,5-Dinitromethyl-*p*-toluidin, rote Nadeln aus A., F. 129°, erhält. — Als Nebenprod. der Nitrierung entsteht 3-Nitromethyl-*p*-toluidin, rote Nadeln aus A., F. 85°, das bei 10° u. weniger HNO_3 Hauptprodukt wird. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1209—18. Juni. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Georg Weißenberger, *Über o-Nitrodialkylaniline*. Bei längerem Erhitzen von *o*-Chlornitrobenzol mit Dimethylamin in alkoh. Lsg. im Rohr auf 100° treten nur geringe Mengen unter B. von *o*-Nitrodimethylanilin in Rk.; bei höherer Temp. und längerer Einw. ist die Ausbeute größer, aber immer noch sehr gering; dagegen erfährt der Reaktionsverlauf durch Zusatz von Kupfer eine bedeutende Beschleunigung, und es lassen sich auf diese Weise Ausbeuten bis zu 90% der Theorie an *o*-Nitrodialkylarylaminen erzielen. — Die *o*-Nitrodialkylaniline sind durchweg gelbe, ölige, stark riechende Fll., wl. in W., ll. in A. und Ä.; flüchtig mit Wasserdampf, auch von Alkohol- und Ätherdämpfen werden sie leicht mitgerissen. Die Nachbarschaft der Nitrogruppe zum Aminstickstoff hat zur Folge, daß manche charakteristische Rkk. der tert. Phenylalkylamine ausbleiben. Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in *p*-Stellung zum tert. Stickstoff ist bei den *o*-Nitrodialkylanilinen nicht mehr vorhanden; sie geben mit HNO_2 keine Nitrosoverbb., kuppeln nicht mit Diazoverbb. und reagieren nicht mit Aldehyden, mit denen die tertiären Amine Tetraalkyldiaminodiphenylmethanderivate liefern. Durch Reduktion in saurer Lsg., z. B. mit Sn und HCl, gehen sie in die entsprechenden Dialkyldiamine über, deren Ferrocyanwasserstoffsalze in W. unl. sind und zu ihrer Trennung u. Rein-darst. verwendet werden können. Die *o*-Nitrodialkylaniline bilden in W. zll. Ferro-, dagegen wl. Ferricyanide, beim Erhitzen zers. sie sich unter lebhafter Entw. von Stickoxyddämpfen, im Vakuum sind sie unzers. destillierbar. Von SS. u. Alkalien werden sie auch beim Kochen nicht angegriffen; mit HCl im Rohr erfolgt Zers.

Die Salze mit Mineralsäuren sind sehr unbeständig und werden schon durch W. rasch zers.; die Halogenwasserstoffsalze zeigen charakteristische Dissoziationspunkte. Besondere Verss. ergaben, daß dabei nicht primäre Schmelzung und sekundäre Dissoziation, sondern direkt thermische Zers. der Verb. erfolgt. — Ammoniak reagiert ohne Katalysator über 180° mit o-Chlornitrobenzol; zugesetztes Cu vermag die Reaktionstemp. nicht viel herabzudrücken und die Ausbeute an o-Nitroanilin bleibt gering, offenbar wegen der im Vergleich mit den Amininen geringen Basizität des Ammoniaks.

Experimentelles. *o-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}O_2N_2$, wird aus 25 g o-Chlornitrobenzol und 25 ccm 33%ig. wss. Dimethylaminlg. mit 0,2 g Kupferpulver und 80 ccm 95%ig. A. bei 100° in einer Ausbeute von 87% der Theorie erhalten; erhitzt man über 125°, so treten bereits Zersetzungsprodd. auf. Rotgelbes Öl. — $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, aus der Base und konz. H_2SO_4 in viel Ä.; weiße Täfelchen (aus A.), F. 126—127°, an der Luft durch Wasseraufnahme gelb. — $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HBr$, aus der Base in Ä. mit trockenem HBr; kleine, rhombische Prismen (aus A.), zers. sich bei 172°. — $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HJ$, analog dargestellt; weiße, krystallinische Flocken, dissoziiert bei 126°; sehr zersetzlich, zerfällt an der Luft rasch unter Wasseraufnahme, wl. in k., ll. in h. A. — $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, mkr., gelbe, lange Prismen, zers. sich in der Lsg. über 60°, beim trockenen Erhitzen bei 152° unter Aufschäumen und Schwärzung; wl. in k., leichter in w. A. — *Ferrocyanid*, $(C_8H_{10}O_2N_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$, braune, kurze Prismen. — *Ferricyanid*, $(C_8H_{10}O_2N_2)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$, gelbe, anscheinend monokline Krystalle (aus viel A.), zers. sich beim Umkrystallisieren leicht zum Teil unter Blaufärbung; wl. in k., leichter in h. W. und A.; die Krystalle zerfallen bald an der Luft.

o-Nitrodiäthylanilin, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus 25 g o-Chlornitrobenzol, 12 g Diäthylanilin und 0,2 g Cu in 75 g A. bei 100°; orangegelbes Öl von scharfem, charakteristischem Geruch, beim Abkühlen zähfl., erstarrt noch nicht bei -73°; ll. in A. und Ä., schwerer in W. im Vakuum destillierbar. — *Pikrat*, $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, goldglänzende Blättchen, F. 119—120°, verpufft bei raschem Erhitzen; wl. in W. und k. A., ll. in h. A. und in Ä. — $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, gelbe, mkr. Nadeln, wl. in A. und W. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, hellgelbe Nadeln, wl. in k. A.; scheidet beim Erwärmen der Lsg. über 60° Au ab, zers. sich beim Erhitzen plötzlich unter Zerstäubung. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, aus der Base mit konz. H_2SO_4 in viel Ä.; weiße Tafeln (aus A.), F. 143°, ll. in W. unter teilweiser Spaltung. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$, aus der Base in Ä. mit trockenem HCl; kurze, weiße Säulen (aus A.), dissoziiert bei 156°; ll. in W. unter teilweiser Hydrolyse, zieht an der Luft unter Gelbfärbung Feuchtigkeit an. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HBr$, glasglänzende Blätter (aus A.), dissoziiert bei 160°, sll. in W., hygroskopisch. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HJ$, weiße Nadeln (aus der Base in Ä. mit HJ), aus trockenem A. unkrystallisierbar, dissoziiert bei 112°; sll. in W. unter teilweiser Zers.; zieht stark W. an u. spaltet sich daher bald unter Braunfärbung. — *Ferrocyanid*, $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$, braune, kurze Prismen, zum Teil l. in k. W., schwerer in A.; zersetzt sich leicht in wss. Lösung, besonders beim Erwärmen. — *Ferricyanid*, $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$, lange, gelbe Pyramiden (aus salzsaurer Lsg.), anscheinend monoklin; wl. in k. W. und A.

o-Aminodiäthylanilin, $C_{10}H_{16}N_2$, aus o-Nitrodiäthylanilin mit konz. HCl u. Sn; dickes, farbloses, erfrischend nach Mispeln riechendes Öl, $Kp_{744} 312,5^\circ$; wl. in W., ll. in organischen Mitteln. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_4$, seidige Nadeln, F. 145°; wl. in k. W., unl. in organischen Fl. — *Pikrat*, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, kleine, goldgelbe Prismen (aus A.), F. 236°. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, weiße Nadeln, wl. in A., ll. in W. ohne Zers. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, hellgelbe, kurze Säulen (aus A.), wl. in W. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, eigelbe, mkr. Nadeln (aus A.). — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$, aus der

Base mit H_2SO_4 in Ä.; weiße, ziemlich beständige Nadeln, sl. in W., wl. in A. u. Ä. — *o*-Nitrodipropylanilin, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, entsteht aus 16 g *o*-Chlornitrobenzol und 10 g n. Dipropylanilin mit 0,2 g Cu in 60 g A. bei 100°; orangegelbes, unangenehm scharf riechendes Öl, erstarrt nicht in fester CO_2 , zers. sich beim Erhitzen lebhaft; wl. in W., ll. in organischen Mitteln. — *Pikrat*, $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, goldglänzende Blättchen (aus absol. A.), F. 93–94°, zers. sich plötzlich bei raschem Erhitzen. — $(C_{12}H_{18}O_2N_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, gelb, krystallinisch, wl. in W., leichter in w. A. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, mkr. gelbe Prismen (aus A.). — $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, weiße, federförmige Krystalle, zers. sich mit W. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$, weiß, krystallinisch (aus absol. A.). — $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HBr$, glasglänzende Blättchen, wl. in A., zers. sich mit W. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HJ$, kurze, farblose Nadeln, wl. in k. A. — *Ferrocyanid*, $(C_{12}H_{18}O_2N_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$, braune Krystalle (aus viel A.), zll. in W., sehr zersetzlich. — *Ferricyanid*, $(C_{12}H_{18}O_2N_2)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$, gelbe Krystalle, l. in viel h. A., an der Luft sehr veränderlich.

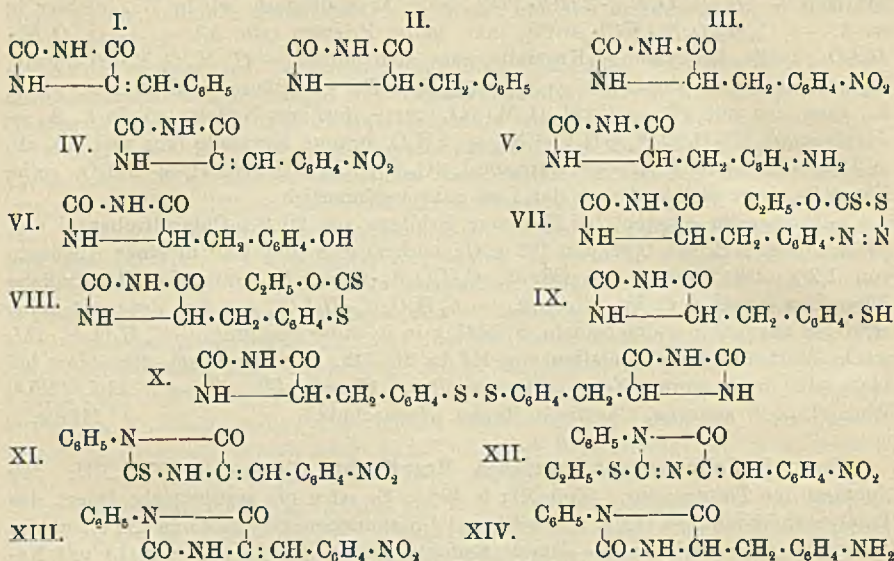
o-Nitroanilin entsteht bei längerem Erhitzen von 20 g *o*-Chlornitrobenzol und 20 cem wss. NH_3 (D. 0,91) mit 0,2 g Cu und 80 g A. auf 100° in einer Ausbeute von 1,2% der Theorie. — *Pikrat*, $C_6H_5O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, rote, korallenähnliche Bäumchen (aus A.), F. 73°, sl. in A. — $C_6H_5O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, aus der Base mit konz. H_2SO_4 in absol. Ä.; weiße Nadeln, F. 144°, l. in A. unter Spaltung. — $C_6H_5O_2N_2 \cdot HJ$, weiße Blättchen (beim Einleiten von HJ in die äth. Lsg. der Base), dissoziiert bei 141°; sl. in A. unter Zers. (Monatshefte f. Chemie 33. 821–41. 13/7. [2/5.*] Wien. Lab. f. anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Treat B. Johnson und Charles A. Brautlecht, Hydantoin. Teil XII. *Die Synthese des Thytyrosins.* (Teil XI: S. 498.) Es wird die synthetische Darst. des Thytyrosinhydantoin (IX.), des 1-Phenyl-4-p-aminobenzylhydantoin (XIV.) u. des Thytyrosins beschrieben. — Durch Reduktion von Benzalhydantoin (I.) mit Na-Amalgam erhält man *Benzylhydantoin* (II.), eine Verb., die durch Nitrierung mittels HNO_3 (D. 1,52) bei 0° übergeführt wird in 4-p-Nitrobenzylhydantoin (III.), blaßgelbe Prismen aus sd. Essigsäure, F. 238–240° unter Zers., l. in h. A., unl. in A. — Unterwirft man 4-p-Nitrobenzylhydantoin oder 4-p-Nitrobenzalhydantoin (IV., F. 254°) in alkob. Lsg. der Reduktion mittels Sn + HCl, so entsteht 4-p-Aminobenzylhydantoin (V.), Prismen aus 95%ig. A., F. 145°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$, Prismen aus verd. HCl, F. 255–257° unter Zers. — Jodhydrat, $C_{10}H_{11}O_2N_3 \cdot HJ$, Nadeln aus 95%ig. A., Zers.-Punkt 220°. — Durch Diazotierung von 4-p-Aminobenzylhydantoin und Erhitzen des Diazoniumsalzes auf dem Dampfbade erhält man *Tyrosinhydantoin* (VI.), F. 258°; läßt man auf das Diazoniumsalz in wss. Lsg. K-Xanthogenat einwirken, so entsteht 4-p-Diazobenzylhydantoinäthylxanthogenat (VII.), voluminöser, gelber Nd., der schon bei gewöhnlicher Temp., rascher bei 90°, übergeht in 4-p-Benzylhydantoinäthylxanthogenat (VIII.), Platten aus CH_3OH , F. ca. 170° unter Aufschäumen. — Durch Digerieren letztgenannter Verb. mit Alkali oder auch mit w. H_2O erhält man *Thietyrosinhydantoin* (IX.), Nadeln aus 95%ig. A., F. 248–249°, wl. in W.

Wird Thietyrosinhydantoin mit einer starken wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ erhitzt, so zers. es sich unter B. von CO_2 , NH_3 und *Thietyrosindisulfid*, $[HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S]_2$, Krystalle aus h. W., F. 278° unter Zers., sl. in W.; gibt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 eine purpurrote Färbung. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}O_4N_2S_2 \cdot 2HCl$, Nadeln aus HCl, Zers.-Punkt 278°. — Sulfat, $C_{13}H_{20}O_4N_2S_2 \cdot H_2SO_4$, mkr. Krystalle aus verd. H_2SO_4 . — Dibenzoylderivat, $C_{32}N_{22}O_6N_2S_2$, Prismen aus Eg., Zers.-Punkt ca. 200°. — Mit K-Cyanat reagiert das Chlorhydrat des Thietyrosindisulfids unter B. von *Thietyrosindisulfidhydantoin* (X.), Zers.-Punkt ca. 278°.

Durch Digerieren von Phenylthiohydantoin mit p-Nitrobenzaldehyd und Eg. in XVI. 2.

Ggw. von Na-Acetat erhält man *1-Phenyl-2-thio-4-p-nitrobenzalhydantoin* (XI.), gelbe Prismen aus sd. Eg., F. 278—279°, swl. in organischen Lösungsmitteln. — Erwärmt man das Na-Salz dieser Verb. in alkoh. Lsg. mit C_6H_5Br , so resultiert *1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-p-nitrobenzalhydantoin* (XII.), gelbe Nadeln aus sd. Eg. vom F. 212—213°, die durch Digerieren mit HCl umgewandelt werden in *1-Phenyl-4-p-nitrobenzalhydantoin* (XIII.), Nadeln aus Essigsäure, F. 300°, swl. in A. — Die

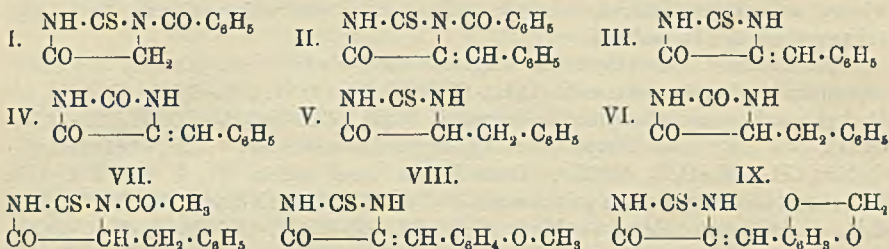


Reduktion letztgenannter Verb. mit HJ und rotem P ergibt *1-Phenyl-4-p-aminobenzylhydantoin* (XIV.), Prismen aus 95%ig. A., F. 143°. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{15}O_2N_3 \cdot HCl$, Prismen, F. 260—262° unter Zers. — Jodhydrat, $C_{16}H_{15}O_2N_3 \cdot HJ$, Prismen aus 95%ig. A., F. 275° unter Zers. — Sulfat, $C_{16}H_{15}O_2N_3 \cdot H_2SO_4$, Prismen aus verd. H_2SO_4 . — Nitrat, $C_{16}H_{15}O_2N_3 \cdot HNO_3$, Platten.

Durch Reduktion von Thiotyrosindisulfid in alkoh. Lsg. mit Sn + HCl erhält man *Thiotyrosin*, $HS \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, farblose, amorphe M., F. ca. 250° unter Aufschäumen, l. in h. W., unl. in A. — Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_2NS \cdot HCl$, farblose Prismen aus 20%ig. HCl, F. 249° unter Aufschäumen. — Auch aus *1-Phenyl-4-p-aminobenzylhydantoin* läßt sich Thiotyrosin gewinnen. Zu diesem Zweck löst man genannte Verb. in HCl, diazotiert, läßt auf das Diazoniumsalz K-Xanthogenat einwirken, erwärmt das resultierende Diazoxanthogenat mit H_2O , kocht das Reaktionsprod. mit Barytwasser, wobei CO_2 und Anilin abgespalten werden, u. reduziert das gebildete Thiotyrosindisulfid mit Sn + HCl. (Journ. of Biol. Chem. 12. 175 bis 196. August. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Treat B. Johnson und William B. O'Brien, *Hydantoin*. Teil XIII. *Eine neue Methode zur Synthese des Phenylalanins*. Durch Erhitzen von *2-Thio-3-benzoylhydantoin* (I.) mit Benzaldehyd und Na-Acetat in Eisessigsig. erhält man *2-Thio-3-benzoyl-4-benzalhydantoin* (II.), gelbe Substanz, unl. in W. und A., l. in w. verd. NaOH unter B. des Na-Salzes der *2-Thio-3-benzoyl-4-benzalhydantoinensäure*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CO_2Na) : CH \cdot C_6H_5$: gelbe Krystalle aus W., Zers.-Punkt 88—89°. — Versetzt man die wss. Lsg. dieses Na-Salzes mit w. HCl, so wird die Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht *2-Thio-4-benzalhydantoin* (III.), Prismen aus

A., F. 258°; eine Verb., die beim Digerieren mit einer 20%ig. wss. Lsg. von Chloroessigsäure übergeht in 4-Benzalhydantoin (IV.), Nadeln aus A., F. 220°. — Durch Reduktion des 2-Thio-4-benzalhydantoin mit Na-Amalgam erhält man 2-Thio-4-benzylhydantoin (V.), Nadeln aus verd. A., F. 185°; die Reduktion des 2-Thio-4-benzalhydantoin mit Sn + HCl in alkoh. Lsg. ergibt Phenylalanin, C₆H₅·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H, F. 260—262°. — Digeriert man 2-Thio-4-benzylhydantoin mit einer 25%ig. Lsg. von Chloroessigsäure, so resultiert 4-Benzylhydantoin (VI.), Prismen aus W., F. 190°. — Durch Erwärmen von Phenylalanin mit KCNS, Essigsäureanhydrid und Eg. erhält man 2-Thio-3-acetyl-4-benzylhydantoin (VII.), Platten aus



A., F. 257°; eine Verb., die durch HCl hydrolysiert wird unter B. des oben genannten 2-Thio-4-benzylhydantoin. — Durch Erhitzen von 2-Thio-3-benzoylhydantoin mit Anisaldehyd, Na-Acetat und Eg., Auflösen des Kondensationsprodukts in NaOH und Ansäuern der w. alkal. Lsg. mit HCl erhält man 2-Thio-4-anisalhydantoin (VIII.), Krystalle aus 50%ig. A., F. 257° unter Zers.; durch Verwendung von Piperonal an Stelle von Anisaldehyd erhält man 2-Thio-4-piperonalhydantoin (IX.), Zers.-Punkt 285°, unl. in A. und W. (Journ. of Biol. Chem. 12. 205—13. August. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

H. Cousin und H. Hérissey, *Oxydation des p-Thymols. Über das Dehydrodi-p-thymol.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1333; C. 1910. II. 211.) Das von GUILLAUMIN zuerst dargestellte p-Thymol (Methyl-1-isopropyl-3-oxy-4-benzol) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 340; C. 1910. II. 25) wird in analoger Weise wie das Thymol selbst durch verd. FeCl₃-Lsg. oder durch eine Glycerinmaceration von Russula delica oxydiert, u. zwar zu *Dehydrodi-p-thymol*, C₂₀H₂₆O₂ = (CH₃)₂CH·C₆H₄(OH)(CH₃)·C₆H₄(OH)(CH₃)·CH(CH₃)₂. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 96—97° (korr.), unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Eg., ll. in verd. Alkalilauge, gibt mit FeCl₃ keine Färbung. Dibenzolat, F. 184—185°, (korr.), l. in A., Ä., Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 215—17. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

P. Wirth, *Erwiderung an Herrn L. Rosenthaler. Über Benzaldehyd-Blausäurelösungen.* Erwiderung auf die „Entgegnung“ ROSENTHALERS (Arch. der Pharm. 249. 510; C. 1911. II. 1727). (Arch. der Pharm. 250. 396—97. 20/7. Buitenzorg. [Java.]) DÜSTERBEHN.

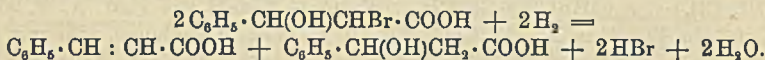
Stéphane Minovici und Théodosie Zenovici, *Über die Kondensation des Phenylglykolsäurenitrils mit den aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Thionylchlorid.* Versetzt man Phenylglykolsäurenitril unter Kühlung mit k. W. allmählich mit der äquimolekularen Menge Thionylchlorid und trägt nach 36 Stdn. in die braune, dickliche Reaktionsflüssigkeit die äquimolekulare Menge eines aromatischen Aldehyds (Benz-, Anis- oder Cuminaldehyd) ein, so erfolgt im Laufe von 24 Stdn. bis mehreren Tagen Kondensation unter B. einer Verb. von der Formel (C₆H₅·CHCl·CONH)₂R, in welcher R den Benzalrest des Aldehyds bedeutet. Diese

Verbb. sind gegen gasförmiges NO_2 u. CH_3J beständig und werden durch Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 120° in Phenylglykolsäure, NH_4Cl u. den entsprechenden Aldehyd zers. — *Benzaldiphenylchloracetamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Blättchen oder Nadeln aus A., F. $192\text{--}194^\circ$, unl. in W., Ä. und Lg., l. in h. Aceton, fast unl. in Bzl., l. in Eg. u. A. — *Methyl-p-oxybenzaldiphenylchloracetamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, Nadeln, F. $196\text{--}198^\circ$, unl. in W., Ä., Lg., l. in h. Aceton, fast unl. in Bzl., l. in Eg. und A. — *Propylbenzaldiphenylchloracetamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, matte Nadeln, F. $197\text{--}199^\circ$, unl. in W., Ä., Lg., l. in h. Aceton und h. Bzl., swl. in k. Bzl., l. in Eg., ohne aus der Lsg. wieder auszukristallisieren, leichter l. in A., als die vorhergehende Verb. und schwerer als die Benzalverb.

