Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I. Nr. 2. 8. Januar.

Apparate.

Louise Kalusky, *Ein einfacher Extraktionsapparat.* Der App. ermöglicht eine Verminderung der Dauer der Extraktion u. der Menge der Extraktionsflüssigkeit. Er besteht aus einem kleinen, durchlöcherten Einsatze mit 3 Füßen, der mittels eines besonderen Stabes auf den Boden des Kolbens, der die Extraktionsflüssigkeit enthält, gesetzt wird. Die Hülse, die die zu extrahierende Substanz enthält, ruht auf diesem Einsatz und findet oben ihren Halt im Halse des Kolbens. Die Kolben sind mit etwas längerem Halse versehen, als sonst üblich ist, und werden in zwei Größen, der Einsatz in einer Größe angefertigt. Der unter DRGM. stehende App. ist von WARMBRUNN, QUILITZ & CO. in Berlin zu beziehen. Er ist vom Vf. für die früher angegebenen Verss. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 654; C. **1912**. II. 756) verwendet worden; dabei wurden im Durchschnitte für jede Extraktion 30 ccm Ä. gebraucht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 623—24. 15/11. [18/9.] 1912. Hagen i. W. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Hermann J. Reiff, *Apparat zur Prüfung von Glaswaren auf Bruchgefahr.* Der Bruchgefahr bei Gläsern liegen Spannungen im Material zugrunde, welche als Folge einer zu raschen Kühlung anzusehen sind. Die Stärke dieser Spannungen läßt sich mit Hilfe eines Polarisationsapparates feststellen. Ist der Analysator gegen den Polarisator gekreuzt, so zeigt homogenes Glas keine Doppelbrechung, schlecht gekühltes Glas aber nach SEEBECK Farbenerscheinungen. Die Bruchgefahr ist nun im allgemeinen um so höher, je tiefer und stärker die Färbung der betreffenden Glasstelle im Polarisationsapp. ist. Dabei befolgen die Farben mit zunehmender Bruchgefahr eine ganz bestimmte Reihenfolge, so daß man jede beobachtete Farbe einordnen kann. — Auf diesem Prinzip beruht der konstruierte App., dem eine Farbenskala beigegeben ist, in welche man die beobachteten Farben durch unmittelbaren Vergleich einordnen kann. Ein weiterer App. kann zum automatischen Entfernen schlecht gekühlter Glasteile dienen. — Der für alle Zweige der Glasinstrumentenfabrikation brauchbare, in seinen Einzelheiten für die Prüfung der Glasteile der Glühlampenfabrikation beschriebene, zum Patent angemeldete App. ist von ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar zu beziehen. (Sprechsaal **45**. 719—20. 21/11. 1912. Wetzlar.) BLOCH.

Ch. Féry, *Über ein gedämpftes Galvanometer mit beweglichem Magnet.* Die bewegliche Magnetnadel wird nicht der Wrkg. einer einzigen Spule ausgesetzt, sondern es wird für jeden Pol des Magnets eine besondere Spule angeordnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1008—10. [18/11.* 1912.].) MEYER.

Max Schulz, *Filtriergestell für Einzel- und Massenfiltrationen.* Das neue *Filtriergestell*, das aus gut vernickeltem Eisen hergestellt wird, besteht aus 2 Stativen mit eisernem Fuß, auf die die eigentliche Filtriervorrichtung mittels zweier Schrauben in beliebiger Höhe befestigt werden kann. Die Filtriervorrichtung setzt

sich aus drei gegeneinander verschiebbaren, durch Führung miteinander verbundenen, vierkantigen Nickelröhren zusammen, die mit drei Öffnungen zum Einführen der Filtrierdreiecke versehen sind. Die Dreiecke, die zum seitlichen Einführen des Trichters Öffnungen haben, sind mit Siegellack in Nickelröhren verkittet, deren runde Röhrenform eine Erhöhung aufweist, die genau in die Öffnung paßt, so daß die Dreiecke vollständig festsitzen. Die ausziehbare Vorrichtung ermöglicht es, das Filtriergestell der Zahl der notwendigen Filtrationen anzupassen. In vollständig ausgezogenem Zustand können auf jeder Seite 12 Filtrationen ausgeführt werden. Die Filtriergestelle werden von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, angefertigt. (Chem.-Ztg. **36**. 1352. 16/11. 1912.) JUNG.