Mit Anilin u. Phenylhydrazin reagieren die 3 Verbb. unter Austritt von Chlor. Benzaldiphenylanilinoacetamid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 202° . — Methyl-p-oxybenzaldiphenylanilinoacetamid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, F. 193° . — Propylbenzaldiphenylanilinoacetamid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, F. 220° . Diese Verbb. sind unl. in W., Ä. und Bzl., l. in h. A., krystallisieren nur aus wss. Aceton. — Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 183° unter Zers. — Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, F. 187° unter Zers. — Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNHNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, F. 196° unter Zers. Diese 3 Verbb. bilden Nadeln, unl. in W., Ä. und Bzl., swl. in A. u. Aceton. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 757—62. 20/7. Bukarest. Analyt. Lab. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff, *Über induzierte molekulare Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 35. 134; C. 1911. II. 950.) In einer alkoh. Lsg. von aktiver *Phenylbrommilchsäure* bewirkt Zink unter starker Temperaturerhöhung eine kurze, heftige Rk.; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich zimtsaures Zn und aktive *Phenylmilchsäure* isolieren. Da aus dem Zn-Salz stets *Storaxzimtsäure* abgeschieden wird, liegt die Annahme nahe, daß die Zimtsäure bereits in der alkoh. Reaktionsfl. vorhanden ist. Immerhin muß bei der Abscheidung des zimtsauren Zn aus der alkoh. Lsg. durch W. eine Veränderung stattfinden, da das abgeschiedene Salz in A. nicht mehr l. ist. Es hat sich ergeben, daß bei der Rk. aus 2 Mol. Phenylbrommilchsäure 1 Mol. Zimtsäure und 1 Mol. aktive Phenylmilchsäure entsteht:



Hiernach müßte die Lsg. bei der Rk. mindestens die Hälfte ihrer ursprünglichen Aktivität einbüßen; in Wirklichkeit ist aber die Drehung zum Schluß meist unverändert, häufig sogar stärker. Die aus dem Zn-Salz abgeschiedene Zimtsäure drehte schwach in der gleichen Richtung wie die angewandte Phenylbrommilchsäure. Am besten lassen sich die Beobachtungen durch die Annahme erklären, daß sich die durch die Reduktion neben aktiver Phenylmilchsäure gebildete Zimtsäure in der Reduktionsfl., induziert durch die Konfiguration der aktiven Phenylmilchsäure, in einer molekular aa. Form erhalten kann, die bei der Trennung von der aktiven Phenylmilchsäure zum größten Teil unter Verlust an Aktivität in die molekular symm., d. h. rac. Form übergeht.

Diese Annahme hat sich dadurch bestätigen lassen, daß es gelang, durch Herst. des Zn-Salzes eines Gemisches von inaktiver Storaxzimtsäure u. aktiver Phenylmilchsäure eine alkoh. Zn-Salzlsg. zu gewinnen, die ein stärkeres Drehungsvermögen zeigt, als es der zugesetzten aktiven Phenylmilchsäure entspricht. Die aus den beiden SS., ZnO und ZnBr_2 , in A. bereitete Lsg. besaß eine stark erhöhte

Drehung. — Als bewiesen hat die Annahme einer Induktion zu gelten, wenn es gelingt, durch Addition der berechneten Menge Brom an das Zn-Salz des Gemisches *Zimtsäuredibromid* zu erzeugen, das sich nach der Trennung von der Phenylmilchsäure als opt.-aktiv erweist. Vff. beschreiben Verss., welche dartun, daß tatsächlich ein Teil der angewandten Storzimtsäure, durch die aktive Phenylmilchsäure induziert, in die molekulare as. Form gebracht u. in dieser durch die Bromaddition festgelegt wird. Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung von d-Phenylmilchsäure l-Dibromid, von l-Phenylmilchsäure dagegen d-Dibromid erhalten wird. Es ist jedoch bereits früher nachgewiesen worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 788; C. 1906. I. 1165), daß d-Phenylmilchsäure u. d-Phenylbrommilchsäure mit l-Dibromid in die gleiche Konfigurationsreihe gehören; die Beweiskraft des Vers. wird durch den Befund nur erhöht. Aus den Unterss. geht hervor, daß die aktiven Phenylmilchsäuren imstande sind, das leicht veränderliche Zimtsäuremolekül durch Induktion in seiner d-, bzw. l-molekular as. Form festzuhalten, die sich durch eine beträchtliche Erhöhung des Drehungsvermögens des Gemisches bemerkbar macht, bei darauffolgender Trennung fast völlig verschwindet, deren Vorhandensein sich aber durch Überführung in das Dibromid nachweisen läßt. Die Verss. stellen eine neue stereochemische Tatsache dar; sie bieten eine Methode, um gewisse Substanzen aktiv zu gewinnen. Ferner scheint die Möglichkeit vorhanden zu sein, rac. SS. mit as. C-Atom durch B. gemischter Salze mit einer aktiven S. und einer zweisäurigen Base zu trennen. Endlich dürften die Verss. vielleicht Aufschluß geben über die Entstehung der opt.-aktiven Körper mit as. C-Atom in der Pflanze. Jedenfalls stellen sie einen neuen Fall einer as. Synthese dar. (Biochem. Ztschr. 43. 445—52. 31/8. [14/7.] Dahlem. Kais. Biolog. Anst.)

JOST.

Jouinaux, *Über die Benutzung des Camphers als kryoskopisches Lösungsmittel.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 722—28. 20/7. — C. 1912. II. 505.)

DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, *Über die Rotationsdispersion einiger Campherderivate.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 76. 469; C. 1911. I. 1623 u. DARMOIS, Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 247; C. 1911. I. 1538.) Vf. hat im Anschluß an die Publikationen von DARMOIS seine Unterss. über die Rotationsdispersion auf einige Campherderivate ausgedehnt und dabei folgende Werte erhalten:

	Lösungs- mittel	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Campher	CH ₃ OH	+40,56°	2,00	2,69
Campher	CS ₂	+44,75°	2,04	2,80
β -Campher	CH ₃ OH	-45,53°	2,03	2,76
β -Campher	CS ₂	-63,23°	2,01	2,73
α -Monochlorcampher	CS ₂	+91,8°	1,80	2,31
α -Monochlorcampher	Bzl.	-71,10°	1,78	2,25
α -Monobromcampher	CS ₂	+141,8°	1,80	2,31
α -Monobromcampher	CH ₃ OH	+129,3°	1,77	2,25
α -Monojodcampher	CH ₃ OH	+147,3°	1,77	2,25
α, α -Dibromcampher	CS ₂	+40,52°	2,18	3,14
α, α -Dibromcampher	Bzl.	+39,20°	2,17	3,13
α, α -Dijodcampher	CS ₂	+30,3°	2,35	—
α, α -Dijodcampher	Bzl.	+30,5°	2,35	3,41
α, β -Dibromcampher	Bzl.	+80,45°	1,79	2,30
α -Brom- π -camphersulfosaures Ammonium	W.	+85,1°	1,85	2,39

In allen Fällen sind die Werte für die beiden Rotationsdispersionskoeffizienten

erheblich höher, als die entsprechenden Werte für Quarz und die meisten ungefärbten, aktiven Substanzen. Vergleicht man diese Werte mit denjenigen des Camphers, so ergibt sich, daß dieselben bei den α, α -disubstituierten Derivaten höher, bei denjenigen, welche nur einen Substituenten in α -Stellung besitzen, niedriger sind. Man sieht ferner, daß die Dispersion bei den α -Halogenderivaten des Camphers nahezu konstant und unabhängig von der Natur des Halogens ist. Die Dispersion des $1, \beta$ -Camphers endlich kommt derjenigen des natürlichen Camphers sehr nahe, auch wird sie von der Natur des Lösungsmittels noch weniger beeinflußt als diese. Es erscheint daher als sehr wahrscheinlich, daß die anormale Erhöhung der Rotationsdispersion eine allgemeine Eigenschaft aller Glieder der Campherreihe ist, welche die Ketongruppe $-\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}-$ enthalten, und daß diese Eigenschaft eng mit der selektiven Absorption in dem ultravioletten Teil ihres Spektrums verknüpft ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 718—22. 20/7.)

DÜSTERBEIN.

W. H. Perkin jr., *Über die Bildung und Polymerisation von Butadien, Isopren und ihren Homologen*. Vortrag über die Wege, welche eine Vereinigung englisch-französischer Chemiker unter Führung von F. E. MATTHEWS, W. H. PERKIN jr., Sir W. RAMSAY und A. FERNBACH eingeschlagen hat, um eine technisch brauchbare Synthese des Kautschuks durchzuführen. Die Grundlagen dafür bildeten die Anregung von MATTHEWS, vom Fuselöl auszugehen und die Kondensation des Isoprens mit Natrium vorzunehmen, sowie die Gärungsexperimente von FERNBACH. Der Zweifel von HARRIES (Gummi-Ztg. 24. 850; C. 1910. II. 1466), ob TILDEN (Chem. News 46. 120; Journ. Chem. Soc. London 45. 411) synthetischen Kautschuk in Händen hatte, sind unberechtigt. Ein eingehendes Studium der Literatur zeigt, daß GREVILLE WILLIAMS (Journ. Chem. Soc. London 1860. 245; Proc. Royal Soc. London 10. 516) der erste war, welcher Isopren aus den Prodd. der trockenen Dest. des Kautschuks in leidlich reinem Zustand isolierte, und auch der erste, welcher die Beobachtung der Umwandlung dieses KW-stoffes in ein kautschukähnliches Material machte. Aus seinen Angaben ist klar zu entnehmen, daß er sowohl Kautschuk als auch Guttapercha als Polymere des Isoprens ansah. HEINEMANNs Patente scheinen fast genau das zu enthalten, was GREVILLE WILLIAMS 50 Jahre vorher beschrieben hatte. — Es wird weiterhin der Anteil von BOUCHARDAT, TILDEN, KONDAKOW u. a. an den Fortschritten in der Lösung des Problems hervorgehoben und die Lage zu Beginn der Periode kräftiger einsetzender Tätigkeit folgendermaßen gekennzeichnet: Es war allgemein erkannt worden, daß die meisten Verb., welche eine konjugierte Doppelbindung enthielten, eine Tendenz zur mehr oder minder leichten Polymerisation zeigten. Die Polymeren variierten von klebrig-zähen undefinierten Substanzen über wohldefinierte Kautschuke zu harten Harzen wie Polystyrol; ihre Eigenschaften variierten auch mit der Methode der Polymerisation und mit dem Mol.-Gew. des polymerisierten KW-stoffes; die Methoden der Polymerisation bestanden in spontaner Polymerisation, in Polymerisation durch Hitze, durch Sonnenlicht und durch chemische Agenzien, wie SS. und Alkalien. Aber in den meisten Fällen waren die benutzten Methoden unsicher, zu tief eingreifend u. langsam verlaufend. Wie TILDEN wenigstens 1884, so hatte auch BOUCHARDAT sicherlich schon 1875 synthetischen Kautschuk in Händen gehabt. — Es werden dann die Bemühungen, Veröffentlichungen, Patentansprüche, Patente u. Fortschritte vom Jahre 1907 an besprochen, und zwar von HEINEMANN, BAYER & Co, LILLEY, PERKIN mit DAVIES u. WEIZMANN, in Verb. mit MATTHEWS (STRANGE & GRAHAM), Badische Anilin- und Sodafabrik, Chemische Fabrik vorm SCHERING, sowie der Zeitpunkt der Entdeckung der Polymerisationsmöglichkeit durch Na. Die Patentanmeldung von MATTHEWS erfolgte am 25. Oktober 1910. Die erste öffentliche Angabe dieser Entdeckung rührt jedoch von HARRIES her. Durch die später er-

folgte Veröffentlichung oben angeführter Patentanmeldung konnte sich jeder überzeugen, daß die genannten Patentansprüche zeitlich vor die Arbeit von HARRIES u. BAYER & Co. fielen. Auch die umfassenden Prioritätsansprüche KONDAKOWS werden trotz mancher wichtiger Entdeckungen von ihm zurückgewiesen. Die Beobachtung der Polymerisation der ganzen Masse durch Einw. einer kleinen Menge Na bei gewöhnlicher Temp. ist neu, und muß, als gleichzeitig und unabhängig voneinander erfolgt, MATTHEWS u. HARRIES zugeschrieben werden.

Nach mannigfachen Überlegungen wurde stärkeartiges Material als in der Form und Menge geeignetes Ausgangsprod. für die Isopren darst. gewählt u. zuerst die billige Herst. von *Milchsäure*, $\text{CH}_3\text{-CHOH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mit Hilfe der Gärung versucht. Der weitere Weg war der folgende: Milchsäure wurde mittels HBr und darauffolgende Esterifizierung in α -Brompropionsäureester übergeführt, und dieser mit Aceton in Ggw. von Zink behandelt; es resultierte β -Oxy- α,β,β -trimethylpropionsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; durch Elimination von H_2O wurde aus diesem α,β,β -Trimethylacrylsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, erhalten. — Wurde dieser Ester verseift und mit Brom verbunden, so resultierte α,β -Dibrom- α,β,β -trimethylpropionsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{OH}$; bei der Abspaltung von HBr aus diesem mittels Pyridin verliert sie zugleich CO_2 und geht in Bromamylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$, über. Beim Überleiten über erhitzten Natronkalk wird dieses in ein Gemisch von Dimethylallen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$, und von nicht unbeträchtlichen Mengen Isopren, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, übergeführt.

Da Milchsäure für die Entstehung einer konjugierten Doppelbindung eine zu kleine Anzahl C-Atome enthält, so wurden höhere Alkohole aus *Fuselöl*, und zwar *Isoamylalkohol* als Ausgangsmaterial benutzt. Der Isoamylalkohol aus dem Fuselöl des Handels, welcher zwischen 128 und 131° sd., besteht aus einem Gemisch von etwa 87% Isoamylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, u. 13% aktivem Amylalkohol, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Der Alkohol wurde mittels HCl-Gas im Ölbad in das Chlorid übergeführt und aus dem mit Wasserdampf übergehenden Gemenge das Isoamylchlorid (Kp. 97—101°) vom Alkohol durch fraktionierte Dest. getrennt. Dann wurde das Isoamylchlorid in einem von PIM konstruierten App. derart mit Cl in Tages- oder ultravioletem Licht behandelt, daß fast nur Dichloride entstanden waren vom Kp. 140—175°, und zwar ein Gemenge aus *Isopropyläthylendichlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Kp. 142°; *gem.-Dimethyltrimethylendichlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (Hauptprod.), Kp. 152—155°, und β -*Methyltetramethylendichlorid*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Kp. 170—172°. Das Dichlorid vom Kp. 152 bis 155° geht quantitativ in Isopren über, wenn seine Dämpfe über heißen Natronkalk (470°) geleitet werden. Das (noch nicht beschriebene) β -Methyltetramethylendichlorid vom Kp. 170—172° gibt beim Behandeln mit h. Natronkalk ebenfalls Isopren. Seine Konstitution ergibt sich aus nachstehenden Umsetzungen: Mit Kaliumacetat liefert es das Diacetat, dessen Verseifung zum Glykol führt; mit PBr_3 geht das Glykol in das entsprechende Dibromid, dieses durch KCN und darauffolgende Hydrolyse in β -Methyladipinsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, über. Auch das erste Chlorid liefert Isopren, so daß eine Trennung der Isomeren nicht nötig erscheint. Die Ausbeute an Isopren beträgt bis jetzt etwa 40% der theoretisch möglichen. Das Isopren wird zur Umwandlung in Kautschuk mit etwa 3% dünnem Natriumdraht mehrere Tage hindurch bei 60° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, dann das Rohprod. mit Aceton behandelt und das Aceton aus der Fällung mit A. oder Wasserdampf entfernt. FERNBACH hat nun Gärungsprozesse entdeckt, welche aus Stärke mit bemerkenswerten Ausbeuten in einem Falle Aceton, im anderen Fall Fuselöl entstehen lassen. Dieses Fuselöl enthält einen hohen Prozentsatz von n-Butylalkohol. *Butylalkohol* wird auf analogem Wege wie Isoamylalkohol in Isopren in Butadien, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$, übergeführt,

welches nach HARRIES (LIEBIGS Ann. 383. 213; C. 1911. II. 1110) bei der Polymerisation einen in der Qualität besseren Kautschuk liefert als Isopren. Wird Butylalkohol mit HCl in Butylchlorid übergeführt u. dieses im PIM-App. chloriert, so werden bei der Fraktionierung des Prod. erhalten: 1,2-Dichlorbutan (Kp. um 125°), 1,3-Dichlorbutan (Kp. um 137°) und ein höher sd. Dichlorid, anscheinend 1,4-Dichlorbutan. Alle diese Chloride geben beim Überleiten über erhitzten Natronkalk Butadien in beträchtlicher Ausbeute. Die B. von Butadien aus 1,2-Dichlorbutan macht die Annahme einer intramolekularen Umlagerung bei der Elimination der HCl notwendig. Zur glatten Darst. des 1,3-Dichlorbutans wurde auch folgender Weg eingeschlagen: Acetaldehyd wird mit verd. Pottaschelsg. in Aldol übergeführt, dieser durch Reduktion (besonders vorteilhaft elektrolytische) in 1,3-Butylenglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Mit HCl entsteht daraus 1,3-Dichlorbutan, und das ist die dritte Straße, die zum „synthetischen“ Kautschuk führt.

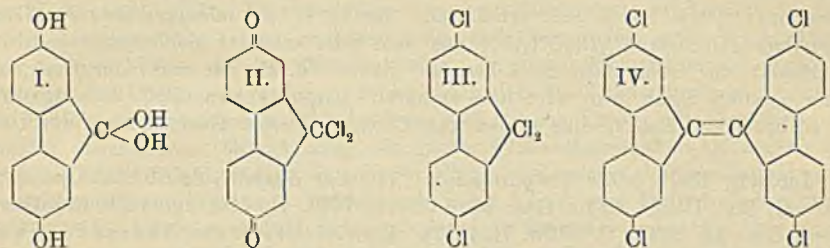
In der Diskussion werden die industriellen Aussichten dieser und anderer Methoden zur Herst. „synthetischen“ Kautschuks besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 616—24. 15/7. [17/6.*] London.) BLOCH.

Fritz Hofmann, *Synthetischer Kautschuk*. Bemerkungen zum Vortrag von PERKIN (vgl. vorstehendes Ref.). Die Wärmepolymerisation von Isopren zu Kautschuk ist nicht von HEINEMANN, sondern in einem Patent der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co, Elberfeld (eingereicht am 11. September 1909) zuerst beschrieben und geschützt worden. (Chem.-Ztg. 36. 946. 20/8. [3/8.]; Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1858—59. 6/9. Elberfeld.) BLOCH.

P. Lemoult, *Leukobasen und Farbstoffe des Diphenyläthylens; Darstellung der beiden Cyclohexylidenbasen*. (Vgl. S. 505 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 962; C. 1911. I. 1693.) Durch eine Bemerkung von SCHMIDLIN u. v. ESCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 889; C. 1912. I. 1771) veranlaßt, gibt Vf. zunächst eine genaue Vorschrift zur Darst. der tetramethylierten Cyclohexylidenbase, $\text{C}_6\text{H}_{10} : \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Man bringt 123 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ und 19 g Mg mit Hilfe von etwas Ä. in Rk., gießt die Fl. ab, verd. sie mit Ä. auf 1,5 l, trägt allmählich in Portionen von 7—8 g in der Kälte unter ständigem Rühren 120 g pulverisiertes MICHELESCHEs Keton ein, kocht 6 Stdn. und läßt erkalten. Man setzt allmählich 600 ccm konz. HCl (1 + 1) hinzu, entfernt den Ä., gießt von den abgeschiedenen 6 g Dicyclohexyl ab, macht mit NH_3 alkal., sammelt den Nd., wäscht ihn aus und kristallisiert aus h. A. um. Lange, schwach gelbliche Krystalle, F. 144°; Ausbeute 82% nach Aufarbeitung der Mutterlauge. — Die tetraäthylierte Cyclohexylidenbase, $\text{C}_6\text{H}_{10} : \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, wurde aus 33 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$, 5 g Mg und 45 g des homologen Ketons, letzteres in Bzl. gel., bei 5—6-stdg. Kochen in einer Ausbeute von 60% erhalten. Große, schwach gelbliche Prismen aus A., F. 74°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 217—19. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Julius Schmidt, **Friedrich Retzlaff** und **August Haid**, *Studien in der Fluorenreihe*. (III. Abhandlung.) (2. Mitteilung siehe LIEBIGS Ann. 387. 147; C. 1912. I. 1116.) Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Fluoren entstehen drei Disulfosäuren, die als α -, β - u. γ -Fluorendisulfosäuren unterschieden werden. Die α - oder 2,7-Disulfosäure gibt bei der Kalischmelze das 2,7,9,9-Tetraoxyfluoren (I.). Die Konstitution der Tetraoxyverb. ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen PCl_5 . Mit diesem Reagens wird beim Erhitzen im offenen Gefäß das 9,9-Dichlor-2,7-fluorenschinon (II.) und im geschlossenen Rohr das 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren (III.) erhalten, das auch aus 2,7-Dinitrofluorenon mittels PCl_5 entsteht. Der Tetrachlorverb. werden durch Cu die beiden in der CH_2 -Gruppe haftenden Cl-Atome unter B. von Tetrachlorbisdiphenyläthen (IV.) entzogen. — Die Verss., von dem 2,7-Dinitro-

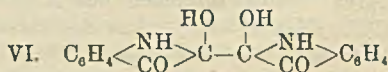
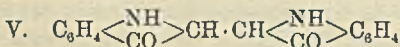
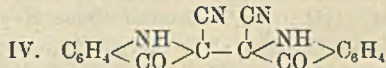
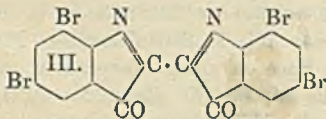
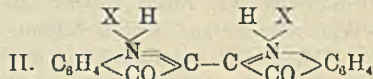
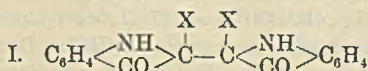
fluorenen über die Amino- u. Diazoverbb. zum Tetraoxyfluoren zu gelangen, hatten kein positives Ergebnis. Das 2,7-Diaminofluoren löst sich in organischen Solvenzen mit intensiv rotvioletter Farbe; der Eintritt der beiden Aminogruppen in das Fluorenmolekül bewirkt also eine kräftige Farbenvertiefung. Bei der Diazotierung wird das Diaminofluoren nur teilweise in die Diazoverb. übergeführt, ein verhältnismäßig großer Teil geht in unl. Oxydations- und Kondensationsprod. über. — Bei der Einw. von roter, rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 auf Fluoren wird das 2,3,6,7-Tetranitrofluoren erhalten. Die gleiche Verb. entsteht bei der Einw. von roter HNO_3 + konz. H_2SO_4 auf das 2,6,7-Trinitrofluoren. Hierdurch ist die Stellung für drei Nitrogruppen bewiesen, die vierte tritt wahrscheinlich symmetrisch zur Stelle 6, also an Stelle 3 ein.



Beim Erhitzen von Fluoren mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entstehen die α -, β - u. γ -Fluorendisulfosäuren, die mittels der Ba-Salze getrennt werden. — α - oder 2,7-Fluorendisulfosäure. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Blättchen, swl. in W. — $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Prismen aus W. — Ba-Salz der β -Fluorendisulfosäure, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Schwach gelbe Prismen aus W., zwl. in W. — Ba-Salz der γ -Fluorensulfosäure, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Gelbe, farnkrautähnliche Gebilde aus W., sl. in W. — 2,7,9,9-Tetraoxyfluoren (I). Beim Schmelzen von 2,7-Fluorendisulfosäurem K mit KOH bei 290–330°. Krystalle aus Ä., F. 278°. — Tetrabenzolat, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$. Aus der Tetraoxyverb. in NaOH mittels Benzoylchlorid. Krystalle aus Bzl., F. 260°; wl. in A., leichter l. in Bzl. — 9,9-Dichlor-2,7-fluorencinolin (II). Beim Erhitzen der Tetraoxyverb. mit PCl_5 auf 250°. Gelbe Nadeln aus A., F. 165°; ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in Alkalien. — 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren (III). Beim Erhitzen der Tetraoxyverb. mit PCl_5 im Rohr auf 220°. — 2,7-Dinitrofluoren. Beim Kochen von Fluoren mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,525) neben geringen Mengen 2,6,7-Trinitrofluoren. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 290°. — 2,7-Diaminofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}(\text{NH}_2)_2$. Bei der Reduktion des Dinitrofluorens mit Sn + HCl. Dunkelviolette Nadeln aus A., schm. gegen 290°, l. in A., Bzl., Chlf. u. CS_2 mit intensiv rotvioletter Farbe. — $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Schm. nicht bis 360°; ll. in h. W. — Pikrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_{15}\text{N}_6$. Bronzefarbene Krystalle aus W., F. 230° (Zers.). — Phenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$. Aus der Base in alkoh. Suspension mittels Phenylhydrazin in Essigsäure. Rote Nadeln aus A., F. 230° (Zers.). — $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Gelbe Blättchen aus A., sintert oberhalb 250°, ohne zu schm. — Oxim, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{NH}_2)_2$. Aus der Base in sd. A. mittels salzsaurem Hydroxylamin. Rotbraune Krystalle aus A., F. 255°. — $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Grüngelbe Krystalle aus A., schwärzt sich u. sintert oberhalb 250°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Rote Nadeln aus A., F. 280°. — Tetraacetyl-2,7-diaminofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}(\text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2)_2$. Aus der Diaminoverb. in Eg. mittels Acetanhydrid. Gelbe Nadeln aus A., F. 222°. — 2,7-Dioxyfluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_2$. Beim Diazotieren von salzsaurem 2,7-Diaminofluoren und nachfolgendem Verkothen der wss. Lsg. des Diazoniumsalzes. Rote Nadeln, die nach dem Trocknen braun sind, besitzt keinen F., unl. außer in Aceton; l. in NaOH mit brauner Farbe.

2,3,6,7-Tetranitrofluorenon, $C_{13}H_4O(NO_2)_4$. Beim Erhitzen von Fluorenon mit einem Gemisch von roter, rauchender HNO_3 (D. 1,525) und konz. H_2SO_4 . Gelbe, polyedrische Platten mit 1 Mol. Krystalleisessig aus Eg.; F. 248° (Zers.); Nadeln aus A. — 2,6,7-Trinitrofluorenon (SCHMIDT, BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3760; C. 1906. I. 43). Beim Kochen von Fluorenon mit rauchender, gelber HNO_3 (D. 1,498). Gibt beim Kochen mit roter, rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 die Tetranitroverb. — 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon. Ozim, $C_{13}H_4O_9N_8$. Goldgelbe Nadeln aus A., zers. sich bei 249°. — Acetylderivat, $C_{15}H_8O_{10}N_8$. Gelblichweiße Krystalle, F. 223°. — Semicarbazon, $C_{14}H_7O_9N_7$. Orangegelbe Krystalle, F. 271° (Zers.). — p-Nitrophenylhydrazon des 2,6,7-Trinitrofluorenon, $C_{16}H_{10}O_8N_6$. Zers. sich zwischen 170° und 185° explosionsartig, swl. in A. — Bei der Reduktion des Tetranitrofluorenon mittels Sn + HCl erhält man das in W. ll., salzsaure Salz des Tetraaminofluorenonalkohols, $C_{13}H_{18}ON_4Cl_4$; aus dem Salz scheidet sich mittels Natriumbicarbonat die freie Base zunächst als blauer Nd. ab, der unter der Einw. des Luftsaauerstoffs rasch grün wird und verharzt. (LIEBIGS Ann. 390. 210—34. 16/7. [21/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ludwig Kalb, Über Dehydroindigo. IV. Zur Kenntnis der Additionsprodukte. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1455; C. 1911. II. 215; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3642; C. 1909. II. 1652). Konstitution der Säureadditionsprodukte; Dissoziationserscheinungen. Für diese Verb. zieht der Vf. nun neben ihrer Formulierung unter Aufrichtung der Doppelbindung (I) auch eine Salzstruktur (II) in Erwägung. Wäre die letztere zutreffend, so hätten sich im Tetrabromdehydroindigo (III) infolge der weiteren Schwächung (durch Einführung von Kernhalogen) der an und für sich nur geringen Basizität des Dehydroindigos beträchtliche Unterschiede in Bildungstendenz und Dissoziation der Säureadditionsprodd. gegenüber der halogenfreien Substanz herausstellen müssen. Im Gegensatz zu den sehr labilen, in Berührung mit W. sofort dissoziierenden Chlorhydraten, welche die SCHIFFSchen Basen bilden, vermag Dehydroindigo aber mit den schwächeren organischen Säuren recht wasserbeständige Additionsprodukte zu liefern. Die Existenzfähigkeit und fast gleiche Beständigkeit der entsprechenden Tetrabromderivate weisen auf einen konstitutionellen Unterschied mit den Salzen der SCHIFFSchen Basen hin. Das Verhalten der Chlorhydrate dagegen gleicht dem der Benzalanilinsalze. Die Beständigkeit der Additionsprodd.



organischer SS. läßt sich nicht etwa auf ihre Unlöslichkeit in W. zurückführen; denn das Tetrabromdehydroindigoacetat wird auch nicht beim Durchschütteln seiner Chloroformlg. mit W. verändert. Reduktionsmittel, wie verd. $SnCl_2$ -Lsg. oder HJ, wirken erst dann auf sie ein, wenn man Bedingungen wählt, unter denen gleichzeitig die S. abgespalten wird, beim Erwärmen, nicht aber schon in der Kälte wie bei normalen Salzen. Auch läßt der Vergleich der Dissoziations-

geschwindigkeiten beim Kochen mit Toluol keine Gesetzmäßigkeiten erkennen, die sich aus der verschiedenen Stärke der SS. oder der Basizität des Dehydroindigos und seines Tetrabromderivates ableiten würden. Während unverd. Pyridin, besonders in der Wärme, sämtliche Säureadditionsprodd. fast gleich rasch zerlegt, treten bei abgeschwächter Wrkg. (in Chlf. bei Ggw. von Hydrochinon) charakteristische Unterschiede hervor: die Chlorhydrate werden augenblicklich, die Prodd. mit organischen SS. dagegen äußerst langsam zerlegt, wobei einige der letzteren Additionsprodd. zu erheblichem Teil, das tetrabromierte Acetat sogar vollständig, in Lsg. vorliegt.

Farbe der Säureadditionsprodukte und Halochromie bei wahren Dehydroindigosalzen. Da bei stärker ungesättigten Azomethinen Halochromie zur Regel wird, müßte Dehydroindigo eine zur Halochromie prädisponierte Verb. sein. Demgegenüber zeigen aber seine Säureadditionsprodd. gelbe bis blaßgelbe, also hellere Farbe als die Grundsubstanz. In dieser Farbaufhellung dürfte ein gemeinsames Phänomen vorliegen, in welchem sich die Chlorhydrate nicht nur an die Prodd. mit organischen SS., sondern auch an die Verbb. mit Phenol, A. und Disulfid anschließen. Es ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit gelungen, festzustellen, daß Dehydroindigo in anderen Fällen, wo salzartige Konstitution außer Zweifel steht, zugleich auch Halochromie zeigt. Löst man Dehydroindigo in gekühlter Schwefelsäure, so läßt sich eine tiefblaue Färbung beobachten, die wieder verschwindet und einer schmutzigrünen, von Zersetzungsprodd. herrührend, Platz macht. Die anfängliche Färbung rührt von einem blauen Sulfat des Dehydroindigos her, denn auf Zugabe von Reduktionsmitteln schlägt sie in Gelbgrün — die Farbe der Lsg. von Indigo in Schwefelsäure — um. Die Muttersubstanz hat demnach in dieser Form ihre Oxydationskraft nicht eingebüßt. Daraus ist zu schließen, daß deren Sitz, die Azomethingruppe, beim Zusammentritt mit Schwefelsäure erhalten geblieben ist, und weiter, daß für das blaue Sulfat keinesfalls die Formulierung als C-Derivat (I.; $X = O \cdot SO_3H$), sondern nur die Salzformel (II.) in Frage kommen kann.

Zusammenfassend ergibt also das Material über die Konstitution der Säureadditionsprodd. folgendes: 1. Reaktionen und Farbe der Additionsprodukte mit organischen Säuren werden nur durch die Formulierung als C-Derivate mit aufgerichteter N-C-Doppelbindung (I.) befriedigend erklärt. — 2. Bei den Chlorhydraten spricht die außerordentlich leichte Dissoziation für eine Salzstruktur (II.), die Farbe, sowie eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber Reduktionsmitteln mehr für ihre Formulierung als C-Derivate (I.). — Eine Rk. des Chlorhydrats, welche nach beiden Formulierungen erklärbar ist, besteht in der leichten Eliminierbarkeit des Halogens durch Metalle (Silber- oder Kupferpulver) in indifferenten Lsg.; sie führt glatt zu Indigo.

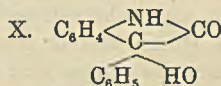
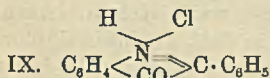
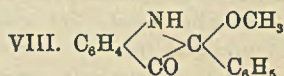
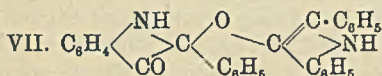
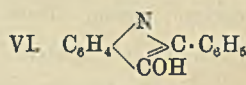
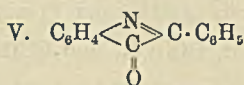
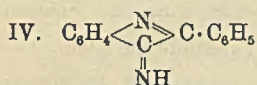
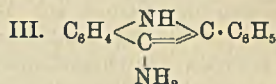
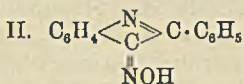
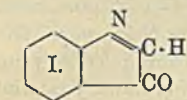
Additionsprodd. des Dehydroindigos mit Blausäure und Phenol. Diese Verbb. bilden mit dem Alkoholadditionsprod. eine Gruppe, insofern als ihre Entstehung durch basische Katalysatoren begünstigt wird. Sie sind C-Additionsprodd. z. B. das Dihydrocyanid (IV.). Die Anlagerung von Blausäure erfolgt nur glatt in Ggw. von Pyridin; durch Erwärmen mit Pyridin wird sie entsprechend den Additionsprodd. mit organischen SS. in Blausäure und Dehydroindigo gespalten. — Die glatte Addition von Phenol an Dehydroindigo wird ebenfalls durch Pyridin vermittelt; bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenol entstehen neben einem Teil des normalen Diphenolats zwei Teile eines diesem in Krystallform und Farbe vollkommen gleichen Monophenolats. Das Diphenolat schließt sich in seinen Rkk. den Additionsprodd. organischer SS. an; im Monophenolat scheint hingegen ein anderer Verbindungstypus vorzuliegen, von dem es zweifelhaft ist, ob er das Indigoskelett überhaupt noch enthält.

Schlußbemerkungen und Nomenklatur. Das Additionsvermögen des Dehydroindigos überschreitet die sonst bei *Azomethinkörpern* gewohnten Erscheinungen. Neuartig ist die Anlagerung von stärkeren SS., von Phenol, sowie von A. Offenbar liegt im stark negativ-reaktionsfähigen Charakter des Dehydroindigos die Ursache seines abnormen Sättigungsbestrebens. Ein solches scheint auch denjenigen Azomethinen zu eigen zu sein, welche den Verbb. des Chlorals mit Basen zugrunde liegen. Der Vf. weist auf die Verwandtschaft der Erscheinungen zwischen den Pseudoformen der Cyclammoniumbasen (Cyclaminanolen) (vgl. DECKER, KAUFMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 441; C. 1911. II. 1647) u. den Hydraten SCHIFFscher Basen hin. — Ein in dem folgenden Referat beschriebener Fall, in welchem sich neben den C-Additionsprodd. auch die wahren Ammoniumsalze isolieren lassen, zeigt, wie das Auftreten von Ammonium- u. Carbinolform, das in bekannten Farbstoffklassen eine wichtige Rolle spielt, in modifizierter Weise bereits bei Azomethinen deutlich in Erscheinung tritt. — Das Verhalten des Dehydroindigos erinnert lebhaft an die zahlreichen Additionsrkk. des Tetrabrom-o-benzochinons. — Die Bezeichnungen von MARCHLEWSKI und RADCLIFFE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 58. 102; C. 98. II. 814) für das der Formel I. entsprechende Acetat, nämlich Oxyacetindigotin, Diacetyldioxyindigotin, werden verworfen. Strukturell leiten sich die Verbb. vom Ketoidigoweiß (V.) ab. Da diese Verbb. chemisch aber nichts mit Indigoweiß zu tun haben, so nennt der Vf., um ihre engen Beziehungen zum Dehydroindigo auszudrücken, die noch nicht isolierte Stammsubstanz (VI.), *Dehydroindigodihydrat*, die Säureadditionsprodd. Dehydroindigo-C,C'-diacetat etc., die wahren Dehydroindigo-salze Dehydroindigo-N,N'-disulfat usw.

Experimenteller Teil. 5,7,5',7'-Tetrabromdehydroindigo, $C_{16}H_4O_2N_2Br_4$ (III.); aus Tetrabromdehydroindigodiacetat in CCl_4 mit Pyridin auf dem Wasserbad, kupferglänzende Krystalle (aus 120° h. Nitrobenzol); l. in Chlf. mit tieferer Farbe; ll. in Äthylenbromid, unl. in Ä.; wird von kochendem unverd. Pyridin zers.; beständig gegen Kochen mit W. und rauchender HCl; Schwefelsäure l. mit blauer Farbe; gibt mit Chlf. und Natriumdisulfit neben seiner Disulfitverb. 35,5% Tetrabromindigo (Dehydroindigo liefert nur 6,6% Farbstoff). — Dichlorhydrat, $C_{16}H_4O_2N_2Br_4 \cdot 2HCl$; dargestellt mit Benzol und äth. HCl; gelbgrüne Krystallpulver; geht mit warmem W. in Tetrabromdehydroindigo, Tetrabromindigo und Dibromisatin über; dissoziiert beim Kochen mit Bzl.; Schwefelsäure l. mit smaragdgrüner Farbe. — C,C'-Diacetat, $C_{16}H_4O_2N_2Br_4 \cdot 2CH_3CO_2H$; aus Tetrabromindigo mit Eg. u. $KMnO_4$ -Pulver; gelbe, vierseitige Prismen oder rhombenförmige bis sechsseitige Blättchen (aus Chlf.); l. in h. Bzl. und Nitrobenzol. — C,C'-Diformiat, $C_{16}H_4O_2N_2Br_4 \cdot 2HCO_2H$; entsteht beim Erwärmen mit Benzol und Ameisensäure; mikrokristallinisch, gelbgrün; swl. in heißem Benzol u. Chlf. — C,C'-Dibenzoat, $C_{30}H_{16}O_8N_2Br_4$; entsteht mit Bzl. und Benzoessäure auf dem Wasserbad; grünlichgelbe, mikroskopische parallelogrammförmige Blättchen; zwl. in Chlf., wl. in Bzl. — *Dehydroindigo-C,C'-diformiat*, $C_{18}H_8O_2N_2 \cdot 2\frac{1}{2}HCO_2H$; mit Chloroform und wasserfreier Ameisensäure; gelbgrüne, unlösl. Nadelchen. — *Dehydroindigo-C,C'-dihydrocyanid*, $C_{18}H_{10}O_2N_4$ (IV.); aus Dehydroindigo, suspendiert in Pyridin, mit wasserfreier Blausäure; blaßgrüne, vierseitige Platten mit 1 Mol. Pyridin; zerfällt leicht, daher Pyridin- u. Blausäuregeruch; zll. in Chlf., sll. in A. u. Aceton; W. und h. Toluol zers. diese Lsgg. unter B. von Dehydroindigo; mit NaOH bildet sich Indigo, mit Hydrosulfid und Sodalsg. Indigoweiß; konz. H_2SO_4 l. mit Violettfröbung, welche in eine rotbraune übergeht. — *Dehydroindigo-C,C'-diphenolat*, $C_{28}H_{20}O_4N_2$; aus Dehydroindigo in Chlf. mit Phenol und Pyridin; man schüttelt mit trockenem Aceton, wobei die Hauptmenge des Diphenolats zurückbleibt; Krystalle; zll. in h. Benzol und Chlf. — *Dehydroindigomonophenolat*, $C_{22}H_{14}O_3N_2$; ll. in Aceton. — Diphenolat spaltet sich in gelbroter Lsg. beim Kochen mit Pyridin in Phenol und Dehydro-

indigo; das Monophenolat gibt eine rote Lsg., welche keinen Dehydroindigo enthält. Diphenolat liefert beim Kochen mit NaOH oder H₂SO₄ Indigo, Monophenolat nicht. Konz. H₂SO₄ löst Diphenolat in der Kälte gelbgrün, beim Erhitzen blau; Monophenolat wird gelbbraun gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2136–49. 20/7. [27/6.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

Ludwig Kalb und Joseph Bayer, *Über 2-Phenylindolon und Phenylindoxyl*. Das Additionsvermögen der Azomethingruppe (vgl. vorstehendes Referat) wurde nun an Derivaten des hypothetischen Indolons (I.), als dessen Verdopplung man sich das Dehydroindigomolekül vorstellen kann, studiert. Die Vff. prüften das 2-Phenylindolon (V.), dessen Darst. aus 2-Phenylindol über die Isonitrosoverb. (II.), das Amino- (III.) und das Iminophenylindol (IV.) erfolgt.



Das in Substanz orangegelbe, in Ä. rein gelb gefärbte Iminophenylindol (IV.) zeigt das Verhalten eines Chinondiimins; es besitzt kräftiges Oxydationsvermögen, setzt aus verd. HJ sofort Jod in Freiheit. Hierbei, wie durchweg bei saurer Reduktion, liefert es nicht Aminophenylindol zurück, sondern wird als unl. tiefindigoblaues Derivat eines Farbstoffes gefällt, welcher vielleicht ein Kondensationsprod. von Amin u. Imin ist. Die Farbstoffbase ist violett, ihre Lsg. in Eg. grün. Es ist derselbe Körper, welcher das Aminophenylindol leicht als Verunreinigung, hervorgerufen durch Luftoxydation, begleitet (vgl. E. FISCHER, SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1071; C. 88. 751). Der chinoide Charakter des scharlachroten Phenylindolons

(V.) kommt in der Hydrierbarkeit des konjugierten Systems O : C : C : N zum Ausdruck. Das Reduktionsprod. ist das bisher nicht bekannt gewesene Phenylindoxyl (VI.). Das Oxydationsvermögen des Ketons ist schwach, auffallenderweise geringer, als das des Iminophenylindols; es setzt aus verd. HJ nur spurenweise Jod in Freiheit. Das Phenylindoxyl ist verschieden von den Verb., welche LAUBMANN (LIEBIGS Ann. 243. 246; C. 88. 180), E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2062; C. 96. II. 839) und ANGELI und ANGELICO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. I. 255; 15. II. 761; C. 1904. I. 1356; 1907. I. 732) beschrieben. Diese Verb. können nicht die Konstitution eines Phenylindoxyls haben. Phenylindoxyl ist in Substanz wie in Lsg. farblos und oxydiert sich an der Luft leicht zu einem gelben Körper, einer Oxydationszwischenstufe vom Indoxyl zum Indolon, die durch energischere Oxydationsmittel vollends in Phenylindolon übergeht. Eine farblose alkal. Lsg. (erhältlich nur bei Anwendung von Zinnoxidulalkali) scheidet von der Oberfläche her einen gelben Körper aus, welcher in seiner Zus. einem Additionsprod. von je 1 Mol. Phenylindolon und Phenylindoxyl entspricht, für welches die Vff. vorläufig Formel VII. annehmen.

Additionsprodd. und Salze. Die große Additionsfähigkeit des Dehydroindigos findet sich hier wieder, wenn auch etwas weniger ausgeprägt. Dagegen macht sich beim Phenylindolon eine deutliche Basizität bemerkbar, indem es mit Mineralsäuren unverkennbar wahre Salze liefert. Neben der Anlagerung von Disulfit erfolgt eine solche von H_2O , NH_3 , Anilin, A. und Phenol, sowie von schwachen organischen SS., wie Essig- und Propionsäure. Die Additionsprodd. sind sämtlich hellgelb gefärbt. Sie entsprechen in ihrem Verhalten der gleichen Gruppe von Dehydroindigoderivaten und dürften daher ebenfalls unter Aufrihtung der Azomethindoppelbindung zu formulieren sein, wie das schwer dissoziierende Methylalkoholat (vgl. VIII.), die leichter dissoziierenden basischen Additionsprodd. und die Disulfitverb. Hydrat, Acetat und Propionat enthalten hingegen auf je 1 Mol. der Addenden 3 Mol. Phenylindolon, leiten sich also vermutlich von einem Trimeren des Ketons ab. Dies schließt ihre Konstitution als C-Additionsprodd. nicht aus. Die SS. sind sehr fest gebunden. Sicher liegen keine Salze vor. Die Konstitution und Dissoziationsfähigkeit des Trimeren würde sich durch Verkettung der Moleküle mittels der Azomethingruppen (wie im Anhydroformaldehydanilin) erklären lassen. Dem Hydrat, Acetat und Propionat wäre dann das Schema:

$$HN \cdot C \cdot N \cdot C \cdot N \cdot C \cdot O \cdot X \quad (X = H, OCOCH_3 \text{ und } OCOC_2H_5) \text{ zugrunde zu legen.}$$

Scharf unterschieden von dieser Reihe gelber Additionsprodd. sind die äußerst leicht dissoziierenden, tief gefärbten Verb. des Phenylindolons mit starken SS. Das Chlorhydrat ist in Pulverform braunrot, in Chlf.-Lsg. mit äth. HCl rein und tief rot; ohne Säurezusatz dissoziiert die Verb. mit indifferenten Mitteln schon in der Kälte, u. man erhält orangefarbene Lsgg. des freien Ketons. Auch die Lsgg. desselben in H_2SO_4 , starker Ameisensäure und in Chlf.-Trichloressigsäure sind rot. Dissoziationserscheinungen und Halochromie weisen also eindeutig darauf hin, daß mit starken SS. wahre Salze entstehen, dem Chlorhydrat z. B. Formel IX. zuzuschreiben ist. — Diese Tatsachen stützen die Auffassung, daß das Chlorhydrat des Dehydroindigos, bei welchem keine Halochromie festzustellen war, als C-Additionsprod. aufzufassen ist (vgl. vorhergehendes Referat). Die Farbe des Phenylindolonchlorhydrats beweist, daß bei der B. wahrer Salze von Indolonderivaten, also auch vom Dehydroindigo, mit gutem Grunde Halochromie erwartet werden kann. Die Gleichartigkeit der Farbvertiefung beim Phenylindolonchlorhydrat und -sulfat zeigt ferner, daß im Falle des Dehydroindigos der Hinweis auf seine blaue Schwefelsäurerk. u. auf deren Gegensatz zur gelben Farbe des Chlorhydrats berechtigt war.

Phenylwanderung im Pyrrolkern. Wie H u. Carboxyl (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1455; C. 1911. II. 215), wandert auch die Phenylgruppe im Pyrrolkern. Phenylindolon (V.) l. sich beim Erwärmen mit verd. alkoholhaltiger NaOH unter Entfärbung auf. Beim Ansäuern fällt 3-Phenyldioxyindol (X.) aus. Die früher angeschnittene Analogie mit der Benzilsäureumlagerung ist hier vollkommen. Phenylindolon ist ein cyclisches Derivat des Benzils.

Experimenteller Teil. 3-Isonitroso-2-phenylindol (II.); aus rohem Phenylindol in Eg. u. $NaNO_2$; Krystalle aus NaOH + Essigsäure); gibt mit NaOH, Sprit und Natriumhydrosulfit 3-Aminophenylindol (III.); durch Oxydation desselben in Bzl. mit PbO_2 entsteht 3-Imino-2-phenylindol, $C_{14}H_{10}N_2$ (IV.); orange gelbe Blättchen (aus Bzl.); F. 114,5°; ll. in Ä. mit rein gelber Farbe, swl. in verd. Mineralsäuren; geht mit rauch. HCl oder konz. H_2SO_4 in 2-Phenylindolon, $C_{14}H_9ON$ (V.), über; die freie Base entsteht aus dem Chlorhydrat in Bzl. mit gepulvertem Kalk; scharlachrote, flache Spieße (aus Ä.); F. 102°; verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen zu gelbroten, heftig reizenden Dämpfen; ist mit indifferenten Mitteln, wie Bzl., etwas flüchtig; sl. in Chlf.; swl. in W. und verd. SS. als Hydrat (gelbes Pulver); konz. H_2SO_4 färbt dunkelrot. — $C_{14}H_9ON \cdot HCl$; rotbraune Nadeln. — C-Acetat des tri-

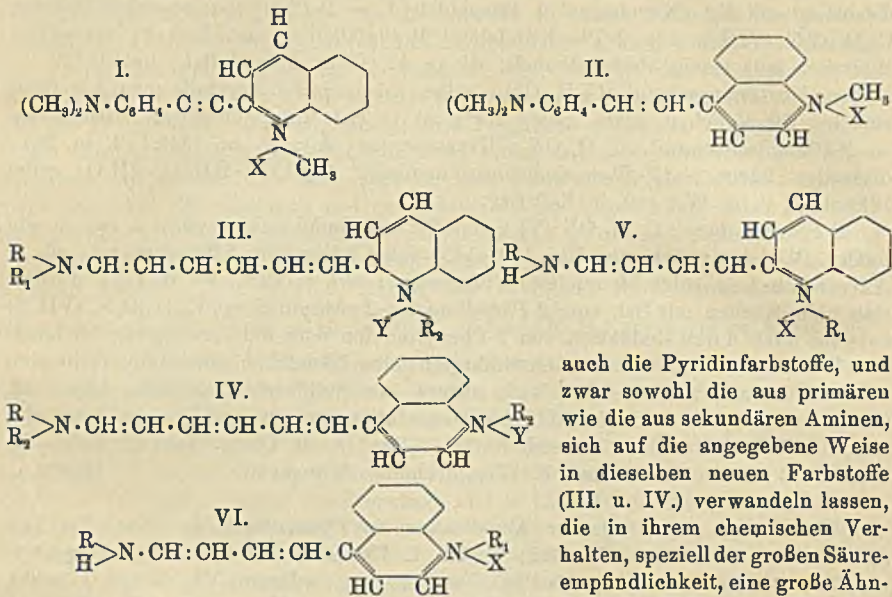
meren 2-Phenylindolons, $C_{44}H_{41}O_6N_3$; aus Phenylindolon beim Stehen mit Eg.; hellgelbe Nadeln (aus Aceton); F. um 168° nach Rotfärbung; wl. in Chlf. — *C-Propionat des trimeren 2-Phenylindolons*, $C_{45}H_{32}O_5N_3$; aus Phenylindolon und Propionsäure; hellgelbes Krystallpulver; F. 204° (von etwa 180° an Rotfärbung). — *Hydrat des trimeren 2-Phenylindolons*, $C_{42}H_{28}O_4N_3$; aus 2-Phenylindolon und CH_3J beim Stehen; gelbe Nadelchen (aus Chlf.); F. 168° ; wl. in Bzl. und Ä.; unl. in h. W.; dissoziiert mit Eg., Nitrobenzol u. Benzaldehyd. — *2-Phenylindolonmethylalkoholat*, $C_{15}H_{13}O_2N$ (VIII.); aus 2-Phenylindolon, Methylalkohol und Ätzkali; vierseitige Blättchen (aus wenig Methylalkohol); sl. in A., ll. in Ä. und Bzl., unl. in W. — *2-Phenylindolonammoniak*, $C_{14}H_{12}ON_2$; gelbe, prismatische Krystalle (aus Ä.); färbt sich bei 93° rötlich u. schm. gegen 168° ; zll. in Bzl. unter teilweiser Dissoziation. — *2-Phenylindolonanil*, $C_{20}H_{18}ON_2$; Krystalle (aus Ä.); F. ca. 134° ; zll. in Bzl.; dissoziiert leicht. — *2-Phenylindolonkaliumdisulfid*, $C_{14}H_8ON \cdot KHSO_3 \cdot 2H_2O$; gelbe Blättchen; ll. in W.; swl. in KCl-Lsg.