A. Dufay, *Abänderung des Säurebades in Akkumulatoren.* Zu der schwefelsauren Lsg., die für Akkumulatoren verwendet wird, werden 10—15% einer kalt gesättigten Lsg. von *Kaliumbichromat* hinzugefügt. Bei großem Säureüberschuß dissoziiert Kaliumbichromat in Chromsäure u. Kaliumbisulfat. Unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wirkt das entstandene H_2O_2 auf die Chromsäure unter B. von Perchromsäure ein, die sich mit H_2O_2 zu $Cr_2O_7 \cdot H_2O_2$ verbindet. Aber sobald sich diese unbeständige Verb. an der Anode bildet, gibt sie ihren Sauerstoff an das Blei ab, geht in ihren ursprünglichen Zustand über und bildet von neuem $Cr_2O_7 \cdot H_2O_2$. Die Kaliumbichromatlsg. braucht also nicht ergänzt zu werden. Das an der Kathode frei werdende Kalium zersetzt das W. und entwickelt Wasserstoff. (Chem. News **106**. 239. 15/11. 1912.) JUNG.

C. T. Nesbitt, *Ein einfacher Apparat zur Staubbestimmung in Gasen.* Der App. besteht aus zwei Trichtern, deren Ränder fest aufeinander passen, und zwei hölzernen Ringen, die mittels eines Metallscharniers verbunden sind. Diese Ringe können durch eine Schraube zusammengeklemmt werden und pressen auf diese Weise die Trichter fest aufeinander. Zwischen den Trichterrändern befindet sich ein dünner Gummiring, damit kein Gas entweichen kann. Zur Befestigung des Filterpapiers, das bei sehr feuchtem Gas leicht zerreißt, ist ein Stück Kupferdrahtnetz über den hinteren Trichter gespannt. Filtrierpapier wird auf den Gummiring und das Kupferdrahtnetz gelegt, der andere Trichter aufgesetzt und der App. fest zusammengepreßt. Der erste Trichter wird vor dem Gebrauch tariert, dann werden etwa 100 l Gas durch den App. geleitet, und darauf wird der App. getrocknet und wieder gewogen. Das Filter mit Staub wird verbrannt. Der Gewichtszuwachs des Trichters zu dem so ermittelten Staubgehalt addiert, ergibt die Gesamtmenge von Staub in dem durchgeleiteten Gas. (Chem. News **106**. 235. 15/11. [12/10.] 1912. Brymbo Steel Works Lab.) JUNG.

Faitelowitz, *Zwei Apparate zur Milchuntersuchung.* I. Apparat zur Bestimmung der Katalase in der Milch. DRGM. Nr 9277. Den bisherigen Katalaseapparaten liegt kein genügend definiertes Maß für die Katalase zugrunde, so daß bereits die kleinsten Abänderungen der Versuchsanordnung keine vergleichbaren Werte mehr ergeben. Diesem Mangel hilft obengenannter App. ab, der die Best. der Geschwindigkeitskonstanten K (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 299; C. **1910**. II. 1248) gestattet. Einzelheiten vgl. Original. — II. Micontroller. Mit dem Apparat ist in kurzer Zeit von jedem Laien die Frische und Haltbarkeit von Milch, sowie das Vorhandensein von Euterentzündungen festzustellen. — Ausführliche Mitteilungen über beide App. sind durch die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, erhältlich. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41**. 690—93. 15/11. 1912.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jean Perrin, *Die Brownsche Bewegung und die Größe der Moleküle.* (Chem. News **106**. 189—91. 18/10. 203—6. 25/10. 215—17. 1/11. 1912. — C. **1910**. II. 1518.) MEYER.

Werner Mecklenburg, *Die Isomerie.* Schilderung der Entw. des Isomeriebegriffs von BERZELIUS an bis zum heutigen Tag, mit der Unterscheidung der statischen Strukturisomerie in eine stoffliche und eine energetische Isomerie. (Naturwiss. Wochenschrift [2] **11**. 657—66. Chem. Lab. Bergakademie Clausthal.) BLOCH.