2-Phenylindoxyl, $C_{14}H_{11}ON$ (VI.); aus 2-Phenylindolonchlorhydrat u. salzsaurem $SnCl_2$; Blättchen; färbt sich bei 140 – 145° unter teilweisem Schmelzen rot; sl. in Ä.; die äth. Lsg. zeigt blauviolette Fluorescenz; zwl. in CCl_4 , wl. in Lg.; oxydiert sich beim Kochen mit Bzl. zum *2-Phenylindolon-2-phenylindoxyl*, $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (VII. ?); entsteht auch durch Reduktion von 2-Phenylindolon oder bei Vereinigung der Lsgg. von 2-Phenylindolon und 2-Phenylindoxyl; gelbe Nadelchen (aus Bzl.); färbt sich von 178° an rot; F. 180 – 181° ; swl. unzers., in indifferenten Mitteln; höher sd. (Toluol und Xylol) lösen leicht unter Dissoziation und Orangefärbung; beständig gegen h. W., verd. SS. u. h. verd. NaOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2150–62. 20/7. [27/6.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

W. König, *Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe*. Nach DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 692; C. 91. I. 753) sind die Cyanine u. Isocyanine als Derivate von N-Alkyl- α -chinolonen aufzufassen, während Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 100; C. 1906. I. 763) eine Verschweißung der Komponenten in γ -Stellung des Chinolinkernes angenommen hat; andererseits betrachtet KAUFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 690; C. 1911. I. 1140) die genannten Farbstoffe als normale Kondensationsprodd. alkylierter o-Aminoaldehyde mit Chinaldinium- u. Lepidiniumsalzen. Die DECKERSche Formel erscheint als die unwahrscheinlichste, vor allem weil es nicht gelingt, aus N-Alkyl- α -chinolonen direkt Cyanine zu synthetisieren; ferner läßt Vf. auch die von ihm aufgestellten Formeln fallen, weil die S. 836 beschriebenen Vertreter einer neuen Gruppe von Indolechinolinfarbstoffen, die unzweifelhaft die dort angegebene Struktur haben, sich den Cyaninen völlig unähnlich verhalten. Der wichtigste Unterschied ist der, daß die Chinolinindolfarbstoffe gegen HNO_2 unempfindlich sind, während sowohl die Cyanine wie die Isocyanine mit HNO_2 momentan gelblichweiße, feste Substanzen geben, die alle Eigenschaften von Nitrosaminen aufweisen. Man erhält sie, wenn man die konz. Lsgg. der Dichlorhydrate des Äthylrots oder des blauen Cyanins mit $NaNO_2$ in der Kälte versetzt, als gelblichen, rasch verharzenden Nd., ll. in A. u. Ä.; mit Alkalien wird die alkoh. Lsg. grün. Versetzt man sie mit HCl und wenig Zinkstaub, so läßt sich bald durch Zusatz von NaOH das ursprüngliche rote oder blaue Cyanin wiedergewinnen.

Die KAUFMANNschen Formeln mit der offenen Kette werden allen Eigenschaften der Cyanine gerecht. Als Chromophor ist die lange, beim Äthylrot aus 5, beim blauen Cyanin aus 7 Gliedern bestehende Kette konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen anzusprechen, als hauptsächliche auxochrome Gruppe die o-ständige Alkylaminogruppe. — p-Dimethylaminobenzaldehyd kondensiert sich mit Chinaldinium- u. Lepidiniumsalzen bei Ggw. von Piperidin leicht zu teilweise gut krystallisierenden, blauroten bis violetten, basischen Farbstoffen (I. und II.), welche die typische

Eigentümlichkeit der Cyanine zeigen, schon durch schwache SS. nahezu vollständig entfärbt zu werden, während sie gegen Alkalien außerordentlich viel beständiger sind. — Eine große Zahl neuer Farbstoffe wurde zugänglich durch Kondensation von Aldehyden der Formel $\begin{matrix} \text{Aryl} \\ \text{Alkyl} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen etc. bei Ggw. von Piperidin. Besonders wichtig ist, daß



auch die Pyridinfarbstoffe, und zwar sowohl die aus primären wie die aus sekundären Aminen, sich auf die angegebene Weise in dieselben neuen Farbstoffe (III. u. IV.) verwandeln lassen, die in ihrem chemischen Verhalten, speziell der großen Säureempfindlichkeit, eine große Ähnlichkeit mit den echten Cyaninen

aufweisen. Den Isocyaninen ähnliche Prodd. der Konstitution V. und VI. erhält man, wenn man die Salze der Dianilide des β -Oxyacroleins bei Ggw. von Piperidin mit Chinaldiniumsalzen umsetzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 166—74. 2/7. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Donald D. van Slyke, *Die Bedingungen für die vollständige Hydrolyse von Proteinen.* Verschiedene Eiweißkörper, nämlich Casein, Edestin, Weizengliadin, Eialbumin, Ochsenhämoglobin und Weizengluten, wurden sowohl mit 20%ig. HCl auf 100°, wie auch mit $\frac{3}{1}$ -n. HCl auf 150° erhitzt; nach Ablauf von 10, 24 und 48 Stdn., bezw. 1½, und 3 Stdn., wurde ermittelt, wieviel NH₃, Gesamt-N, Amino-N und Melanin im Reaktionsprod. enthalten war. Die Vers. lehren, daß der Prozentgehalt des Reaktionsprod. an Amino-N ein bestimmtes Maximum erreicht, und zwar dann, wenn die saure Hydrolyse des Proteins vollständig ist; das Maximum ist dasselbe, gleichgültig, ob die Hydrolyse bei 100 oder bei 150° vor sich geht. Die Angabe von HENRIQUES u. GJALDBAEK (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 8; C. 1910. II. 594), daß aus Eialbumin durch Erhitzen mit 20%ig. HCl auf 100° nur 90% des durch Erhitzen mit $\frac{3}{1}$ -n. HCl im Autoklaven auf 150° zu gewinnenden Amino-N abgespalten würden, hat sich nicht bestätigt gefunden. (Journ. of Biol. Chem. 12. 295—99. August. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Frederick P. Gay und T. Brailsford Robertson, *Ein auf Immunitätsreaktionen beruhender Vergleich des aus Casein abgespaltenen Paranucleins mit synthetischem Paranuclein.* Paranuclein und synthetisches Paranuclein A, dargestellt aus den

filtrierten Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse einer annähernd 4%ig. neutralen Lsg. von K-Caseinat durch Behandlung mit reinem Pepsin bei 36°, wurden in der Weise miteinander verglichen, daß man Meerschweinchen Lsgg. von peptischen Verdauungsprodd., von Paranuclein und von synthetischem Paranuclein A subcutan verabfolgte, ihnen nach 28 Tagen die gleichen Substanzen intravenös injizierte und beobachtete, ob anaphylaktische Erscheinungen auftraten. Dabei erwiesen sich Paranuclein und das synthetische Paranuclein A als identisch; ihre Wrkg. war aber deutlich verschieden von der der peptischen Verdauungsprodd. — Mit einem Anticasein serum angestellte Alexinfixierungsverss. führten zu den gleichen Ergebnissen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 233—37. August. University of California.)

HENLE.

Physiologische Chemie.

T. Brailsford Robertson, *Über den nichtenzymatischen Charakter des Oocytins (der Oocytase)*. Es wurde das Verhalten der aus Ochsenblutserum isolierten *Oocytase* (S. 131) gegenüber basischem und neutralem K-Caseinat, gegenüber Triacetin, Triolein, Triolein + Lipase aus Castorbohnen, Amygdalin, und gegenüber Guajak + H₂O₂ untersucht. Dabei zeigte sich, daß *Oocytase* weder eine Alkaliproteinase oder Säureproteinase, noch eine Lipase oder Peroxydase ist, und daß sie weder die Hydrolyse von β -Glucosiden, noch die des Trioleins durch Ricinuslipase beeinflusst. Es scheint demnach, daß die *Oocytase* kein Enzym ist, und sie soll deshalb in Zukunft *Oocytin* genannt werden. Das aus den Spermatozoen von *Strongylocentrotus purpuratus* isolierte befruchtende Agens (S. 850) scheint ebenfalls kein Enzym zu sein, denn die membranbildende Fähigkeit der Spermatozoen erwies sich als in hohem Grade abhängig von ihrer Konzentration. *Oocytin* ist auch kein Eiweißkörper, denn es gibt weder die MILLONSche, noch die Xanthoprotein- oder Biuretreaktion. (Journ. of Biol. Chem. 12. 163—73. August. University of California.)

HENLE.

T. Kumagai, *Zur Frage der Hitzebeständigkeit der gebundenen Antikörper*. Entsprechend den Angaben von FRIEDBERGER und PINZOWER und im Gegensatz zu der Annahme BESSAUS gehen die Resultate der mitgeteilten Verss. dahin, daß gekochte Bakterien einem Serum das Agglutinin völlig zu entziehen vermögen, wogegen beladenen und gekochten Bakterien diese Fähigkeit im wesentlichen abgeht. Diese Tatsache beruht wahrscheinlich auf der Thermoresistenz der einmal verankerten Agglutinine, im Gegensatz zu freien. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 269—79. 28/8. [17/5.] Tokio. Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Georg Joachimoglu, *Über Anaphylaxie. Weiteres über Anaphylatoxinbildung aus Bakterien von peptonfreien Nährböden, zugleich ein Beitrag zur Frage der quantitativen Verhältnisse bei der Giftbildung*. Es wird gezeigt, daß im Gegensatz zu BESREDKA u. STRÖBEL (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 123; C. 1912. I. 1484. 1730) und in Übereinstimmung mit den bei anderen Bakterien von FRIEDBERGER und seinen Mitarbeitern gewonnenen Resultaten auch Tuberkelbacillen, die auf albumosefreien Nährböden gewachsen sind, Anaphylatoxin bilden. Zugleich bestätigen diese Verss. wieder die von H. ARONSON bestrittene Tatsache, daß größere Antigenmengen für die Abspaltung des Anaphylatoxins hinderlich sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 280—84. 28/8. [17/5.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Carl H. Browning, John Cruicksbank und Walter Gilmour, *Die Lecithine verschiedener Organextrakte: ihre Wirkung als syphilitische Antigen- und Cobragift-hämolytine in Beziehung zu ihren Jodzahlen*. Vff. untersuchten Lecithinpräparate aus Ochsenleber, -herz und -niere, aus der Leber, dem Herzen und Gehirn von Schwein, aus Schafsleber und aus Eidotter. Die Komplementmenge, die unter dem Einflusse des Lecithins bei der WASSERMANNschen Rk. gebunden wird, wechselt nach dessen Herkunft aus den verschiedenen Organen; die Komplementabsorption ist am höchsten beim Herzlecithin und am niedrigsten beim Eidotterlecithin. Die verschiedenen Lecithinpräparate üben an und für sich alle nur eine geringe und fast gleiche antikomplementäre Wrkg. aus. Zusammen mit Cobragift wirkt Eidotterlecithin in geringem Grade stärker hämolytisch als die Präparate aus Herz oder Leber. Bei Ggw. von syphilitischem Serum bewirkt der Zusatz von Cholesterin zum Lecithin in allen Fällen eine bedeutende Zunahme der Komplementabsorption.

Einige Präparate von Ochsenherzlecithin absorbieren in Ggw. von Cholesterin zusammen mit erhitztem n. Menschenserum eine genügende Menge von Komplement, um eine positive WASSERMANNsche Rk. vorzutäuschen. Deshalb sind sie für diagnostische Zwecke zur Entdeckung einer syphilitischen Infektion ungeeignet. Nach den Vff. gibt es kein zuverlässigeres oder empfindlicheres Verf. zur Ausführung der syphilitischen Rk. als die quantitative Best. der Komplementmengen, die von einem bestimmten Gemisch des Patientensersums mit Ochsenleberlecithin und Lecithincholesterin gebunden werden.

Die Jodwerte nach HÜBL verschiedener, nach einer gleichmäßigen Methode dargestellten Lecithine zeigen deutliche Unterschiede; so wurden beträchtliche Differenzen bei zwei Präparaten aus n. Ochsenlebern beobachtet. Dagegen können Lecithine verschiedenen Ursprungs, wie Eidotter und Ochsenleber, fast die gleichen Jodzahlen liefern. Im allgemeinen besteht kein Parallelismus zwischen dem Jodwert und der syphilitischen Antigenwrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 284—302. 28/8. [17/5.] Glasgow. Pathologisches Lab. d. Univ.)

PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Über die Spezifität der Komplementbindungsreaktionen mit alkoholischen Parasitenextrakten* IV. Mitteilung. *Über antigene Eigenschaften von Lipoiden*. (Vgl. auch Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 7. 732; C. 1910. II. 1680.) Die Komplementbindungsrk. alkoh. Parasitenextrakte (Bandwurm) mit Seren von Parasitenträgern und mit Parasitenextrakten immunisierter Kaninchen ist streng spezifisch. Der Beweis hierfür läßt sich durch quantitative Auswertung der Sera führen. Hierbei tritt die große quantitative Differenz gegenüber der Reaktionsfähigkeit unspezifischer, z. B. luctischer Sera, klar zutage. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 14. 355—58. 28/8. [31/5.] Stettin. Serobakter. Lab. d. Stadtkrankenhauses.)

PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Über die komplementbindenden Bestandteile des Tuberkelbacillus*. V. Mitteilung. *Über antigene Eigenschaften von Lipoiden*. Nachdem festgestellt war, daß das spezifische Komplementbindungsvermögen alkoh. Bandwurmextrakte durch die acetoneunl. Lipoiden bedingt ist (vgl. vorst. Ref., ferner Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 7. 732; 9. 530; C. 1910. II. 1680; 1911. II. 36), wurden analoge Unterss. auch an bakteriellen Antigenen angestellt; als geeignetes Objekt boten sich hier die lipidreichen Tuberkelbacillen. Das spezifische Komplementbindungsvermögen der letzteren ist im wesentlichen an 2 Fraktionen gebunden, die beide in Bzl., PAc. u. Ä. l., in Aceton unl. sind, u. von denen die eine sicher, die andere wahrscheinlich von Phosphatiden gebildet wird. Die anderen Fraktionen, Fette, Fettsäuren und Wachs geben, wenigstens mit dem zur Unters. benutzten

Höchster Tuberkuloseserum, keine oder nur sehr schwache Komplementbindung. Die völlig extrahierten Bacillen reagieren ebenfalls nur schwach mit Tuberkuloseserum. Nach den Angaben von MÜCH hergestellte Fettsäure- u. Nastinpräparate (Beitr. z. Klin. d. Tuberkulose 20. 311) gaben mit dem Höchster Serum keine Komplementbindung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 14. 359 bis 363. 28/8. [31/5.] Stettin. Serobakteriol. Lab. d. Stadtkrankenhauses.) PROSK.

S. Bergel, *Experimentelle Untersuchungen über Wesen und Ursprung der Hämagglutination*. Diese stellt einen chemischen Vorgang dar, der auf einer Verklebung der Lipoidhülle der roten Blutkörperchen beruht und durch die Einw. des lipolytischen Enzyms der einkörnigen weißen Blutkörperchen und ihrer Bildungsstätten, sowie des sekundär in die Blut- u. Gewebsfl. ergossenen Enzyms bedingt ist. Die Hämagglutination ist eine spezifische Antikörperbildung, indem das Lipoid der roten Blutkörperchen als Antigen und die sich spezifisch einstellende Lipase der einkörnigen weißen Blutkörperchen, ihrer Bildungsorgane u. der Blut-Gewebsfl. als Antikörper wirkt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 14. 255—68. 28/8. [16/5.] Hohensalza.) PROSKAUER.

J. Dunin-Borkowski, *Versuch einer chemischen Theorie der Hämolyse und der Hämagglutination*. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 608; C. 1911. I. 825 und DUNIN-BORKOWSKI u. GIESZCZYKIEWICZ, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 746; C. 1911. I. 1145.) Vf. sucht die Erscheinungen der *Hämolyse und Agglutination* vom Standpunkte der chemischen Beschaffenheit sämtlicher Bestandteile des roten Blutkörperchens zu betrachten. Auf Grund seiner Unters. kommt er zur Aufstellung folgender Sätze: 1. Diejenigen physikalischen Faktoren, welche das gleichzeitige Bestehen von verschiedenen Eiweißkörpern nebeneinander unter Beibehaltung der natürlichen Beziehungen unmöglich machen, üben hämolytische Wrkg. aus (W., Wärme, elektr. Entladungen, A. usw.). — 2. Stoffe, welche mit irgendwelchen Bestandteilen der Blutkörperchen l. Verbb. eingehen, müssen hämolytisch wirksam sein (typisch für SS. und Basen). — 3. Eiweißfällende Mittel, welche sich im überschüssigen Eiweiß auflösende Ndd. erzeugen, müssen in schwachen Konzentrationen hämolytisch, in stärkeren agglutinierend wirken. — 4. Hämoglobinfallende Mittel wirken ausschließlich agglutinierend; Hämolyse kann dabei unmöglich vorkommen. — 5. Der Wirkungsmechanismus der hämolytischen Sera besteht darin, daß der Amboceptor fallend, das Komplement den Nd. auflösend wirkt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe B. 175—88. [3/3.*]) KEMPE.

J. Effront, *Über den Nährwert der Hydrolysenprodukte der Eiweißkörper*. Die Arbeiten von ABDERHALDEN haben gezeigt, daß das bei der vollständigen Hydrolyse der Eiweißkörper erhaltene Gemisch von Abbauprod. hinsichtlich seines Nährwertes den Eiweißstoffen gleichwertig ist. Vf. hat sich schon lange mit der Verwendung eines derartigen Gemisches als Nahrungsmittel beschäftigt. 1899 konnte er bereits zeigen, daß man mit dem biuretfreien Prod., das man bei der Hydrolyse von eiweißreichen Stoffen mit Mineralsäuren erhält, Hunde im Stickstoffgleichgewicht halten kann. Auch klinische Verss. am Menschen mit dem Gemisch der Abbauprod. des Blutalbumins zeigten, daß ein solches Präparat einen hohen Nährwert besitzt. Man braucht, um derartige N-haltige Nährpräparate herzustellen, nicht von reinen Eiweißkörpern auszugehen, sondern kann Stoffe wie Treber, Heu und ähnliche direkt der Hydrolyse unterwerfen. Aus 100 kg Heu erhielt Vf. ein Prod., welches 36 kg Zucker u. 8,3 kg Eiweißstoffe ($N \times 6,25$) enthielt. (Moniteur scient. [5] 2. II. 425—43. Juli.) KEMPE.

Ernst Wilke, *Physikalisch-chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Nervenphysiologie*. Im Gegensatz zu älteren Forschern faßt der Vortragende die Reizleitung als einen rein mechanischen Vorgang, bestehend in elastischen Schwingungen, auf. Zur Erklärung des Aktionsstromes wurden Verss. mit Gelatine-zylindern gemacht und gefunden, daß sich durch mechanische Deformationen Potentialdifferenzen bis zu 15 Millivolt erzeugen lassen. Geringe Zusätze können die innere Reibung und damit die elastischen Eigenschaften des Nerven vollständig verändern. Auf diese Weise dürfte die *Wrgk. der Narkotica* zu erklären sein. Daß bei der elektrischen Reizung des Nerven Oszillationen auftreten, wurde direkt photographisch nachgewiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 644—45. 1/8. [18/5.]*) Vortr. Deutsche Bunsengesellschaft Heidelberg-Heidelberg.) SACKUR.

Otto Folin und W. Denis, *Proteinstoffwechsel vom Standpunkt der Blut- und Gewebsanalyse*. IV. Mitteilung. *Resorption vom Dickdarm aus*. (Forts. von S. 938.) Katzen, deren Dickdarm man durch Ligaturen an der Ileo-Coecalklappe und am unteren Ende des Mastdarms abgebunden hatte, injizierte man in den Dickdarm hinein Lsgg. von Harnstoff, Glykokoll, Alanin, Kreatinin u. WITTESchem Pepton; nach Ablauf bestimmter Zeitabschnitte analysierte man das arterielle und venöse Blut auf seinen Gehalt an Harnstoff und an Gesamt-Nichtprotein-N. Die Verss. lehren, daß die Resorption vom Dickdarm her eine verhältnismäßig langsame ist, daß sie aber doch rasch genug verläuft, um eine merkliche Anhäufung der resorbierten Prodd. im Blut zu verursachen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 253—57. Aug. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Otto Folin und Henry Lyman, *Proteinstoffwechsel vom Standpunkt der Blut- und Gewebsanalyse*. V. Mitteilung. *Resorption vom Magen aus*. Katzen, deren Magen man an der Cardia u. am Pylorus abgebunden hatte, injizierte man in den Magen hinein Lsgg. von Glykokoll, Alanin, WITTESchem Pepton, Kreatinin und Harnstoff; vor und während der Verss. analysierte man das arterielle und venöse Blut der Tiere auf seinen Gehalt an Nichtprotein-N und an Harnstoff. Die Verss. lehren, daß N-haltige Prodd. vom Magen aus resorbiert werden; nur mit Kreatinin wurden abweichende Resultate erhalten, indem eine Resorption desselben vom Magen aus nicht erfolgte. (Journ. of Biol. Chem. 12. 259—64. Aug. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Walter Schoeller und Walther Schrauth, *Neuere Anschauungen über den Chemismus der Gift- und Heilwirkung organischer Quecksilberverbindungen*. Die mit Natronlauge nicht mehr, wohl aber noch mit H_2S reagierende Körperklasse von Hg-Verbb. bezeichnen Vff. als „pseudokomplexe“, während sie den Ausdruck „halbkomplexe“ nunmehr für die Verbb. in Anspruch nehmen, in denen das Hg nur mit einer Valenz am Kohlenstoff gebunden ist (vgl. Biochem. Ztschr. 33. 381). Mit der Festlegung einer Valenz des Metalles durch den organischen Rest entfällt gleichzeitig auch ein Teil seiner physiologischen Wirkung. Bei den „vollkomplexen Verbindungen“, d. h. bei denen, welche beide Valenzen an organische Reste gebunden enthalten, und die auch bei längerem Kochen mit Alkalisulfiden keine HgS-Fällung mehr geben, ist die Desinfektionskraft völlig verloren gegangen. Die physiologische Wrgk. eines Hg-Präparates ist demnach in hohem Maße abhängig von dem Grade der Reaktionsfähigkeit, welche das Metall dem Organismus gegenüber besitzt, d. h. von dem Gehalt an disponibler chemischer Energie, von seiner „Restaffinität“ (vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 66. 497; 70. 24; C. 1910. II. 1395; 1912. I. 596). Diese Restaffinität erreicht bei den Salzen ihr theoretisches Maximum, in den vollkomplexen Verbb. ihr Minimum, in den pseudo-

und halbkomplexen Verb. durchläuft sie aber eine große Skala physiologischer Wrkgg. Aber die Bindungsart des Hg ist hierfür allein nicht maßgebend; der Organismus besitzt die Fähigkeit, selbst vollkomplexe Verb. zu zers., wenn ihm die dazu nötige Zeit verbleibt. Der zweite Faktor, der für die Giftigkeit der Hg-Verb. von entscheidendem Einfluß ist, ist die Ausscheidungsgeschwindigkeit. Zusammenfassend läßt sich die Giftigkeit der Hg-Verb., von der primären Molekularwrkg. abgesehen, auffassen als eine Resultante aus der Giftigkeit und der Ausscheidungsgeschwindigkeit, wobei unter Zersetzlichkeit die Möglichkeit, das Hg an den Organismus abzugeben verstanden wird. Dieses Gesetz ist anscheinend auch für andere komplexe Verb. gültig.