Ridsdale Ellis, *Die Eigenschaften von Ölemulsionen.* Teil II. *Beständigkeit und Größe der Kügelchen.* (Fortsetzung von Ztschr. f. physik. Ch. **78**. 321; C. **1912**. I. 194.) Die Beständigkeit einer reinen *Wasser-Öl-Emulsion* (Öl in W.) hat ihr Maximum, wenn das Kontaktpotential ein Maximum erreicht, d. h. in verd. alkal. Lsg. Die Beständigkeit wird durch Zusatz von S. oder Alkali in konzentrierterer als in 0,001-n. Lsg. vermindert, und zwar in einem Betrage, der der Abnahme des Kontaktpotentiales entspricht. Die Beständigkeit einer reinen Wasser-Öl-Emulsion hängt sehr weitgehend von dem Kontaktpotential an der Grenzfläche Öl-W. und garnicht von dem Werte der Oberflächenspannung ab. Die Abnahme der Stabilität mit abnehmendem Kontaktpotential rührt von einer Abnahme der Stärke der elektrischen Doppelschicht her, so daß letztere leichter zerrissen werden kann, um den Teilchen im Falle einer Emulsion ein Zusammenfließen oder im Falle eines Suspensionskolloids ein Aneinanderhaften zu gestatten. Die Konzentrationen von Salzen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle, die erforderlich sind, um die Ladung auf den Kügelchen auf Null zu reduzieren, stehen in demselben Verhältnis zueinander wie die Mindestkonzentrationen derselben Salze, die notwendig sind, um praktisch augenblickliche Kongulation einer kolloiden Lsg. hervorzubringen. Die Beständigkeit eines Suspensionskolloids hängt in sehr hohem Maße von dem Kontaktpotential an der Oberfläche der Teilchen ab u. fast gar nicht von Änderungen der Oberflächenspannung, und wenn das Berührungspotential abnimmt, nimmt auch die Beständigkeit ab, bis, sobald das Kontaktpotential den Wert Null erreicht, auch die Beständigkeit Null wird, u. das Kolloid mit der Höchstgeschwindigkeit koaguliert. (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 597—616. 24/9. [9/5.] 1912. Liverpool. MUSPRATT-Lab. f. physik. u. Elektrochem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Kasimir Frycz und **Stanislas Tolloczko**, *Überführungszahlen in Antimonchlorür als Lösungsmittel.* In Fortsetzung früheren Unterss. von TOLLOCZKO (Ztschr. f. physik. Ch. **30**. 705; Verhandl. d. Krakauer Akad. (A.) **39**. 103; **41**. 1; C. **1900**. I. 390; **1901**. I. 989) u. KLEMENSIEWICZ (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. Reihe A. **1908**. 485; C. **1908**. II. 1850) über das Lösungs- und Ionisierungsvermögen des Antimonchlorürs, haben Vff. die Überführungszahlen für zwei typische Elektrolyte in diesem Lösungsmittel bestimmt. Zuvor haben sie durch besondere Verss. den Beweis dafür erbracht, daß die Elektrolyse von Kaliumchlorid in Antimonchlorürlsgg. normal, d. h. entsprechend dem FARADAYschen Gesetz, verläuft.

Die Messungen der *Überführungszahlen der Lsgg. von NH_4Cl und KCl in Antimonchlorür* wurden bei 99° nach dem üblichen Verf. von HITTORF in einem Glasapp. von LOEB und NERNST ausgeführt. Folgende Tabellen geben eine Zusammenstellung der erhaltenen Zahlenwerte; in denselben bedeuten: C_s — die mittlere Konzentration der Lsgg.; m' — Mole des gel. Salzes pro kg der Lösung;

m — Mole des gel. Salzes pro Liter der Lsg.; l_k und l_{NH_4} — die beobachteten Überführungszahlen der betreffenden Kationen und l_{cl} — diejenigen des Anions.