Betreffs der Heilwrkg. ist bis heute noch kein vollkomplexes Präparat bekannt, das bei menschlicher Syphilis eine Wrkg. gezeigt hätte; Vf. sind der Ansicht, daß solche 2-fach an C gebundene Hg-Präparate nur dann zu einer Wrkg. gelangen können, wenn sie der Organismus zu halbkomplexen spalten kann. Berücksichtigt man die Verss. von F. BLUMENTHAL (Biochem. Ztschr. 32. 59; C. 1911. I. 1524), so hat man von dem chemischen Standpunkte mit 2 Möglichkeiten zu rechnen; entweder werden die komplexen Moleküle in gleichartiger Weise umgewandelt (Kuppelung oder Reduktion), oder es wird aus allen das Hg abgespalten und in eine ganz neuartige Verb. übergeführt. Die verschiedene Intensität der Heilwrkg. auch bei Stoffen der gleichen Gruppe, z. B. der Oxyquecksilbersalicylsäure (Asurol, Enesol, Embarin) würde alsdann zurückzuführen sein entweder auf die Unterschiede in der Molekularwrkg., d. h. auf eine verschiedene Affinität der entsprechenden Umwandlungsprodd. den Spirochaeten gegenüber, oder auf die nach Zeit und Menge verschiedene Produktion desselben neuartigen Abbauprod. Beim Zustandekommen der Heilwrkg. einer Hg-Kur hat der menschliche Organismus die chemische Hauptarbeit zu leisten, solange, bis man in der Lage ist, das wirksame Prinzip von vorneherein darzureichen (vgl. auch S. 1051 [SCHOELLER, SCHRAUTH, SCHILLING u. v. KROGH]). (Mediz. Klinik 1912. Nr. 29. Berlin. Chem. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

J. Böeseken und H. I. Waterman, *Bemerkungen, betreffend die giftigen Eigenschaften des Methylalkohols*. Daß Methylalkohol im Gegensatz zu Äthylalkohol so außerordentlich giftig wirkt, dürfte darauf beruhen, daß er im Organismus vermutlich größtenteils in Formaldehyd umgesetzt wird, wogegen Äthylalkohol bei der Oxydation nützliche oder harmlose Substanzen, wie Essigsäure, Glykolsäure und Glyoxylsäure, liefert. (Chemisch Weekblad 9. 694—96. 24/8. Delft.) HENLE.

Herr und Frau Victor Henri, *Reizbarkeit der Organismen durch ultraviolette Strahlen. Gesetz des thermischen Unabhängigkeit. Ermüdungs- und Erholungserscheinungen*. (Vgl. S. 624.) Bei der Reaktion eines Tieres gegen ultraviolette Strahlen sind folgende sukzessive verlaufende Prozesse zu unterscheiden: photochemische Wrkgg. in den Geweben, Diffusion der Reaktionsprodd. bis in die Enden der sensiblen Nerven, Übertragung des Reizes auf die Nervenzentren u. von dort auf die motorischen Organe, Muskelkontraktionen. Wird ein Tier nur sehr kurz bestrahlt, so reagiert es nicht. Verlängert man allmählich die Dauer der Bestrahlung, so wird eine Grenze erreicht, bei der das Tier erst nach einer gewissen Latenzzeit ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ Sekunde) reagiert. Die Reizbarkeit durch ultraviolette Strahlen erwies sich als unabhängig von der Temp. Da von den physikalisch-chemischen Vorgängen nur die photochemischen und osmotischen Rkk. nicht oder wenig von der Temp. beeinflußt werden, so scheint die Schwellendauer der Reizbarkeit nur durch photochemische und Diffusionsprozesse bedingt zu sein, die sich an der Peripherie abspielen. Die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen haben ihren

Sitz vor allem in den peripherischen Organen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 414—17. [5/8.*])

BUGGE.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

Charles Klecki, *Einwirkung der Radiumemanation auf die Phagocytose der Mikroben.* Vf. ließ die Radiumemanation, welche einer ca. 1000000 Einheiten im Liter enthaltenden Lsg. von Radiumbromid entwich, auf ein Gemisch von weißen Blutkörperchen u. Bakterien verschiedener Art einwirken. Je nach der Bakterienart war die Wrkg. der Emanation verschieden: Die Phagocytose von Bac. coli und die von staphylococcus pyogenes aureus wurde verstärkt, die aber des Tuberkelbacillus geschwächt. Die Emanation wirkt sowohl auf die Blutkörperchen, wie auf die Mikroben. Die Wrkg. auf letztere ist je nach der Bakterienart verschieden. Die Verstärkung der Phagocytose des Bac. coli durch die Radiumemanation wird hauptsächlich durch die anregende Wrkg. auf die Phagozyten hervorgerufen und erst in zweiter Linie durch die Einw. der Emanation auf die Mikroben. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. 1912. [Reihe B.] 74—86. [4/3.*] Krakau. Inst. f. allgem. u. exper. Pathologie d. Univ.)

KEMPE.

Bengt Lidforss, *Über die Chemotaxis eines Thiospirillum.* Ein farbloses Schwefelbakterium, in dessen farblosem Plasma zahlreiche perlschnurartig eingelagerte Schwefelkörnchen zu sehen waren, wurde auf seine chemische Reizbarkeit untersucht. Bei schwacher Vergrößerung u. sehr rascher Eigenbewegung erschien der ganze Körper rotbraun, fast wie die Farbe frisch gefällten Kupferoxyduls, makroskopisch bildeten die Spirillen eine weißgrauliche Trübung. Es trat in einem Gefäß auf, welches mit Teichwasser, etwas Schlamm und überwinterten, teilweise abgestorbenen Charazweigen angefüllt war. Neue Kulturen verschwanden nach 8—10 Tagen. Ende März, nach Abschmelzen der Eisschicht auf dem Teich, verschwand das Thiospirillum definitiv, auch bei Ansetzung neuer Kulturen. — Schwefelhaltige Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Kaliumsulfhydrat u. Natriumthiosulfat erwiesen sich als energische Chemotropica, während Chloride, Nitrate, Sulfate u. Carbonate von K, Na, Ca u. NH_4 bei niedriger Konzentration wirkungslos waren, bei höheren Konzentrationen ($1/20$ — $1/10$ Mol.) repulsiv wirkten. Hämoglobin, Albumin, Pepton und Asparagin waren wirkungslos; chemotaktisch wirkten dagegen die einwertigen Alkohole der Fettreihe, aliphatische Ketone u. Aldehyde, zweiwertige Alkohole, schwach auch das Glycerin, wirkungslos waren dagegen Erythrit und Mannit. Stark positiv chemotaktisch wirkten Äthyläther und Chlf., positiv Essigsäure und Milchsäure, sehr stark positiv Xylol und Phenol und Benzaldehyd, etwas schwächer Resorcin u. Hydrochinon, noch schwächer Phloroglucin, ohne Wrkg. war Benzoesäure. Das Thiospirillum war gegen Schwankungen in der Zus. des Mediums sehr empfindlich. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 262—74. 27/6. [22/5.] Botan. Inst. d. Univ. Lund.)

BLOCH.

Arthur I. Kendall und Chester J. Farmer, *Studien über Bakterienstoffwechsel. III.* Die S. 857 beschriebenen Verss. sind fortgesetzt und auf weitere Bakterienkulturen übertragen worden; die neu untersuchten Bakterien sind Bacillus diphtheriae, Micrococcus aureus, Streptococcus pyogenes, B. mesentericus. Die Verss. lassen, ebenso wie die früheren, eine deutliche eiweißsparende Wrkg. der Dextrose erkennen. — Micrococcus aureus erzeugte in dem zuckerfreien Medium im Verlauf der ersten 6 Tage zunehmende Mengen S.; alsdann schlug die Rk. des Mediums plötzlich um u. wurde stark alkal. Vermutlich wird das Kohlenhydrat-

radikal des WITTEschen Peptons am 6. Tage erschöpft, und der Bacillus greift alsdann die eigentlichen Proteinbestandteile desselben an. Außer Micrococcus aureus zeigten Säurebildung in zuckerfreiem Medium Streptococcus pyogenes und Bacillus dysenteriae SHIGA; diese Bakterien besitzen offenbar eine besondere Affinität für das Kohlenhydratradikal des Proteinmoleküls. (Journ. of Biol. Chem. 12. 215—18. Aug. HARVARD Medical School.) HENLE.

Arthur I. Kendall, Chester J. Farmer, Edward P. Bagg jun. und Alexander A. Day, *Studien über Bakterienstoffwechsel. IV.* Ein ähnliches Verhalten wie Micrococcus aureus, Bacillus dysenteriae SHIGA und Streptococcus pyogenes (Säurebildung in zuckerfreien Medien) zeigten Pneumococcus und verschiedene Streptokokkenkulturen, welche von Scharlachpatienten, aus der Vagina und von Patienten stammten, die an Septikämie und an Cellulitis litten. (Journ. of Biol. Chem. 12. 219—21. Aug. HARVARD Medical School.) HENLE.

Arthur W. Dox und Leonard Maynard, *Autolyse von Schimmelkulturen.* Kulturen von Penicillium expansum, Aspergillus niger und Penicillium camemberti züchtete man in Nährlsgg., welche Sacrose und Salze enthielten; der N war in Form von saurem NH_4 -Tartrat oder in Form von KNO_3 vorhanden. Allwöchentlich wurde der Gehalt der Medien an Gesamt-N u. an NH_3 ermittelt. Die Verss. lehren, daß in der ersten und zweiten Woche der meiste N assimiliert wird, und daß darauf ein großer Teil dieses N wieder in das Medium übergeht. Nach 7—8 Wochen stellte sich ein Gleichgewichtszustand her, und der N-Gehalt des Mediums blieb alsdann annähernd konstant. (Journ. of Biol. Chem. 12. 227—31. Aug. Iowa Agricultural Experiment Station.) HENLE.

A. Lurà, *Bemerkungen zu der Arbeit von A. Seitz über Bakterienanaphylaxie.* (Vgl. S. 856.) Weder die Verss. des Vfs., noch diejenigen von SEITZ (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 701; 13. 124; C. 1912. I. 1484. 1730) liefern einen Anhalt dafür, daß eine Giftabspaltung ohne Komplement zustande kommt; im Gegenteil gerade die SEITZschen Verss. sind nur dazu geeignet, die früheren Angaben FRIEDBERGERS zu stützen. Es kam dabei wesentlich darauf an, zu zeigen, daß Bakterienmengen, die vieltausendmal unter den an sich akut tödlichen liegen, ein akut tödliches Gift abspalten unter der Einw. von Komplement, während die gleichen und auch beträchtlich größeren Mengen durch keine andere Suspensionsfl., z. B. inaktives Serum, ein Gift bilden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 368—70. 28/8. Bergamo.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. A. Gins, *Eine billige Modifikation des Permanganatverfahrens.* Vf. empfiehlt zur Entw. von Formaldehyd für die Raumesinfektion auf 10 Tle. 40%ig. Formaldehydsg., 10 Tle. W., 10 Tle. Calcium causticum e marmore und 3 Tle. KMnO_4 zu verwenden. Die dabei entstehende intensive Rk. reicht aus zur völligen Verdampfung der ursprünglich vorhandenen Fl. Die Prüfung des Verf. geschah in einem 52,7 cbm fassenden Kellerraum mit Bact. coli, Staphylococcus pyogenes aureus u. tuberkulösem Sputum. Die Dauer des Vers. erstreckte sich auf 6 $\frac{1}{2}$ bis 7 Stdn. Durch den Kalkzusatz wird die Menge des KMnO_4 auf 30% der bisher üblichen Menge vermindert u. an Kosten erspart. (Desinfektion 5. 255—68. Juni. [6/3.] Frankfurt a/M. Bakteriolog.-hyg. Abteil. d. städt. hygien. Inst.) PROSKAUER.

Hüne, *Über Versuche mit Quecksilbercyanid, besonders im Vergleich mit Sublimat*. Das Cyanid wird im Gegensatz zum HgCl_2 durch ätzende und kohlensaure Alkalien nicht zerlegt. AgNO_3 erzeugt keinen Nd., Metallgegenstände werden nicht angegriffen. Vom HgCy_2 ist bei Desinfektionen etwa das Doppelte zu nehmen, wie von HgCl_2 . Durch eiweißhaltige Stoffe (Blutserum, Blutkörperchen, Auswurf, Eiter, Stuhl) leidet die Wirksamkeit des Cyanids mindestens ebenso wie die des HgCl_2 , wenn auch keine Fällung entsteht. HgCy_2 filtriert durch kolloidale Stoffe, z. B. Agar besser u. rascher wie HgCl_2 . Durch größere Mengen treten bei Tieren heftige Cyanvergiftungserscheinungen auf, die immerhin zur Vorsicht dort mahnen, wo die Resorbierung einer größeren Menge Desinfektionsfl. möglich ist. Der hohe Preis dürfte die allgemeine Einführung Cyanids an Stelle des HgCl_2 erschweren. (Desinfektion 5. 168—84. Juni. [9/4.] Stettin. Bakter. Abteil. d. hyg.-chem. Untersuchungsstelle d. II. Armeekorps.)
PROSKAUER.

Koloman von Fodor, *Studien über die Zusammensetzung des Liptauer Käsefettes*. (Vgl. S. 738.) Es sollte die Zus. des Fettes frischen Käses, einschließlich der während des Sommers eintretenden Schwankungen der Zus. festgestellt werden. Die Darst. des Fettes geschah nach SCHMIDT-BONDZYNSKI, indem 200 g Käse in 1 l HCl (D. 1,125) gekocht wurden, bis die Lsg. braun gefärbt war; das Fett wurde von der Lsg. möglichst getrennt, in Ä. gel., die äth. Lsg. mit W. gewaschen; das so erhaltene Fett war immer klar, während extrahiertes Fett immer etwas trübe war. Die einzelnen Kennzahlen des Fettes wurden in üblicher Weise bestimmt, die Jodzahl nach L. W. Winkler (ungar. Pharmakopöe, III. Auflage) wie folgt: das Fett (Butter etwa 2 g) wird in 20 cem CCl_4 gel. und 2 g KBr und 100 cem $\frac{1}{10}$ -n. KBrO_3 -Lsg. zugefügt; nach dem Auflösen des KBr wird mit 20 cem HCl (10%ig.) angesäuert, nach $\frac{1}{3}$ Stde. Stehen im Dunkeln 2 g KJ hinzugefügt und das überschüssige Br , bezüglich J mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Thiosulfat lsg. zurücktitriert. Es werden hiernach dieselben Zahlen wie nach den anderen Verf. (v. HÜBL, WJSMANN) gefunden; das Verf. ist schnell ausführbar, gibt übereinstimmende Werte, u. die als Grundlsg. dienende $\frac{1}{10}$ -n. KBrO_3 -Lsg. ist beständig.

Es betragen im Monatsmittel (je 10 Proben Fett):

	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.
Refraktion bei 40°	44,4	43,6	44,4	43,8	42,8
REICHERT-MEISZLSche Zahl	31,4	27,7	26,9	24,9	23,3
Jodzahl nach WINKLER	40,1	38,4	41,5	40,9	35,9
VZ.	234,9	234,4	228,0	227,6	232,8
Caprylsäurezahl nach DONS	3,1	2,9	2,8	2,8	2,9

Die Säurezahlen sind bei normalem Liptauer Käse recht niedrig (8—10); das Fett wird also nur in geringem Maße gespalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 265—69. 15/8. [13/6.] Magyaróvár [Ungarn]. Vers.-Stat. f. Milch-wirtschaft [Vorstand: O. GRATZ].)
RÜHLE.

C. von der Heide, *Der Einfluß des Schönens auf die chemische Zusammensetzung der Weine*. Es wird auf Fehler hingewiesen, die K. WINDISCH und ROETTGEN bei Bearbeitung vorgenannter Frage (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 8. 279 u. 9. 129; C. 1904. II. 1065 u. 1905. I. 759) in theoretischer und experimenteller Hinsicht unterlaufen sind, und die Ergebnisse der eigenen experimentellen Nachprüfung dieser Frage besprochen. Die Genauigkeit, mit der einzelne Weinbestandteile nach den üblichen Verf. bestimmt werden können, beträgt für den Gehalt an Säure 0,01—0,03 g, Extrakt 0,02—0,05 g, Asche 0,001 bis

0,005 g, N 0,0005—0,002 g. Unter Berücksichtigung dieser Werte ergeben die angestellten Unterss., hinsichtlich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird, daß durch den Anforderungen der Kellerwirtschaft entsprechende Schönungsmittel eine wesentliche Vermehrung oder Verminderung irgend welcher Weinbestandteile nicht herbeigeführt wird, mit Ausnahme von Milch infolge deren beträchtlichen Milchzucker- und Aschengehalts. So tritt durch Hausenblase, Gelatine, Eiweiß, Quark, Casein, Tierkohle u. Holzkohle eine Vermehrung oder Verminderung des Gehalts an Extrakt, Asche und N nicht ein; nur bei sehr hohen Zusätzen von Holz- oder Tierkohle glaubt Vf., eine kleine Aschenvermehrung feststellen zu können; sie hängt ganz von der Sorgfalt ab, mit der die Kohle vorher mit S. von den eingeschlossenen Salzen befreit worden ist, so daß sie keine Verallgemeinerung zuläßt. Beim Schönen mit größeren Mengen Milch u. Molken muß sich dagegen eine Vermehrung des Extrakt- und Aschengehalts bemerkbar machen; eine N-Vermehrung dürfte sich, wenn mit normalen Mengen Milch gearbeitet wird, analytisch nicht nachweisen lassen. Es ergibt sich somit aus den Unterss., daß bei dem zu den Verss. verwendeten Weine (Extrakt 1,84—1,88; Asche 0,180—0,181; N 0,030, 0,031; Gerbstoff 0,064, 0,062 g in 100 ccm) mit Ausnahme des Gerbstoffs andere Stoffe durch die Schönung in nachweisbarer Menge nicht entfernt werden; ob dieser Satz auch für andere, z. B. sehr extraktreiche Weine gilt, muß erst durch besondere Unterss. entschieden werden. Durch Zusatz von Molken (2,5—7,5 l auf 100 l Wein) wurden erhöht: Extrakt auf 2,01—2,24 und Asche auf 0,186—0,199 g in 100 ccm.

Über die Wirkungsweise der Schönungsmittel läßt sich Vf. dahin aus, daß die im Weine fein verteilten, trübenden Schwebestoffe (anorganische oder organische Stoffe oder Organismen) von den Schönungsfloeken durch Oberflächenanziehung niedergezogen werden, u. daß letztere auch gel. Stoffe (Farb-, Gerb-, Geschmacks- u. Geruchsstoffe) dem Weine entziehen. Die Schönungsmittel werden in 2 Gruppen eingeteilt: 1. Solche, die als feste, unl., sehr fein verteilte Pulver zugefügt werden, also chemische Umsetzungen nicht eingehen können (spanische Erde, Holz- und Tierkohle, Hefegeläger, Asbest, Cellulose usw.). — 2. Solche, die in wenig W. oder Wein kolloidal gel. dem Weine zugesetzt werden, wobei mit einem Weinbestandteile eine chemische Umsetzung stattfindet. Die meisten hierher gehörigen Schönungsmittel setzen sich mit dem Gerbstoffe des Weines um, wie Hausenblase, Gelatine, Hühnereiweiß, Milchalbumin; zu ihrer Ausfällung ist Ggw. von Tannin erforderlich. Quark und Na-Caseinat werden durch die SS. des Weines ausgefällt; obwohl zu ihrer Ausfällung Gerbstoff nicht nötig ist, vermögen sie ihn doch mit niederzureißen. — Die Filtration des Weines über Asbest, Cellulose usw. betrachtet somit Vf. als einen Sonderfall der Schönung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 253—65. 15/8. [13/6.] Geisenheim a. Rh. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

B. Fanto, *Studien über Getreidemehle*. I. Mitteilung. Die Menge des auswaschbaren Klebers gilt zurzeit noch als sicherer Anhaltspunkt zur Beurteilung der Backfähigkeit von Weizenmehlen. Unter Berücksichtigung der neuen Literatur hierüber (vgl. v. FENYVESSY, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 658; C. 1911. II. 485) und eigener Verss. erscheint es dagegen zweifellos, daß die Backfähigkeit durchaus keine Funktion des Klebergehaltes ist, daß vielmehr möglicherweise die wasserlöslichen Proteine hierbei eine viel bedeutendere Rolle spielen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse erscheinen vergleichende Bestst. zwischen den beiden Hauptvertretern gut backfähiger Mehle, Weizen- und Roggenmehl wichtig, da von etwaigen Abweichungen beider Mehle in physikalischer und chemischer Hinsicht voneinander wertvolle Fingerzeige zu erwarten sind. Über einige Erfahrungen betreffend die Alkohollöslichkeit der Weizen- u. Roggenproteine wird kurz berichtet.

Danach sind vom Gesamt-N [die verwendeten Mehle enthielten davon 1,87% (Weizenmehl) und 1,17% (Roggenmehl)] löslich bei einer Alkoholkonz. in Raum-°/o bei:

	Weizenmehl	Roggenmehl
0 Raum-°/o	18,5°/o	43,5°/o
20 „	12,9 „	31,5 „
40 „	54,5 „	57,1 „
50 „	71,2 „	68,3 „
55 „	70,8 „	71,9 „
80 „	32,6 „	24,5 „
90 „	3,5 „	3,8 „
100 „	2,4 „	1,5 „

Die Lsgg. wurden derart hergestellt, daß abgewogene, überschüssige Mengen beider Mehle 6 Stdn. lang bei 16—19° langsam mit der Alkoholwassermischung geschüttelt und dann mehrmals je 1 Stde. bei 3—4000 Umdrehungen in der Minute ausgeschleudert wurden. Wss. Ausschüttlungen beider Mehle (je 10 g mit je 100 cem W. 6 Stdn. geschüttelt und wiederholt ausgeschleudert) zeigten nun sehr verschiedene Viscosität; es betrug die Ausflußzeit aus einer 50 cem-Pipette bei 15° für:

destilliertes W.	52 Sekunden
Weizenmehlauszug	53 „
Roggenmehlauszug	81 „

Die Gesamtmenge der aus 10 g der Mehle an W. abgegebenen Stoffe betrug für Weizen 1,0148, für Roggen 1,3240 g; die Asche dieser Stoffe für Weizen 0,016, für Roggen 0,0304 g; der Anteil an Eiweiß für Weizen 0,2125, für Roggen 0,3186 g. Mithin verbleiben für verschiedene Zuckerarten, Dextrin und Gummi bei Weizen 0,7863, für Roggen 0,9750. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 269 bis 274. 15./8. [16./6.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.)

RÜHLE.

G. Loucheux, *Nachweis der Saponine in den Schaumerzeugungsmitteln für Getränke*. Vf. hat ein als saponinfrei bezeichnetes Schaumerzeugungsmittel nach dem Verf. von KOBERT auf Saponin untersucht und festgestellt, daß es saponinhaltig war. (Ann. des Falsifications 5. 362—63. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

A. Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 176—88. 19/5.)

BLOCH.

E. Baroni, *Normalglas und jenenser „Fiolax“-Glas*. Vf. schildert die Anforderungen, die an ein Glas, welches zur Aufnahme von hypodermischen Lsgg. bestimmt ist, gestellt werden müssen: Widerstandsfähigkeit gegen trockene und feuchte Hitze und strömenden Wasserdampf, an die sterilisierten Lsgg. darf kein Alkali abgegeben werden. Auf Grund seiner umfassenden, durch zahlreiche Tabellen erläuterten Verss., die im Original nachzusehen sind, wird der Beweis erbracht, daß das „Fiolax“-Glas dem Normalglas bei weitem überlegen ist. (Giorn. Farm. Chim. 61. 345—51. August.)

GRIMME.

Düek, *Erfahrungen bei der Untersuchung von Arzneimitteln, Drogen und Verbandmaterialien*. Vf. macht, gestützt auf Erfahrungen aus der Praxis, auf die Notwendigkeit der regelmäßigen Unters. aller pharmazeutischen Waren aufmerksam

u. gibt Winke zur einwandfreien Unters. zahlreicher Präparate. (Schweiz. Wehscr. f. Chem. u. Pharm. 50. 513—17. 24/8.) GRIMME.

Ferdinand Flury, *Die neuen Arzneimittel des Jahres 1911.* Zusammenfassen-der Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1505—12. 26/7. [4/4.]) BLOCH.

L. Lutz und G. Oudin, *Neue Untersuchungen über die Eigenschaften und Verfälschungen der flüssigen Petersilienapiole.* (Vgl. Ann. des Falsifications 3. 295; C. 1911. I. 419.) Vf. berichten zunächst über Verfälschungen von Apiol mit Terpentinöl und Chlf., die durch fraktionierte Dest. leicht nachzuweisen sind, und sodann über Unterss. von grünem und gelbem Apiol, welche aus Abfallprodd., wie Dolden-, Stengel- u. Blätterresten, sowie unreifen Samen der Petersilie dargestellt worden waren. Es ergab sich, daß das durch Verseifen eines derartigen grünen Apiols dargestellte gelbe Apiol mit dem aus reifen Samen gewonnenen Prod. gleichwertig ist, während das aus den Abfallprodd. bereitete grüne und das aus diesem durch Behandeln mit Tierkohle gewonnene gelbe Apiol andere Konstanten als die normalen Präparate zeigten. Eine fraktionierte Dest. der Apiole kann dazu dienen, die beiden letzteren anormalen Prodd. nachzuweisen. Schließlich verteidigen Vf. die Festsetzung von 1,090 als untere Grenze der D. von reinen Apiolen gegen einen Vorschlag CHEVALIERS, diese Grenze auf 1,050 herabzusetzen, weil dadurch eine Verfälschung des Apiols mit Petersilienöl erleichtert würde. (Ann. des Falsifications 5. 343—49. Juli.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturrechemie.

H. Morstatt, *Die Schädlinge und Krankheiten des Kaffeebaumes in Ostafrika.* Eine zusammenfassende Schilderung der tierischen und pflanzlichen Schädlinge des Kaffeebaumes, ihr Schaden u. ihre Bekämpfung. (Der Pflanzler 8. Beiheft 2. 1—87. 1912. [Dezember 1911.] Amani. Biolog.-landwirtsch. Inst.) GRIMME.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Zum Gesetz vom Minimum. Eine Antwort an Th. Pfeiffer und seine Mitarbeiter.* Wie Vf. unter Heranziehung eigener Verss. ausführt, sprechen die Beobachtungen von PFEIFFER, BLANCK u. FLÜGEL (Landw. Vers.-Stat. 76. 169; C. 1912. I. 2041) durchaus nicht dafür, daß das Gesetz vom Minimum in seiner quantitativen Formulierung durch eine gerade Linie oder eine Kurve zweiten Grades ausgedrückt werden kann. Viel eher läßt sich aus ihnen schließen, was sich auch sowohl aus physikalischen wie aus pflanzenphysiologischen Gründen ergibt, daß der Gesetzesverlauf ein logarithmischer sein muß. (Landw. Vers.-Stat. 77. 413—28. 25/6.) KEMPE.

Th. Pfeiffer und O. Fröhlich, *Entgegnung auf vorstehende Ausführungen.* Vf. wenden sich gegen die Ausführungen MITSCHERLICHs (vgl. vorst. Ref.). Die von ihnen gewählte Formulierung des Gesetzes vom Minimum halten sie unbedingt aufrecht. Hierzu nimmt MITSCHERLICH in einem Nachtrag noch einmal Stellung. (Landw. Vers.-Stat. 77. 429—39. 25/6.) KEMPE.

Frank T. Shutt und A. T. Charron, *Die Anreicherung von Böden an Stickstoff* untersuchten Vf. in langjährigen Verss. Es zeigte sich, daß ein Boden der 22 Jahre bebaut war, ohne irgend eine Düngung zu erhalten, an N stark verarmt war. Der N-Verlust bis zu einer Tiefe von 8 Zoll betrug 2206 lbs. per Acker, wovon nur ca. 700 lbs. mit der Ernte entfernt waren. Durch Gründüngung mit

Leguminosen konnten Vff. dem Boden jährlich ca. 100 lbs. N per Acker zuführen. Nach den Beobachtungen der Vff. scheinen Mißerfolge bei der Gründung weniger auf ein Fehlen der Knöllchenbakterien im Boden, als auf eine sonstige ungünstige Beschaffenheit des Bodens zurückzuführen sein. Sollte aber doch einmal wegen Abwesenheit der Bakterien eine Impfung des Bodens unerläßlich sein, so erhält man bessere Resultate, wenn man einen bakterienreichen Boden, der eine reiche Ernte der betreffenden Leguminose gegeben hat, zur Impfung des bakterienarmen Bodens verwendet, als wenn man besondere Bakterienkulturen benutzt. (Chem. News 105. 301—2. 28/6. [30/5.] Ottawa. Chem. Division. Dominion Expt. Farms. Canada.)

KEMPE.

D. Prianischnikow, *Vegetationsversuche mit verschiedenen kalihaltigen Mineralien.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 63. 151; C. 1905. II. 1819.) Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß von den Aluminosilicaten einige ziemlich gute Kaliquellen darstellen, während andere den Pflanzen ganz unzugängliche Verbb. enthalten; annähernd kann man die vom Vf. geprüften Materialien in eine Reihe ordnen, deren einzelne Glieder abnehmende Zugänglichkeit zeigen: Nephelingsstein (vom Ufer des Weißen Meeres), Glimmerschiefer, Biotit stehen in der obersten Stufe, dann folgen Phillipsit und Muscovit, noch schlechtere Kaliquellen stellen Eläolith, Leucit, Apophyllit, Sanidin, Orthoklas und Mikrokin dar. Die feingepulverten Mineralien wurden ferner mit Neutralsalzlsgg. (NH_4Cl und BaCl_2) behandelt und das ausgezogene K_2O bestimmt. Ordnet man die Mineralien nach der Menge des aus ihnen in Lsg. gebrachten K_2O , so erhält man eine Reihe, die im wesentlichen mit der vorher genannten übereinstimmt. (Landw. Vers.-Stat. 77. 399—411. 25/6. Moskau. Landw. Inst.)

KEMPE.

W. Simmermacher, *Einwirkung des kohlensauren Kalkes bei der Düngung von Haferkulturen mit Mono- und Dicalciumphosphat.* Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß der kohlensaure Kalk bei der Düngung mit einbasisch-phosphorsaurem Kalk keinen vermindernden Einfluß auf die Höhe der Ernterträge hat. Hingegen wird die Aufnahme der Phosphorsäure durch die Pflanzenwurzel etwas erschwert, so daß namentlich bei den stärkeren Phosphorsäuredüngungen eine deutliche Depression in der Aufnahme dieses Nährstoffes zu beobachten ist. Bei der Düngung mit zweibasisch-phosphorsaurem Kalk übt der kohlensaure Kalk sowohl auf die Höhe der Ernterträge, als auch auf die Resorption der Phosphorsäure durch die Haferwurzel einen stark deprimierenden Einfluß aus. — Nach Ansicht des Vfs. erbringen seine Verss. den Beweis, daß das *Gesetz des Minimums* in der von MITSCHERLICH (Landw. Vers.-Stat. 75. 231; C. 1911. II. 1056) zuerst ausgesprochenen quantitativen Formulierung nicht nur für die Erträge an Korn, Stroh und Wurzeln Gültigkeit hat, sondern sich auch auf die Nährstoffaufnahme, die Ausnutzung der Nährstoffe, sowie den Prozentgehalt der Nährstoffe in der Pflanzentrockensubstanz erstreckt. Überhaupt scheinen die sich beim Wachstum der Pflanze abspielenden Vorgänge nach relativ einfachen Gesetzen zu verlaufen, die als logarithmische Funktionen darzustellen sind. (Landw. Vers.-Stat. 77. 441—71. 25/6. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.)

KEMPE.

F. Honcamp, H. Göttisch, B. Gschwendner, M. Zagorodsky und H. Zimmermann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger landwirtschaftlicher Produkte aus Deutschlands afrikanischen Kolonien.* Vff. haben eine Reihe von Sämereien aus Deutsch-Ostafrika, über deren Kultur, Entw., Verwendung usw. sie nähere Angaben machen, analysiert, Einige Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt, welche den Gehalt an einzelnen Nährstoffen

in % auf Trockensubstanz berechnet enthält. Der Gehalt an W. und P_2O_5 ist auf Originalsubstanz berechnet. Es bezeichnet: 1. Eleusine coracana, Ulesikorn, 2. Pennisetum spicatum, Negerhirse. 3. Panicum sp., den gelegentlich zu Mehl verarbeiteten Samen einer wildwachsenden Grasart, 4. Panicum colonum, die sogen. Schamahirse, 5. Phaseolus Mungo var. aureus, 6. Phaseolus vulgaris, die gemeine Gartenbohne, 7. Phaseolus lunatus, die Lima-, Duffin- oder Mondbohne, 8. Vigna sinensis, die von den Eingeborenen Kunde genannte Vignabohne, 9. Cajanus indicus, die Strauch- oder Erbsenbohne, 10. Dolichos Lablab, die Helmbohne, 11. Mucuna lindro vom Nyassasee, 12. Canavalia ensiformis, die Fetisch- oder Schwertbohne, 13. Arachis hypogaea, die Erdnuß, 14. Voandzeia subterranea, Erderbse, 15. Andropogon Sorghum, Mohrenhirse, Sorghum oder Durra, 16. Sphenostylis stenocarpa aus Udjidji.

Nr.	Wasser	Rohprotein	Reinweiß	Verdauliches Protein	Rohfett (Ätherextrakt)	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	P_2O_5
1.	13,01	11,84	11,15	7,72	1,51	80,08	3,44	3,13	0,71
2.	12,91	14,67	13,66	12,09	4,40	76,18	2,37	2,38	0,77
3.	11,24	20,43	19,17	19,78	0,55	75,45	1,08	2,49	0,58
4.	11,02	10,16	9,72	7,80	5,35	69,40	11,88	3,21	0,65
5.	14,37	29,60	27,28	26,24	1,02	59,59	5,63	4,16	1,10
6.	11,51	24,88	23,30	23,43	1,24	64,76	4,88	4,24	0,80
7.	12,42	24,67	—	—	0,97	65,97	4,46	3,93	—
8.	12,84	30,94	28,97	27,78	1,46	57,81	5,52	4,27	1,21
9.	12,48	23,51	21,88	21,79	1,78	61,58	8,71	4,42	0,74
10.	12,83	27,52	26,42	25,70	1,19	58,69	8,54	4,06	1,12
11.	9,97	23,94	26,77	—	5,58	54,85	6,93	3,70	0,84
12.	12,23	31,99	—	—	2,91	53,97	7,78	3,35	0,88
13.	5,08	30,07	27,13	—	48,03	17,58	1,80	2,52	1,02
14.	12,27	21,53	21,03	19,42	6,25	64,29	4,89	3,04	0,82
15.	11,53	12,38	11,76	4,98	1,82	81,32	2,41	2,07	0,81
16.	12,65	23,94	23,35	21,48	1,51	64,13	7,12	3,30	0,54

Außerdem untersuchten Vf. eine Reihe von Proben von afrikanischem Reis und eine größere Anzahl von Proben von Bananemehl und Bananenschalenmehl verschiedener Herkunft. Die verschiedenen Proben jedes Produkts zeigten keine erheblichen Unterschiede. In Tierversuchen wurde dann noch der *Futterwert des Bananemeihles*, des Bananenschalenmeihles, der Erderbse und der Mohrenhirse bestimmt. Da die Bananenprodd. arm an Protein und Fett sind, dürften sie sich kaum zum Import als Futtermittel nach Deutschland eignen. Die Mohrenhirse erwies sich in geschrotetem Zustand als hochverdaulich und könnte bei der praktischen Nutztviehhaltung mit gutem Erfolg Verwendung finden. (Landw. Vers.-Stat. 77. 305—50. 25/6. Rostock. Landw. Versuchsstation.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Schulz, *Über die mittlere spezifische Wärme von Quarz und Quarzglas in drei verschiedenen Temperaturbereichen.* Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisher erhaltenen Werte der spezifischen Wärme des Quarzes in Form einer chronologisch geordneten Tabelle. Zuletzt hat NERNST (Ann. der Physik [4] 36. 395) die Molekularwärme des Quarzes und Quarzglases bei tiefen Temp. bestimmt. Vf. untersuchte das Verhalten dieser Stoffe im Temperaturbereich 20—100° u. benutzte

dazu 1. Quarz von Marmarosch, 2. Quarzglas von Heraeus [$D_{20}^{20.4}$ 2,21, $n_D = 1,4589$ (Na-Licht)], 3. Quarz von Minas geraes und 4. aus demselben hergestelltes Glas [$D_{20}^{20.6}$ 2,21, $n_D = 1,4584$ (Na-Licht)]. Die Versuchsanordnung wird beschrieben, ebenso sind die Versuchsdaten genau angegeben:

Mittlere spezifische Wärme von	1	2	3	4
zwischen 20 und 100°. . . .	0,1875	0,1860	0,1871	0,1855
zwischen 20 und 250°. . . .	—	—	0,2086	0,2253
zwischen 20 und 410°. . . .	—	—	0,2054	0,2204.

Daraus ergibt sich, daß die Differenz der mittleren spezifischen Wärme des Quarzglases und Quarzes zwischen 20 und 100° stets negatives Vorzeichen hat, ebenso zwischen 20 u. 250° und zwischen 20 und 410°, wo außerdem der Zahlenwert der Differenz proportional mit der Erhitzungstemperatur steigt. Die Kurve der Abhängigkeit der mittleren spezifischen Wärme des Quarzes von der Erhitzungstemperatur verläuft zwischen 100 u. 410° oberhalb der entsprechenden Kurve des Quarzglases, was nach NERNST im Widerspruch steht zu dem Verhalten der wahren spezifischen Wärme dieser Stoffe bei tiefen Temp. Die Kurven müssen sich also bei einer Temp. unter 100° schneiden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 481—91. 15/8. Berlin.) ETZOLD.

E. H. Kraus und L. J. Youngs, *Über die Änderungen des optischen Achsenwinkels in Gips mit der Temperatur.* BRAUNS konstatierte kürzlich (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 401; C. 1911. II. 636) im Gegensatz zu TUTTON, daß der Gips bereits unter 100° einachsigt wird. Vf. stellten mit Hilfe des den FUESSschen Achsenwinkelapp. begleitenden metallenen Erhitzungskastens im Ölbad fest, daß die optische Einachsigkeit des Gipses für Na-Licht bei ca. 90° (im Mittel der Vers. bei 89,67°) eintritt. Im Luftbad wurde die Kreuzung der optischen Achsen erst bei 92° beobachtet, was auf ungleichmäßige Erwärmung und Wärmeableitung zurückzuführen sein dürfte. Um große Variationen in den Bestst. zu vermeiden, muß der App. sorgfältig mit Asbestpappe oder sonstigem nicht leitendem Material abgedichtet werden. (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 123—45. Univ. of Michigan.) ETZOLD.

Georg Berndt, *Luftelektrische Beobachtungen in Argentinien. IV. Beobachtungen im Kamp.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 746.) Die Beobachtungen zeigen, daß auf dem Kamp, d. h. auf ganz freiem Gelände, keine von den bisherigen Resultaten prinzipiell abweichende luftelektrische Verhältnisse stattfinden, während naturgemäß die Leitfähigkeit größer u. das Potentialgefälle kleiner ist als in der Nähe einer Großstadt (Buenos-Aires) oder in dieser selbst. (Physikal. Ztschr. 18. 775—76. 15/8. [Juni.] Buenos-Aires. Depart. de Física del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

Georg Berndt, *Luftelektrische Beobachtungen in Argentinien. V. Frühling, Sommer, März und April.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 746 u. vorst. Ref.) Es ergibt sich für die Ionisierung und das Potentialgefälle eine einfache jährliche Periode, und zwar hat die erstere ein Maximum im Januar (Sommer der Südhalbkugel), Minimum im Juli (Winter) und das letztere sein Minimum im Februar (Sommer), Maximum im Mai (Herbst), also etwa entsprechend zur selben Zeit. Für die Unipolarität resultiert eine doppelte tägliche Periode mit dem Hauptmaximum im März (Herbst), sekundäres Minimum im Juli (Winter), sekundäres Maximum im Oktober (Frühling) u. Hauptminimum im Dezember (Sommer). Das Tagesmaximum der Ionisation fällt stets auf die Mittagsbeobachtung, seine Werte variieren im Laufe des Jahres nur wenig. Das Minimum fällt mit Ausnahme des Winters auf

den Abend; auch die Abendwerte schwanken nur wenig im Laufe des Jahres. Die Morgenwerte erleiden dagegen größere Veränderungen, veranlaßt durch die verschiedene Dauer der Insolation vom Sonnenaufgang bis zum Beobachtungstermin (8 Uhr vormittags). Bezüglich der meteorologischen Einflüsse ist zu erwähnen, daß mit wachsendem Barometerstand die Ionisation ab- und das Potentialgefälle zunimmt. Am ausgesprochensten sind die Einflüsse des Barometerganges, der relativen Feuchtigkeit, der Transparenz und der Windstärke auf die Ionisierung und im allgemeinen auch auf das Potentialgefälle. (Physikal. Ztschr. 13. 820—25. 1/9. [Juni.] Buenos-Aires. Depart. de Física del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.)

BYK.

Ch. Moureu und A. Lepape, *Über einige besonders heliumreiche, natürliche Gasgemische. Heliumablagerungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 847; C. 1912. I. 161.) Nach den Unterss. der Vff. enthalten die Quellengase der Lithium-Quelle von Santenay (Côte-d'Or) 10,16%, der Carnot-Quelle 9,97%, der Fontaine Salée-Quelle 8,40% Helium. Die Gasentw. pro Jahr beträgt bei der Lithium-Quelle 51000 l, davon 5182 l He, bei der Carnot-Quelle 179000 l, davon 17845 l He. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 197—200. [16/7.*])

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Karl Mayer, *Das Gesetz der Farbenkontraste.* Wenn 2 Farben nebeneinandergelegt einen vollkommenen Farbenkontrast ergeben, so erzeugen sie, als Körperfarben gemischt, stets die Farbe Schwarz. Um zu einer bestimmten Farbe die Kontrastfarbe zu finden, bestimmt man im Tricolorimeter (Färber-Ztg. 23. 25; C. 1912. I. 1075) die coloristische Farbenformel und subtrahiert von der Farbenformel für Schwarz. (Färber-Ztg. 23. 353—57. 15/8. [18/5.*] Vortrag auf d. Hauptversamml. d. Ver. d. Chem.-Coloristen, Wien.)

HÖHN.

H. Simonis und F. H. Thies, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.* Sie erfolgt nach der Methode MESSINGERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2910; 23. 2756; C. 88. 1587; 90. II. 774) mit abgeänderter Arbeitsweise u. Apparatur. Die Substanz wird im Rundkolben von 200 ccm Inhalt mittels C-freiem Bichromat und C-freier Schwefelsäure verbrannt; die nicht völlig oxydierten Anteile des Kohlenstoffs werden in einem Rohr mit dichtem, körnigen Kupferoxyd von 30 cm Länge vollkommen in CO₂ übergeführt. Das Kupferoxydrohr ist an beiden Enden mit Asbest ziemlich fest ausgestopft und durch Ausziehen vorjüngt. Eine Vorrichtung, bestehend aus einem 3 cm weiten und 12 cm langen Glasrohr, das mit Glaswolle beschickt u. an beiden Enden mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, soll mitgerissene Dämpfe und Nebel kondensieren. Die vollständige Befreiung des CO₂ von Feuchtigkeit geschieht im konstanten Chlorcalciumrohr vor dem Kaliumapp. — Die Verbrennung geschieht im O-Strome, und zwar kann der O sowohl durch ein Einleitungsrohr, wie auch (noch vorteilhafter) durch den Tropftrichter (nach Abfluß der Schwefelsäure) eingeführt werden. Das durch einen Quetschhahn regulierbare dünne Einleitungsrohr steckt im rechtwinkelig gebogenen T-Ableitungsrohr, und ist bis zum Austritt mit einem Stückchen Gummischlauch angefällt und luftdicht befestigt. — Die Substanz wurde im glattpolierten Platinschiffchen mit pulverigem Bichromat überschichtet und in den Kolben eingeleiten gelassen; dann wurden 15—20 g pulveriges Bichromat zugegeben, umgeschüttelt, mit Einleitungs- und Kupferoxydrohr (letzteres mit Natronkalkrohr verbunden), in Verb. gesetzt; dann wurde das Kupferoxyd im O-Strom erhitzt, bis

alle Luft verdrängt ist, etwa 60 ccm destillierte Schwefelsäure (1,85) in den Tropftrichter gefüllt und dieser mit dem Gasometer verbunden. Man vertauscht dann das Natronkalkrohr mit den Absorptionsapp. und macht die Dichtigkeitsprobe. Nun beginnt der Zufluß der Schwefelsäure in zunächst kleinen Portionen u. derart reguliert, daß die Gasblasen im Kaliapp. im zählbaren Tempo durchgehen (event. Kühlung des Kolbens von außen oder durch Zulauf einer größeren Menge H_2SO_4). Durch Erhitzen des Kolbens wird schließlich die Verbrennung in 30—40 Min. zu Ende geführt. Nach dem Abfließen der Schwefelsäure muß der Glashahn des Tropftrichters sofort geschlossen und vor dem Wiederöffnen erst der O-Zufluß reguliert werden. — Die nur geringe Gewichtszunahme des Natronkalkrohres ist ein Maß für den ruhigen Verlauf der Verbrennung. — Bei gewissen N-haltigen Substanzen kann diese Best. mit der des N (als Ammoniumsulfat im Reaktionsgemisch vorhanden) kombiniert werden. *Phenylacetaldehyd* konnte nur nach dieser Methode mit fast theoretischen C-Zahlen verbrannt werden. (Chem.-Ztg. 36. 917 bis 918. 13/8. Org. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Walther Hempel, *Zur Bestimmung des Wasserstoffs und Methans in Gasgemischen*. Der Mangel an übereinstimmenden Resultaten bei der Analyse natürlich vorkommender *methanhaltiger Gase* beruht auf der unvollständigen Verbrennung des Methans oder einer teilweisen Verbrennung des Stickstoffs. In der *Explosionspipette* erhält man brauchbare Resultate, wenn man dafür sorgt, daß die Verbrennung von mäßiger Stärke ist. Bei der DREHSCHMIDTSchen *Platincapillare* tritt vollständige Verbrennung ein, wenn man ein kleines Gebläse verwendet. Zweckmäßig ersetzt man die Platincapillare durch eine Quarzcapillare, in die ein Platindraht so eingeschoben ist, daß er die Capillare beinahe vollständig erfüllt. Verss. mit der WINKLER-DENNISSchen *Verbrennungspipette* zeigten, daß man vollständige Verbrennung erzielt, wenn man eine mit Hg erfüllte Pipette verwendet und das Gemisch von O, N und Methan lange Zeit glüht. Dabei wird das Hg infolge von Quecksilberoxydulbildung an der Oberfläche aber schmierig, und man erhält dadurch zu hohe Kontraktionen. Dieser Fehler wird vermieden, wenn man die elektrisch zu glühende Platinspirale in ein durchsichtiges Quarzglasröhrchen verlegt. Die Best. des *Wasserstoffs* neben Methan und Äthan geschieht entweder durch fraktionierte Verbrennung mittels Pd oder Pd-Asbests oder durch Absorption mit Pd oder mittels kolloidalen Pd mit protalbinsaurem Na und Natriumpikrat nach PAAL, AMBERGER u. HARTMANN. Um bei direkter Erhitzung einer Capillarröhre mit Palladiumasbest ein Zuhochsteigen der Temp. zu vermeiden, bedient man sich einer *Vorrichtung*, die aus einem Bunsenbrenner mit verschiebbarer Hülse besteht. An dieser Hülse ist ein starkes Stück Messing so befestigt, daß man es mit ganz kleiner Flamme erhitzen kann. Das Messingstück hat eine senkrechte Bohrung für ein Thermometer oder eine kurze, unten geschlossene Glasröhre mit etwas Hg und einem eingefeilten, oben offenen Längsschlitz. Man schiebt das Messingstück so unter die Palladiumcapillare, daß diese in dem Längsschlitz liegt, und erhitzt, bis das Hg im Röhrchen siedet. H kann neben Methan u. Äthan genau bestimmt werden, wenn man nur dafür sorgt, daß der Palladiumasbest nicht zum Glühen kommt, und die Temp. der Capillare selbst nicht wesentlich höher als 400° ist. Die Absorption des H nach der PAALSchen Methode mit kolloidalem Pd hat den Übelstand, daß die Lsg. sehr stark schäumt. Man zerstört den Schaum, der durch Schütteln der Palladiumlsg. entsteht, dadurch, daß man zwischen die Kugel und die Capillare der Absorptionspipette ein 2 cm langes und etwa 7 cm im Lichten weites Stück Glasrohr einschmilzt und in dieses ein Stück engmaschiges Platindrahtnetz einsetzt, oder indem man etwa $\frac{1}{4}$ ccm A. durch die Capillare zutreten läßt. Die Absorption kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man die Lsg.