NH_4Cl-Lösungen bei 99°:

C_s	0,01329	0,01106	0,01030	0,00994	0,00993	0,00680	0,00524	0,00521	0,00497
m'	0,249	0,207	0,192	0,186	0,175	0,127	0,098	0,097	0,093
m	0,66	0,54	0,51	0,49	0,46	0,34	0,26	0,26	0,25
l_{NH_4}	0,090	0,097	0,118	(0,103)	0,112	0,118	0,128	0,129	0,124
l_{cl}	0,910	0,903	0,882	(0,895)	0,888	0,882	0,872	0,871	0,876

KCl-Lösungen bei 99°:

C_s	0,00870	0,00872	0,00409	0,00412
m'	0,117	0,117	0,055	0,055
m	0,31	0,31	0,15	0,15
l_k	0,110	0,103	0,111	0,124
l_{cl}	0,890	0,897	0,889	0,876

Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß mit steigender Verdünnung der Lsgg. die Überführungszahlen der K- und NH_4-Ionen in Antimonchlorürlsgg. viel schneller als in entsprechenden wss. Lsgg. wachsen. Außerdem bringen diese Zahlen eine weitere Bestätigung der allgemeinen Regel, nach welcher diejenigen Ionen die größten Überführungszahlen aufweisen sollen, die dem Elektrolyt u. dem Lösungsmittel gemeinsam sind (also $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen in wss. Lsgg., Br'-Ionen in HBr-Lsgg., Cl'-Ionen in $SbCl_3$-Lsgg.). (Festschr. zur 250-jährigen Feier der Univ. Lemberg 1912. 1. 1—16. Sep. v. Vff.) v. ZAWIDZKI.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. **36**. 1337—40. 14/11. 1912.) BLOCH.

Georges Meslin, *Über die thermoelektrischen Säulen.* Theoretische Betrachtungen über den *Peltier- und den Thomsoneffekt bei thermoelektrischen Erscheinungen.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 906—8. [4/11.* 1912.].) MEYER.

A. Leduc, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Verhältnisses γ der beiden spezifischen Wärmen der Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 33—35; C. **1912**. II. 682.) Es wird eine Methode vorgeschlagen, die genauer als die ver-verschiedenen Ausführungen der LAPLACEschen (CLÉMENT-DESORMESschen) Methode ist und nur eine gute Wage und ein gutes Thermometer erfordert. Eine Kugel mit weiter Öffnung und unbekanntem Volumen, aber bekanntem Gewichte wird bei 0° mit dem zu untersuchenden Gase von Atmosphärendruck p_0 gefüllt. Darauf wird die Masse μ des eingeschlossenen Gases durch Wägung bestimmt. Nun wird der Ballon in einen Thermostaten von der Temp. $t°$ getaucht u. sein Inhalt durch kurzes Öffnen des Hahnes adiabatisch entspannt. Hierbei sinkt der Druck:

$$p = p_0 \frac{1 + \beta \cdot t}{1 + K \cdot t}$$

auf den neuen atmosphärischen Druck p'. Darauf wird die Masse μ' des übriggebliebenen Gases durch Wägung gemessen. Zur Berechnung von $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ wird die Formel: $\gamma = \frac{\lg p - \lg p' + m\,(p - p')}{\lg \mu - \lg \mu'}$ angegeben; m ergibt sich nach früheren Darlegungen des Vfs. aus der Beziehung $\varphi = 1 - mp - np^2$, wo $\varphi \cdot RT = M \cdot p \cdot v$ ist. Eine Fehlerberechnung läßt diese Methode als ziemlich

genau erscheinen. Experimentelle Bestätigungen fehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 909—11. [4/11.* 1912.].) MEYER.

Jacques Duclaux, *Die spezifische Wärme der Stoffe bei tiefen Temperaturen.* Mit fallenden Tempp. entfernen sich die chemischen Stoffe immer mehr von der DULONG-PETITschen Regel, nach der die Atomwärme ungefähr 6 ist. Diese Abnahme der spezifischen Wärmen läßt sich durch eine mit sinkenden Tempp. fortschreitende Polymerisation der Stoffe in Verbindung bringen. Führt man dann einem solchen polymerisierten Stoffe Wärmeenergie zu, so wird diese in erster Linie zur Aufhebung der Polymerisation, zur Lösung der polymerisierenden Bindungen verbraucht, welche die Atome miteinander verbinden. Bei sehr tiefen Tempp. wird die Energie ausschließlich zur Lösung derartiger Bindungen verwendet, und da diese Bindungen in endlicher Zahl vorhanden sind, erfolgt die Energieaufnahme nicht stetig, sondern in gewissen Quanten, ein Gedanke, der der PLANCK-EINSTEINschen Quantentheorie entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1015—16. [18/11.* 1912.].) MEYER.