etwas erwärmt. Am besten verwendet man eine Lsg. des Palladiumsols, die nicht längere Zeit gestanden hat. Wendet man bei der Analyse von Gasen mit W. gefüllte Buretten und ganz mit Reagenzien gefüllte Absorptionspipetten an, so erhält man nur genaue Werte, wenn die Fl. mit den Gasen gesättigt sind, die sie nicht chemisch absorbieren. Um Absorptionsfehler zu vermeiden, bedient sich der Vf. einer besonderen *Pipette*, die aus einem zylindrischen Rohr besteht, in welchem sich ein Schwimmkörper befindet. Dieser ist durch eingebrachtes Hg so abgestimmt, daß er durch sein Gewicht zu etwa $\frac{2}{3}$ in das Reagens eintaucht. Führt man diese Pipette in ein Gas ein, so trennt der Schwimmkörper das Gas von der Hauptmasse des Reagenses. Das Gas kommt nur mit der Fl. in Berührung, die an den Wänden hängen bleibt. Eine andere *Pipette* eignet sich dazu, Gase mit kleinen Quantitäten von Brom zusammenzubringen. Sie besteht aus einer Glocke und einem auf und ab beweglich aufgehängten Reservoirgefäß. Die Glocke ist an einem Stativ befestigt. Das Reservoirgefäß wird aus zwei Glasröhren gebildet, die miteinander verschmolzen sind, so daß sie einen ringförmigen Hohlraum zur Aufnahme des Reagenses bilden. Die innere Röhre ist oben zugeschmolzen und mit einer kleinen Vertiefung zur Aufnahme des Broms versehen. An die Glocke ist die Capillare angesetzt u. mittels Platindrahtes ein kleines Gefäßchen aufgehängt, welches ein ganz enges Loch hat. Durch ein Gegengewicht wird das Reservoirgefäß ausbalanciert. Das Reservoirgefäß wird mit dest. W. gefüllt. Schiebt man nun das Gefäß in die Höhe, so senkt sich die Glocke in den Ringraum, und das Gefäßchen füllt sich mit Br. Saugt man dann das W. so hoch, daß es die Capillare erfüllt, so kann man die Pipette durch eine Verbindungscapillare mit einer Gasbürette verbinden. Treibt man dann das Gas in die Pipette, so senkt sich das Reservoirgefäß, und sein Innenrohr bildet den Schwimmer für die Glocke. Das Gefäßchen läßt durch die Öffnung Brom tropfenweise in die Mulde zurückfallen u. bewirkt so eine sehr innige Berührung des Broms mit dem zu untersuchenden Gase. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1841—45. 6/9. [6/5].) JUNG.

H. Noll, *Über die Differenzierung der Magnesiaihärte in Carbonat- und Nicht-carbonathärte, sowie über den Nachweis von Alkalicarbonaten in Wasser.* Im Anschluß an die früher (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2025; C. 1910. II. 1943) mitgeteilten Befunde wurden die Verss. über die *Magnesiaihärte* wieder aufgenommen. Der Vf. kam dabei zu dem Ergebnis, daß beim Einkochen von Wässern von 1000 auf 250 ccm die *Carbonathärte* bis auf sehr geringe Mengen zur Ausfällung kommt. Werden die Wässer nur $\frac{1}{2}$ Stde. unter Wiederauffüllen mit destilliertem W. gekocht, dann verbleibt eine hohe Alkalität, die auf die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in CO₂-freiem W. zurückzuführen ist. Bei alkal. Säuerlingen läßt sich der wirkliche Gehalt an Alkalicarbonaten ermitteln, wenn man bei der Alkalitätsbest. des von 1000 auf 250 ccm eingekochten Wassers von der verbrauchten $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ die für die bleibenden Ca- u. Mg-Verbb. berechneten Mengen H₂SO₄ in Abzug bringt, die gefunden werden, wenn die Befunde an CaO durch 2,8 und die an MgO durch 2 dividiert werden. Bei Wässern, die keine Alkalicarbonate enthalten, sind die beim Einkochen stattfindenden Umsetzungen so gering, daß man aus den Resthärten an CaO u. MgO eine Differenzierung der Carbonat- u. Nicht-carbonathärte vornehmen kann. (Chem.-Ztg. 36. 997—98. 3/9. Staatl. Hygien. Inst. Hamburg.) JUNG.

E. Rupp und F. Lehmann, *Zur quantitativen Ausmittlung des Arsens.* Vf. haben für medizinische Zwecke ein rasch ausführbares u. einfaches Verf. zur Ausmittlung des As ausgearbeitet. — 5—20 g des krümelig feuchten Untersuchungsmaterials (Fleischmaterials) werden mit 10 g gepulvertem KMnO₄ und darauf mit

10 ccm verd. H_2SO_4 möglichst gleichmäßig gemischt. Die Mischung wird auf sd. Wasserbade 15 Min. erwärmt u. während dieser Zeit häufig durchgearbeitet. Der noch w., fast pulverige Rückstand wird unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen mit 25 ccm konz. H_2SO_4 und bald darauf mit 30 ccm H_2O_2 versetzt. Sobald die Fl. nicht mehr schäumt, gießt man sie in einen KJELDAHLSchen Kolben um, spült die Schale mit 30 ccm konz. H_2SO_4 nach, fügt 5 g entwässertes oder 10 g kristallisiertes FeSO_4 hinzu, kühlt ab, gibt 50 g NaCl zu und destilliert unter Benutzung eines KJELDAHLSchen Kugelaufsatzes auf dem Sandbad. Der nach unten abgebogene Außenschenkel des Aufsatzes ist durch ein Schlauchstück pendelnd mit einem 30—40 cm langen Glasrohr verbunden, das in einen geräumigen Erlenmeyerkolben mit 40 g NaHCO_3 u. 100 ccm W. eintaucht. Ist in dem Kolben alles feste NaHCO_3 verschwunden, so unterbricht man die Dest. und spült das Glasrohr mit etwas W. nach. Das Destillat läßt man erkalten, alkalisiert es nötigenfalls mit NaHCO_3 , filtriert u. titriert mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ -, bezw. 0,5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. werden vom Titrationsverbrauch als Korrektur in Abzug gebracht. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,003748 g As, bezw. 0,00495 g As_2O_3 .

Bei Verwendung von Kaliumpersulfat an Stelle von KMnO_4 ergibt sich folgende Arbeitsweise. 20 g arsenhaltiges Fleisch werden mit 10 g Kaliumpersulfat und darauf mit 10 ccm verd. H_2SO_4 möglichst gleichmäßig gemischt u. unter häufigem Umrühren 10 Min. stehen gelassen. Darauf gibt man 25 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, erhitzt unter beständigem Rühren die Mischung über kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden, gießt sie in einen KJELDAHLSchen Kolben, spült mit 30 ccm W. nach, fügt noch 30 ccm konz. H_2SO_4 zu und verfährt weiter wie oben. (Arch. der Pharm. 250. 382—89. 20/7. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Brès, *Verwendung des Phenolphthaleins als Doppelindicator bei der Kohlenstoffbestimmung durch direkte Verbrennung in Schmelzen, Stahlorten und Verbindungen.* Bei Absorption der bei der C-Bestimmung durch Verbrennung entstehenden CO_2 durch Natronkalk wurde Phenolphthalein als Indicator durch Färbung der mit CO_2 gesättigten Zonen des Natronkalkes und durch Entfärbung einer KOH-Lösung bei eventuellen Verlusten an CO_2 beim Austritt aus der Absorptionsröhre verwendet. Kalium- und Natriumhydroxyd färben nämlich in großer Konzentration Phenolphthalein rot und entfärben es bei einem Überschuß des Reaktivs, Kalium- und Natriumcarbonat färben Phenolphthalein in großer Konzentration rosa und entfärben es auch beim Überschuß des Reaktivs nicht. Eine sehr verdünnte KOH-Lösung wird durch eine Spur CO_2 entfärbt. Der zur Verbrennung verwendete App. war ein elektrischer Heraeusofen mit einer Porzellanröhre. Der Stahl wird in einem Porzellanschiffchen in den Ofen eingeführt und im O-Strom verbrannt. Die entwickelte CO_2 wird in einem U-Rohr mit Chromsäure getrocknet und gereinigt, dann durch ein Chlorecalciumrohr geschickt und in einem Natronkalkrohr absorbiert u. gewogen. Dieses ist ein aus zwei Teilen bestehendes U-Rohr. Der eine Teil wird mit Natronkalk, Sägespänen, KOH und Phenolphthalein gefüllt. Die zuerst eintretende Rotfärbung verschwindet beim Vermischen der Reagenzien im Mörser vollständig. Die Mischung wird nun eingefüllt. Beim Beginn der Best. färbt sich die oberste Zone des Absorptionsmittels lebhaft rosa, wodurch angezeigt wird, daß die Zone gesättigt ist. Man kann auf diese Weise verfolgen, wie weit die Sättigung des Natronkalkes fortgeschritten ist. Wenn die Färbung nicht mehr fortschreitet, ist die Absorption beendet. Der andere Teil des U-Rohres ist mit Chlorecalcium gefüllt, er absorbiert die von der Kohlensäure mitgerissene Feuchtigkeit. Zur Kontrolle der Best. setzt man auf das Absorptionsrohr einen Cloezwäscher, der eine Lsg. von Ätzkali (1:100000) enthält, die mit Phenolphthalein blaßrosa gefärbt ist. Spuren von CO_2 (0,0002 g) entfärben die Lsg.

Der geringste Verlust an CO_2 wird hierdurch sofort angezeigt. (Moniteur scient. [5] 2. II. 501—2. August.) JUNG.

Otto Folin und W. Denis, *Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäureverbindungen als Farbreaugenzen*. Ein sehr empfindliches Reagens auf *Harnsäure* wird erhalten, wenn man 100 g wolframsaures Na und 80 ccm 85%ig. H_3PO_4 mit 750 g H_2O 2 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht, erkalten läßt und auf 1 l verdünnt. Vermischt man 1—2 ccm einer Harnsäurelsg. mit 1—2 ccm dieses Reagenses und fügt überschüssige gesättigte Sodalsg. (3—10 ccm) hinzu, so entsteht eine blaue Färbung. — Ein in gleicher Weise anzuwendendes, äußerst empfindliches Farbreaagens auf *Phenole* wird erhalten, wenn man 100 g wolframsaures Na, 20 g Phosphormolybdänsäure und 50 ccm 85%ig. H_3PO_4 mit 750 g H_2O 2 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht, erkalten läßt und auf 1 l verdünnt. (Journ. of Biol. Chem. 12. 239—43. August. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Die Bestimmung des Tyrosins mittels einer neuen colorimetrischen Methode*. Das im vorstehenden Referat angegebene Farbreaagens auf *Phenole* gestattet eine sehr genaue colorimetrische Best. des *Tyrosins* in Eiweißkörpern. Zu diesem Zwecke kocht man 1 g des zu untersuchenden Proteins 12 Stdn. lang mit 25 ccm 20%ig. HCl, läßt erkalten, füllt auf 100 ccm auf, versetzt 1 oder 2 ccm der Lsg. mit 5 ccm des Phenolreagenses, fügt nach 5 Min. 25 ccm gesättigte Sodalsg. hinzu, füllt auf 100 ccm auf und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,001 g Tyrosin, 5 ccm Phenolreagens und 25 ccm Sodalsg. bereiteten Standardlsg. — Die Unters. verschiedener Proteine auf ihren Gehalt an Tyrosin unter Verwendung dieser Methode ergab wesentlich höhere Werte als bisher in der Literatur verzeichnet sind. (Journ. of Biol. Chem. 12. 245—51. August. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

A. Goske, *Über eine Vereinfachung der Bestimmung der Reichert-Meißelschen und der Polenskeschen Zahl*. Die Grundlage bildet der POLENSKESCHE App.; die Änderungen bestehen aus einem Vorstoße, der am unteren Ende des Kühlers angebracht wird, einem darin befindlichen Filter und der Vorlage zu 110 ccm, die von 10 zu 10 ccm Teilstriche trägt. Durch diese Anordnung entfällt die Filtration des Destillates und das Abmessen von 100 ccm, da die gesamten 110 ccm titriert werden, sowie das Ausspülen des Meßzylinders u. des 110 ccm-Kolbens. Nach dem Abtropfen des A. und einmaligem Ausspülen mit W. ist das Filter für die nächste Best. vorbereitet. Der durch eine Abbildung näher erläuterte, gesetzlich geschützte App. ist zu beziehen von WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW. (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 24. 274—76. 15/8. [17/6.] Mülheim-Ruhr. Chem. Unters.-Amt. d. Stadt.) RÜHLE.

Harry J. Corper, *Eine Abänderung der Ritterschen Methode zur Bestimmung von Cholesterin*. Der durch die Anwendung von überschüssigem NaOC_2H_5 bedingte Cholesterinverlust (Journ. of Biol. Chem. 11. 37; C. 1912. I. 1055) wird vermieden, wenn man in das verseifte Prod. 3—5 Stdn. lang CO_2 einleitet. Mit dieser Modifikation liefert die Methode genaue Resultate. (Journ. of Biol. Chem. 12. 197 bis 204. August. Chicago. Pathol. Univ.-Lab.) HENLE.

Donald D. van Slyke, *Die quantitative Bestimmung aliphatischer Aminogruppen*. II. Beschreibung von Verbesserungen, die an dem für genannten Zweck früher (Journ. of Biol. Chem. 9. 185; C. 1911. I. 263) angegebenen App. angebracht worden sind. (Journ. of Biol. Chem. 12. 275—84. August. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

N. Schoorl, *Das Reduktionsvermögen der Zucker*. Es werden die auf Ermittlung des Reduktionsvermögens beruhenden Methoden zur quantitativen Best. der Zucker u. die in Betracht kommenden chemischen Rkk. besprochen. (Chemisch Weekblad 9. 678—94. 24/8. [16/7.*])
HENLE.

X. Rocques, *Die Konservierung der für die Analyse bestimmten Milchproben*. Die zum Zwecke der Konservierung mit 1⁰/₁₀₀ K₂Cr₂O₇ versetzten Milchproben zeigen nicht immer die erwünschte Haltbarkeit. Bisweilen färben sie sich im Laufe einiger Wochen grün, koagulieren und gären sogar manchmal. Wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, wirkt die Milchsäure reduzierend auf das K₂Cr₂O₇ u. verwandelt es in Chromsalz. Die Lactose begünstigt diese reduzierende Wrkg. der Milchsäure, wird aber selbst vom K₂Cr₂O₇ nicht angegriffen. Eine vollständige oder teilweise Absättigung der Milchsäure beschleunigt nur die Zersetzungsercheinungen. Während frische Milch durch einen Zusatz von 1⁰/₁₀₀ K₂Cr₂O₇ ausgezeichnet konserviert wird, ist es notwendig, Milchproben, die bei ihrer Entnahme bereits in Zers. begriffen waren, möglichst rasch zu analysieren, jedenfalls aber, bevor das K₂Cr₂O₇ völlig reduziert ist. (Ann. des Falsifications 5. 338—42. Juli.)
DÜSTERBEHN.

H. Witte, *Schweineschmalz mit Talgzusatz*. An zwei Fällen aus der Praxis wird gezeigt, daß zurzeit nur von der Best. der Differenzzahl nach POLENSKE ein erfolgreicher Nachweis des Talgzusatzes im Schweinefette erwartet werden kann. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 309—10. 30/8. [18/8.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-unters.-Amt der Stadt.)
RÜHLE.

J. Lenchtmann, *Zur Süßweinfrage*. Vf. behandelt die Beurteilung von Süßweinen, besonders Samosweinen, ausgehend von den Verhandlungen bei Gelegenheit eines gerichtlichen Verf. (vgl. FRESENIUS, S. 964 und nachf. Ref.) (Pharmaz. Ztg. 57. 705—6. 31/8. Wien.)
RÜHLE.

Rudolf Woy, *Die Süßweine im neuen Weingesetz und die Beurteilung der Wermutweine*. Es werden die Schwierigkeiten besprochen, die sich bei der Beurteilung von Süßweinen auf Grund des Weingesetzes vom 7/4. 1909 ergeben unter Berücksichtigung der beiden vorhergehenden Weingesetze. Weiterhin wird die Herstellungsweise des Wermutweins, dessen anerkannte Heimat Turin ist, besprochen, und dessen Beurteilung auf Grund der Gesetzgebung in Italien, Österreich, Ungarn und dem Deutschen Reiche (vgl. STRAUB, S. 386 und vorst. Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 303—9. 30/8. [21/8.] Breslau.)
RÜHLE.

A. Boutron, *Über die Untersuchung des Senfmehls*. Es werden die Resultate bestätigt, welche von anderen Autoren erhalten wurden. Der Vf. schließt sich der Ansicht von RAQUET (S. 458) über die für den Kodex empfehlenswerten Änderungen an und schlägt weiter vor, daß eine Feuchtigkeitsbest. vorgeschrieben wird, daß zur Best. des Allylsenföles die Probe Senfmehl 10 g betrage, daß man in die Macerationslauge 2⁰/₁₀₀ (20 cg) Weinsäure eintrage, und daß die Temp. des zur Dest. benötigten Glycerinbades auf 110—115° gehalten werde, so daß diese Dest. etwa eine halbe Stunde dauert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 385—90. Juli. École de Médecine et de Pharmacie Nantes.)
BLOCH.

P. A. Levene und **Donald D. van Slyke**, *Gasometrische Bestimmung der freien und konjugierten Aminosäuren im Harn*. Genaue Beschreibung der schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3179; 44. 1685; C. 1911. I. 263; II. 575) kurz angegebenen Methoden zur gasometrischen Best. des gesamten und freien Amino-

säure-N im Harn nebst einer Zusammenstellung von Resultaten, die unter Verwendung dieser Methode erhalten wurden bei Unters. einer Anzahl von normalen und pathologischen menschlichen Harnproben u. bei Unters. von Hundeharn unter ungewöhnlichen experimentellen Bedingungen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 301—12. August. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Technische Chemie.

v. Lippmann, *Zum hundertjährigen Jubiläum des Vakuums.* Der Erfinder des Vakuums, der das Vakuum in die Industrie einführte, ist CHARLES EDWARD HOWARD, aus dem Herzogshause Norfolk, geboren am 18. Mai 1774. Es ist derselbe, welcher das Knallquecksilber entdeckte und aus der Analyse der ihm zugänglichen Meteoriten auf den gemeinsamen Ursprung derselben aus dem Welt-raum schloß. Es wird nun die Einführung des Vakuums in die *Zuckerfabrikation* der verschiedenen Länder besprochen. (Chem.-Ztg. 36. 981—83. 29/8. 998—1001. 3/9. 1011—12. 5/9. 1021—22. 7/9.; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 967—79. August. [22/5.*] Halle.) BLOCH.

A. Pohl, *Stand der heutigen Quarzglasverwendung in der Industrie.* Vortrag über die Entw. der Quarzglasindustrie, die Herst. von Quarzglas durch Schmelzen von Quarz in elektrischen Öfen und über die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Quarzglas unter besonderer Berücksichtigung der App. für die chemische Industrie. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1845—55. 6/9. [19/6.] Charlottenburg.) JUNG.

Franz Strunz, *Die Erfindung des europäischen Porzellans.* Geschichtliche Studie über die Erfindung des Porzellans mit dem Resultat, daß diese Erfindung TSCHIRNHAUS und nicht BÖTTGER zuzuschreiben ist. BÖTTGER ist nie Erfinder gewesen. Lebensbeschreibung von TSCHIRNHAUS und BÖTTGER, sowie kurze Angaben über die Anfänge der deutschen und böhmischen Porzellanfabrikation. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 172—75. 1/7. 187—90. 15/7. Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

J. Weisberg, *Scheinbare und wirkliche Reinheiten. Einige Betrachtungen zu Betriebsergebnissen in der Zuckersiederei zu Escaudoeuvres (Nord).* Die gleichmäßige Zus. der Zucker des 2. Prod., sowie der Melassen in genannter Zuckersiederei ist nach Ansicht des Vfs. zurückzuführen auf die Einführung seines Verf. bei der Verarbeitung dieser Prodd. (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 916; C. 1908. II. 108). Weiterhin weist Vf. auf die Übereinstimmung hin, die die daselbst analytisch gefundenen Werte für die wirklichen Reinheiten mit den aus der Tabelle des Vfs. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 944; C. 1908. II. 647) abzuleitenden zeigen; danach kann in einer sachgemäß geleiteten und mit einem ausreichend zur Best. der scheinbaren Reinheiten ausgerüsteten Laboratorium versehenen Zuckersiederei die Tabelle des Vfs. (l. c.) zur schnellen Best. der wirklichen Reinheiten verwendet werden (vgl. auch WOHRZYK, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 250; C. 1912. I. 2078). Für alle weniger gut ausgerüsteten Zuckersiedereilaboratorien empfiehlt Vf. sein bereits früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 132; C. 1910. II. 1416) angegebene Verf. zur Unters. sämtlicher Prodd. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 33—36. Juli-August.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Kontrolle des Verlaufes der Polarisation bei der Diffusion.* Keine unbestimmten Verluste. Vf. bespricht eingehend die in einer großen fran-

zösischen Zuckerfabrik eingerichtete Betriebskontrolle durch polarimetrische Unters., beginnend bei den zu verarbeitenden Rüben (nach dem Verf. der h. was. Digestion) bis zu den Diffusionsäften und dem erschöpften Rübenbrei, bei der durch eine sachgemäß eingerichtete, beständige Probenahme und Unters. Verluste an Zucker, die unbemerkt bleiben, nicht vorkommen können. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 37—55. Juli-August.) RÜHLE.

W. Zänker und Paul Weyrich, *Manganverbindungen als Fehlerursache in der Baumwollstückfärberei*. Die Ursache der andauernden B. matter, grauer Streifen in gefärbter Baumwollstückware haben die Vf. in einem geringen Mangan-gehalt der gefärbten Stücke an den betreffenden Stellen gefunden. Das Mangan stammte aus dem beim Färben angewandten Siedesalz, letzteres wieder aus Seifensiederunterlaugen; in diese war es infolge des Sikkativgehaltes verseifter Abfallöle gelangt. — Der *Nachweis von Mangan* läßt sich mit der Soda-Salpeterschmelze schärfer führen als mit der VOLHARDSchen Rk. mit PbO_2 und HNO_3 ; auch fällt dabei das bei größeren Stoffproben umständliche und zeitraubende Versachen fort. Die Angabe DENNSTEDTS, daß die Soda-Salpeterschmelze noch bei $\frac{8}{100000}$ mg Mn ein deutliches Resultat ergibt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 15; C. 1911. I. 692), wird bestätigt. Die VOLHARDSche Rk. gibt bei $\frac{1}{1000}$ mg Mn eine nur eben noch sichtbare Rk. Bei der Ausführung dieser Rk. nach MARSHALL durch Oxydation mit Kaliumpersulfat und etwas $AgNO_3$ steht die Färbung bei $\frac{1}{10000}$ mg Mn im cem gleichfalls schon an der Grenze der Wahrnehmbarkeit. (Färber-Ztg. 23. 346—48. 15/8. Barmen. Lab. d. Färbereischule.) HÖHN.

G. Krueger, *Lithoponefabrikation*. Bemerkungen zu NAGEL (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 617; C. 1912. I. 1675). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1470. 19/7.) HÖHN.

Richard Kissling, *Erdölindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 1009—11. 5/9. 1040—41. 12/9. 1056—57. 17/9. 1087—88. 21/9.) BLOCH.

Albert Granger, *Über die Herstellung von Töpferwaren aus gebranntem Ton, von den Ausgrabungen in Susiana herrührend*. Es handelt sich teils um ziemlich unversehrte Töpferwaren, die zum Teil mit der Hand, zum Teil auf der Drehscheibe in ziemlich roher Weise geformt waren, teils um Bruchstücke, welche mit schwarzen, geometrischen Linien verziert waren. Außerdem lag eine Probe ungebrannten Tons vor, die 4,03% gebundenes W., 2,70% Feuchtigkeit, 37,58% Kalk, 20,57% Ton u. 27,10% Sand enthielt. Die Töpferwaren gehören zwei verschiedenen Zeitperioden an; nach Ansicht des Vfs. sind die Prodd. von zwei verschiedenen Völkern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 740—43. 20/7. Versuchs-Lab. der Porzellan-Manufaktur zu Sévres.) DÜSTERBEHN.

Albert Granger, *Über die Zusammensetzung einer kupfernen Axt, von den Ausgrabungen in Susiana herrührend*. Das von der äußeren Salzschicht befreite Metall bestand zu 0,95% aus Fe, zu 0,44% aus Pb, zu 98,70% aus Cu u. enthielt außerdem Spuren von Sb u. Sn. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 743—44. 20/7. Vers.-Lab. der Porzellan-Manufaktur in Sévres.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 251561 vom 9/5. 1911. [20/9. 1912].

Nitritfabrik Aktiengesellschaft, Köpenick, *Verfahren zur Beschränkung des Morschwerdens beschwerter Seide*, gekennzeichnet durch eine Behandlung der Seide mit Lsgg. von *ameisensaurem Ammonium*.

Kl. 12a. Nr. 251098 vom 7/9. 1911. [16/9. 1912].

Gesellschaft für Elektro-Osmose, m. b. H., Frankfurt a. M., *Anode für die Elektroosmose*, bestehend aus einer Legierung von *Blei* mit *Antimon*. Die Beständigkeit der aus einer Blei-Antimon-Legierung hergestellten Anode wächst mit zunehmendem Antimongehalt, ohne daß, wie dies z. B. bei Anoden aus Aluminium oder Zinn der Fall ist, ein Übergangswiderstand entsteht. Bei der Benutzung überzieht sich die Anode zunächst mit einer Schicht von Bleisuperoxyd, die allmählich stärker wird. Da das Bleisuperoxyd leitend ist, wirkt die Oberfläche der Schicht selbst als Anode. Ein Mischungsverhältnis von etwa 10—15% Antimon hat sich als zweckmäßig ergeben.

Kl. 12e. Nr. 250394 vom 31/5. 1910. [18/9. 1912].

Rudolph Böcking & Co., Stumm-Halberg (Erben) und Rud. Böcking, G. m. b. H., Halbergerhütte, Post Brebach, *Verfahren zur Trockenreinigung von Gichtgasen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase bis etwa auf den Taupunkt heruntergekühlt und dann wieder etwas erhitzt werden, bevor sie in Stofffiltern zum Filtrieren gelangen.

Kl. 12o. Nr. 250742 vom 4/8. 1911. [12/9. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinoncarbonsäuren*. Es wurde gefunden, daß man Methylanthrachinone zu *Anthrachinoncarbonsäuren* oxydieren kann, wenn man sie bei höherer Temp. mit Stickstoff-Sauerstoffverb., wie z. B. NO_2 , N_2O_8 , behandelt, zweckmäßig unter Anwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Man kann die Stickstoff-Sauerstoffverb. entweder fl. oder gasförmig auf die Lsg., bezw. Suspension des Methylanthrachinons einwirken lassen oder sie in dem Reaktionsgemisch zur Entw. bringen, indem man z. B. die Lsgg. der Methylanthrachinone in Ggw. von solchen Nitrokörpern, bei welchen durch die Einw. von Chlor die Nitrogruppe abgespalten wird, mit Chlor behandelt. Als solche Nitrokörper sind Nitrobenzol, Dinitrobenzole, Dinitronaphthaline genannt. Wenn in diesem Falle das in die Carbonsäure überzuführende Methylanthrachinon selbst eine oder mehrere Nitrogruppen enthält, so werden diese gleichzeitig ganz oder zum Teil durch Chlor ersetzt. Es ist zum Unterschied von der bekannten Anwendung verd. Salpetersäure ein Arbeiten unter Druck entbehrlich. — Aus *1-Chlor-2-methylanthrachinon* erhält man *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* (feine, hellgelbe Nüdelchen). — *2-Methylanthrachinon* liefert *Anthrachinon-2-carbonsäure*. *1,4-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure* (aus *1,4-Dichlor-2-methylanthrachinon*) krystallisiert aus Nitrobenzol in citronengelben Nadeln, F. 246—248°. — Wird *1-Nitro-2-methylanthrachinon* in Nitrobenzollsg. bei 180° mit Chlor behandelt, so entsteht *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*.

Kl. 12o. Nr. 251099 vom 8/6. 1911. [16/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 248527 vom 3/2. 1911; C. 1912. II. 298.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Naphthalinreihe*. In dem Verf. des Hauptpatents

werden die Quecksilber- oder amalgamierten Bleikathoden durch Zinkkathoden oder beliebige amalgamierte Metallkathoden ersetzt.

Kl. 12 o. Nr. 251216 vom 13/5. 1911. [16/9. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren*. Leitet man *as-Dimethylallen* bei höherer Temp. und, um die B. polymerer KW-stoffe zu vermeiden, zweckmäßig im Vakuum über geeignete Kontaktsubstanzen, so tritt eine Verschiebung der Doppelbindungen im Molekül ein, und es lagert sich das Dimethylallen in das isomere *Isopren* um. Als für diese Umlagerung besonders geeignet haben sich Tonerden verschiedenster Herkunft und tonerdehaltige Materialien erwiesen.

Kl. 12 p. Nr. 250744 vom 29/4. 1911. [12/9. 1912].

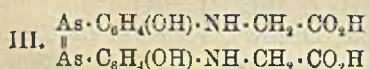
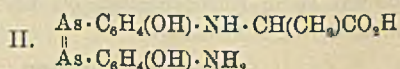
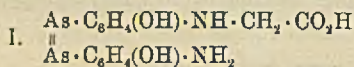
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Indigo, dessen Homologen oder Halogen-substitutionsprodukten*. Wenn man *Indigo*, bezw. seine Homologen oder Halogen-derivate mit *Benzoessäureanhydrid* oder den Anhydriden substituierter Benzoessäuren bei Ggw. von Chlorzink erhitzt, entstehen schwach gefärbte neutrale Kondensationsprod., die sich als wertvolle Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Farbstoffen erwiesen haben. Das Prod. aus *Indigo*, Chlorzink und Benzoessäureanhydrid ist ein gelbliches Krystallpulver, F. 357°; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotgelb. — *Dibromindigo* liefert rote Krystalle, F. 340°. — Das Prod. aus *Indigo* und *p-Toluylsäureanhydrid* bildet gelbe Krystalle, F. 330°. — *Indigo* und *p-Methoxybenzoessäureanhydrid* (Anissäureanhydrid) geben hellgelbe Krystalle, F. 320°. — Das Kondensationsprod. aus *Indigo* und *o-Chlorbenzoessäureanhydrid* schm. über 340°.

Kl. 12 p. Nr. 250884 vom 17/8. 1911. [12/9. 1912].

Carl Mannich, Göttingen, *Verfahren zur Darstellung eines Additionsproduktes aus Arbutin und Hexamethylentetramin*. Es wurde gefunden, daß das Glykosid *Arbutin*, der wirksame Bestandteil der als Harndesinfizienz viel verwendeten *Folia uvae ursi*, mit *Hexamethylentetramin* ein Additionsprod. liefert, vermutlich infolge des Phenolecharakters des Arbutins. Man erhält die Verb., wenn man 2 Tle. Arbutin u. 1 Tl. Hexamethylentetramin in 3 Tln. W. auflöst, die Lsg. zur Trockne eindampft und den Rückstand aus A. oder Methylalkohol umkrystallisiert. Das Prod. bildet farblose Krystalle der Zus. $C_{12}H_{16}O_7 \cdot N_4(CH_2)_6$. Es ist ll. in W., A. u. Methylalkohol, unl. in anderen organischen Lösungsmitteln.

Kl. 12 q. Nr. 250745 vom 18/3. 1911. [13/9. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslichen Derivaten des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols*, darin bestehend, daß man Monohalogenessigsäure oder deren Homologen auf 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzol einwirken läßt und das entstandene Reaktionsprod. mit Alkalien oder Ammoniak neutralisiert. — Die *Dioxyaminoarsenobenzolaminoessigsäure* (I.) bildet ein gelbes Pulver, ll. in Alkalien u. in überschüssiger S. Das dioxyaminoarsenobenzolaminoessigsäure Natrium ist gelbbraun gefärbt; ll. mit neutraler Rk. in W., in A. und Aceton ist es unl. Versetzt man die wss. Lsg. mit verd. Salzsäure, so entsteht ein gelber, flockiger



Nd., der sich in überschüssiger S. wieder auflöst. Das Kaliumsalz ist ein gelbbraunes Pulver, ll. mit neutraler Rk. in W. Das Am-

moniumsals der Dioxyaminoarsenobenzolaminoessigsäure ist gelbbraun, klar l. in W. mit neutraler Rk., bei längerem Aufbewahren verliert es etwas Ammoniak und löst sich dann trübe in W. Auf Zusatz von ein wenig Ammoniak wird die trübe Lsg. klar. Wird zu dieser Lsg. verd. Salzsäure zugefügt, so scheidet sich ein gelber, flockiger Nd. ab, in überschüssiger S. l. — Die *Dioxyaminoarsenobenzolaminopropionsäure* (II.) ist gelb gefärbt, l. in Alkalien und in überschüssiger Salzsäure; das Natriumsalz ist ein gelbes Pulver, ll. in W. — *Dioxyarsenobenzoldiaminoessigsäure* (III.) gibt ein gelbbraunes Dinatriumsalz, ll. in W. mit neutraler Rk., unl. in A. und in Aceton. In der wss. Lsg. entsteht auf Zusatz von verd. Salzsäure ein flockiger, gelber Nd., l. in überschüssiger Salzsäure. — Die Salze sollen therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 250746 vom 23/4. 1911. [13/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234851 vom 25/3. 1910; C. 1911. I. 1769.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von im Kern durch Quecksilber substituierten Verbindungen polysubstituierter Phenole. Es werden an Stelle der bei dem Verf. des Hauptpat. verwendeten Halogen-, Nitro- oder Halogennitrophenole solche substituierte Phenole (mit Ausnahme des Thymols) verwendet, die andere Substituenten im aromatischen Kern enthalten. Als derartige Verbb. kommen z. B. in Betracht: Xylenole oder deren Halogenstitutionsprodd., zwei- und mehrwertige Phenole, deren Homologen und Alkyläther. Die so erhältlichen komplexen Quecksilberverbb. zeigen gegenüber den in dem Hauptpat. beschriebenen Verbb. den Vorteil erhöhter Desinfektionskraft. Aus *p-Xylenol* (2,5-Dimethyl-1-oxybenzol) u. Quecksilberacetat erhält man die Verb. $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot OH \cdot HgO \cdot CO \cdot CH_3$; l. in Alkalien in Form eines Salzes des Quecksilber-*p*-xylenols, das aus dieser Lsg. in der für die Isolierung von Salzen organischer SS. üblichen Weise in krystallinischer Form erhalten werden kann. Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Darst. der Quecksilberverbb. aus *Krcosol* (3-Methyläther des Homobrenzcatechins), aus *Pyrogallol-1,3-diäthyläther* und aus *Monobrom-p-xylenol*, $OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$.

Kl. 18b. Nr. 250997 vom 5/10. 1911. [14/9. 1912].

Max Daelen, Düsseldorf, Verfahren des Zusetzens von Ferromangan oder anderen Zuschlägen zu flüssigem Stahl oder Flußeisen entweder in dem Schmelz- oder Frischofen oder -apparat oder beim Einlaufen in die Gießpfanne oder in der Gießpfanne selbst, dadurch gekennzeichnet, daß Ferromangan oder dergl. in Form von mit Gußeisen oder Flußeisen umgossenen Körpern gegebenenfalls unter Mit-einschluß von geeigneten Wärmeerzeugern verwendet wird.

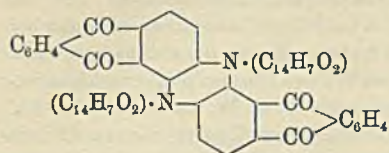
Kl. 18b. Nr. 250999 vom 1/11. 1911. [16/9. 1912].

Dellwik-Fleischer Wassergas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Edelstahl durch Klären unter Vakuum, dadurch gekennzeichnet, daß die vorher erhitzten Klärgefäße während der Klärung in einen anderen Behälter gebracht werden, worin ein Vakuum erzeugt wird, welches gleichzeitig klärend, entgasend und Wärme isolierend auf das im Klärgefäß befindliche fl. Metall wirkt.

Kl. 22b. Nr. 251021 vom 9/6. 1911. [16/9. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von *Di-*, bezw. *Trianthrimiden* mit alkal. Kondensationsmitteln oder mit Metallchloriden erhältlichen Prodd. mit oxydierenden Mitteln

behandelt. — Der aus α,α -Dianthrimid und Aluminiumchlorid erhaltliche Farbstoff (vgl. Pat. 240 080; C. 1911. II. 1623) gibt mit Natriumhypochloritlg. bei 80° einen neuen Farbstoff $C_{56}H_{26}N_7O_9$ (*Dianthrachinomyliindanthren*, Formel nebenst.), orange-



gelbe, verfilzte Nadeln (aus h. Nitrobenzol oder aus h. Chinolin), zers. sich beim Erhitzen auf hohe Temp. unter teilweiser Sublimation; Lsg. in konz. Schwefelsäure bordeauxrot, färbt Baumwolle aus roter Küpe in echten gelben Tönen an. — Der durch Erhitzen von *1,5-Di- α , α -anthrimino-*

anthrachinon mit Aluminiumchlorid erhaltliche Farbstoff gibt mit Natriumhypochlorit einen neuen Farbstoff, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure violett ist und der Baumwolle aus roter Küpe in echten orangegelben Tönen anfärbt. — Die Prodd. gehören zu den ditertiären Dihydrophenazinen die WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3484; C. 1908. II. 1820) als Perazine bezeichnet hat.

Kl. 22b. Nr. 251115 vom 31/5. 1911. [16/9. 1912].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der Anthracenreihe*. Bei der Kondensation von negativ substituierten Anthrachinonen, welche außer den negativen Substituenten noch eine oder mehrere auxochrome Gruppen enthalten, wie OR_1 u. NR_1R_2 , worin R_1 u. R_2 Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl bedeuten kann, mit Arylmercaptanen entstehen gefärbte Thioaryläther, deren Nuancen fast alle Farben des Spektrums umfassen. Sie können als Farbstoffe, in feiner Verteilung als Pigmente sowie als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. — Das Prod. aus *1-Oxy-2-methyl-4-chloranthrachinon* und *Thio-p-kresol* ist ein violettes Krystallpulver, Lsg. in organischen Lösungsmitteln rot, in konz. Schwefelsäure grünblau. — *1-Amino-4-oxyanthrachinon-2-p-thiokresoläther* (aus *1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon* und *p-Thiokresol*) bildet braunviolette bronzierende Nadeln, Lsg. in organischen Lösungsmitteln blaurot, in konz. Schwefelsäure gelbrot. — Der Farbstoff aus *1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon* u. *p-Thiokresol* ist ein bronze glänzendes, braunrotes Krystallpulver, Lsg. in organischen Lösungsmitteln blaurot, in konz. Schwefelsäure blau. — *1-Methylaminoanthrachinon-4-p-thiokresyläther* (aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon*) scheidet sich in violetten, glänzenden Nadeln ab, deren Lsg. in organischen Lösungsmitteln violettrot, in konz. Schwefelsäure rotstichig blau ist. — Das Reaktionsprod. aus *1-Chloraminoanthrachinon* und *p-Thiokresol* ist ein orangefarbenes Krystallpulver, Lsg. in organischen Lösungsmitteln orange, in konz. Schwefelsäure gelbbraun. — *1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dithio-p-kresyläther* wird aus *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon* und *p-Thiokresol* in blauen Nadeln erhalten; Lsg. in konz. Schwefelsäure braungelb, in organischen Lösungsmitteln grünstichig blau.

Kl. 22b. Nr. 251351 vom 6/9. 1911. [18/9. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Celluloseestern*. Als Lösungsmittel werden die Ester von völlig hydrierten Phenolen mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungs- oder Quellmitteln oder sonstigen Substanzen verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Auflsg. von *Nitrocellulose* in *Cyclohexanolacetat*.

Kl. 23a. Nr. 251237 vom 19/5. 1911. [18/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 227667 vom 15/6. 1909; C. 1910. II. 1579.)

Albert Hesse, Berlin-Wilmersdorf, *Die Benutzung von Alkyl- und Arylestern der Phthalsäure oder von Gemischen solcher Ester als Lösungsmittel*. Die Ester

werden zur Gewinnung der natürlichen Riechstoffe durch Extraktion, Maceration oder Enfleurage (vgl. A. HESSE, WALLACH-Festschrift, Göttingen 1909, S. 119; C. 1909. II. 2213) angewendet; sie führen zu Riechstoffprodd., die keine unerwünschten Bestandteile enthalten, und die sich ohne weiteres klar und vollständig in A., selbst in verd. lösen. In der Patentschrift ist die Anwendung von *Phthalsäurediäthylester*, *-dimethylester* und von festem *-dibenzylester* erläutert.

Kl. 26 a. Nr. 251353 vom 5/11. 1911. [18/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250243 vom 18/10. 1910; C. 1912. II. 780.)

Paul Fritzsche, Recklinghausen, *Verfahren zur Reinigung von Kohlendestillationsgasen oder ähnlichen Gasen von Schwefelwasserstoff*, gekennzeichnet durch Behandlung der Gase mit einer Aluminiumsulfidlg., die mehr schweflige S. enthält, als der Formel $Al_2(SO_3)_3$ entspricht.

Kl. 29 b. Nr. 251244 vom 24/6. 1911. [20/9. 1912].

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“, Seelze b. Hannover, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl.* Wenn man gewisse Pflanzenteile, z. B. strohige Abfallteile, mit geeigneten Fl., z. B. Alkalilauge, extrahiert u. diese Extrakte der Lsg. zusetzt, bezw. zur Herst. der Lsg. verwendet, ist die Kupferoxydammoniakmischung ohne Cellulose wie mit Cellulose unbegrenzt haltbar und verträgt ohne jede Schädigung Temp. bis zu 50°.

Kl. 30 i. Nr. 251126 vom 25/11. 1911. [17/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250095 vom 3/5. 1911; C. 1912. II. 885.)

Hugo Grauert, Berlin-Halensee, *Mittel zur Erzeugung steriler Decküberzüge der Haut*. Es wird eine Mischung von Blutserum und Formalin benutzt.

Kl. 39 b. Nr. 251259 vom 28/5. 1911. [21/9. 1912].

Leon Louis Théodore Labbé, Asnières, Seine, *Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Celluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Casein, bezw. einem Gemisch dieser Stoffe*, darin bestehend, daß man der Lsg. dieser Kolloide frisch bereitete Kieselsäurelsg. in einer Menge zusetzt, die zur B. einer Silicatgallerte ausreichend ist, und dieser Gallerte gegebenenfalls Glycerin einverleibt.

Kl. 39 b. Nr. 251370 vom 3/3. 1911. [17/9. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten*. Die Polymerisation von Isopren und seinen Homologen zu kautschukartigen Prodd. erfährt durch sehr geringe Mengen von Schwefel eine bedeutende Beschleunigung. So erhöht z. B. ein Zusatz von 0,2% Schwefel die Ausbeute an Rohkautschuk aus Isopren etwa auf das Doppelte u. selbst darüber, während mit 2% Schwefel in schlechter Ausbeute ein schmieriges Prod. entsteht, welches auch durch wiederholtes Umlösen aus Bzl. nicht fest zu erhalten ist.

Kl. 39 b. Nr. 251371 vom 7/8. 1910. [17/9. 1912].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte*. Es werden trocknende Öle zunächst durch Behandlung mit Luft, Sauerstoff oder Ozon in bekannter Weise oxydiert u. die so erhaltenen Prodd. in der Kälte oder bei schwacher Wärme mit nicht oxydierend wirkenden anorganischen oder organischen SS. oder sauren Salzen behandelt. Die Prodd. sind mehr oder weniger elastische Massen, die z. B. als Kautschukersatz in der Gummi- und in der Linoleumfabrikation zu Dichtungs- und Isolierzwecken u.

anderen ähnlichen Zwecken Verwendung finden können. Bei einer Ausführungsform des Verf. werden die faktisähnlichen Prodd. direkt auf der Faser erzeugt.

Kl. 39b. Nr. 251372 vom 7/6. 1910. [19/9. 1912].

Celluloid Company, New-York, Verfahren zur Herstellung fast geruchloser celluloidähnlicher Massen, dadurch gekennzeichnet, daß Nitrocellulose mit Benzylbenzoat bei Ggw. von Lösungsmitteln, wie A., Holzgeist o. dgl., in der üblichen Weise verarbeitet wird.

Kl. 40b. Nr. 251262 vom 9/1. 1912. [18/9. 1912].

Hermann Leiber, Duisburg-Ruhrort, Verfahren zur Herstellung von Legierungen aus Blei und Wolfram, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle mittels des Metallzerstäubungsverf. in feinzerteiltem Zustande vereinigt werden.

Kl. 48b. Nr. 251414 vom 16/3. 1911. [20/9. 1912].

Charles Frederick Burgess, Madison, Wisc., V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Aufreiben, gekennzeichnet durch die Anwendung einer erhitzten Eisenzinklegierung, zweckmäßig von der Zusammensetzung $FeZn_{10}$. Bei der Herstellung dieser Legierung ist es nicht notwendig, von reinem Eisen und reinem Zink auszugehen, vielmehr kann auch eine Zinkeisenlegierung, und zwar das als Nebenprod. der heißen Galvanisierung gewonnene, bisher wertlose Hartzink als Ausgangsmaterial gewählt werden, welchem in geschmolzenem Zustande so lange Eisen zugefügt wird, bis die Zus. ungefähr auf das Verhältnis $FeZn_{10}$ gebracht ist.

Kl. 57b. Nr. 249789 vom 19/2. 1911. [14/9. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zum Retuschieren und Colorieren von photographischen Bildern, gekennzeichnet durch die Verwendung von Farben, welche als Bindemittel lediglich Copaivabalsam enthalten.

Kl. 80b. Nr. 250962 vom 19/8. 1910. [12/9. 1912].

Carl A. Kapferer, Elbart, Bayern, Verfahren zur Herstellung von wasserabweisendem gelöschten Kalk unter Zufuhr von Fett oder Öl, dadurch gekennzeichnet, daß gesumpfter Breikalk einen Zusatz von Öl oder Fett, das in A. oder Aceton gelöst ist, und gleichzeitig eine Zugabe von Stärke erhält.

Kl. 80b. Nr. 250963 vom 1/6. 1911. [12/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247849 vom 7/4. 1911; C. 1912. II. 172.)

Gebrüder Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, Verfahren zum Überziehen von Körpern mit Metall, wie Kupfer, dadurch gekennzeichnet, daß Ton, Porzellan o. dgl. ganz oder teilweise mit Kohle vermennt oder überzogen und dann in einem Pulver erwärmt werden, das im wesentlichen aus einer Sauerstoffverb. des Metalles besteht. Die Kohle kann durch kohlehaltige Stoffe, wie Zuckerlsig., Gerbsäure oder Leim, ersetzt werden.

Kl. 89k. Nr. 250405 vom 21/4. 1911. [6/9. 1912].

Julius Kantorowicz, Breslau, Verfahren zur Herstellung kaltwasserlöslichen Stärkemehles. Mit W. zu einem Brei angerührte Stärke wird auf heißen Zylindern oder Platten verkleistert und getrocknet, worauf die gewonnenen Stärkefloeken gemahlen werden.