Bror Holmberg, *Über Kationkatalyse.* (II. Mitteilung.) (I. Mitteilung, siehe Ztschr. f. physik. Ch. **79**. 147; C. **1912**. I. 1608.) 1. *α,β-Dibrompropionsäure* ($Kp._{16}$ 141—141,5°; F. unkorr. 66,5—67°; blendend weiß, grobkrystallinisch, nicht hygroskopisch). Die alkal. Zers. dieser Säure in verd. wss. Lsg. ist eine bimolekulare Rk.: $O\overline{C}\overline{O}CHBrCH_2Br + OH = O\overline{C}\overline{O}CBr:CH_2 + \overline{Br} + H_2O$. Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der 8. Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations. Katalysekonstanten von $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $^1/_2Ca^{\cdot}$, $^1/_2Ba^{\cdot}$ bei 25°:

$$C_{Na} = 12{,}14,\ C_K = 11{,}68,\ C_{Ca} = 17{,}92,\ C_{Ba} = 16{,}68.$$

Sind $K^{\cdot}$- u. $Na^{\cdot}$-Ionen gleichzeitig anwesend, so ist der katalytische Effekt additiv gemäß der Gleichung: $C = \sqrt[8]{C_K^8[K^{\cdot}] + C_{Na}^8[Na^{\cdot}]}$. $Na^{\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen geben zusammen eine kleinere Geschwindigkeitskonstante als sich aus der Additivitätsgleichung berechnen läßt.

2. *α,β-Dibrombuttersäure* (F. 87,5—88°; kleine, farblose Krystalle). Die alkal. Zers. in verd. wss. Lsg. ist eine bimolekulare Rk.:

$$\overline{O}COCHBrCHBrCH_3 + \overline{OH} = \overline{O}COCBr:CHCH_3 + \overline{Br} + H_2O.$$

Die Geschwindigkeitskontstante ist proportional der 8. Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations. Katalysenkonstanten bei 25°:

$$C_{Na} = 0{,}206,\ C_K = 0{,}218,\ C_{Ca} = 0{,}319,\ C_{Ba} = 0{,}302.$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von $K^{\cdot}$- u. $Na^{\cdot}$-Ionen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante additiv berechnen, während $Na^{\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen einander teilweise paralysieren.

3. *γ-Valerolacton.* Die Verseifungsgeschwindigkeit durch starke Basen ist von der Natur der Base unabhängig. Eine Kationkatalyse ist nicht vorhanden. Die gefundene Konstante stimmt mit der von HENRY gefundenen gut überein.

4. *α-Brombuttersäure* ($Kp._{18}$ 114°). Die Zers. des Na-Salzes dieser S. in verd. wss. Lsg. ist keine rein monomolekulare Rk., sondern der Geschwindigkeitskoeffizient wird allmählich kleiner, je mehr die Rk. fortschreitet, indem die Rk. durch die sich bildende freie S. gehemmt wird. Bei der Einw. von einem Äquivalent Base auf ein Äquivalent Salz ist die Rk. annähernd monomolekular; eine gewisse Tendenz der Geschwindigkeitskonstanten, mit dem Fortschreiten der Rk. kleiner zu werden, läßt sich noch verspüren. Bei 2 Äquivalenten Base auf 1 Äquivalent

Salz ist die Rk. bimolekular. Ggw. von NaBr ist ohne Einfluß. Die Natur der Basen hat auf die Zersetzungsgeschwindigkeit nur sehr wenig Einfluß; auch Baryt veranlaßt keine schnellere Zers. als Natron. Die Zers. in neutraler Lsg. geht nur wenig langsamer als in alkal. Lsg. vor sich. Es können zunächst zwei Reaktionsmechanismen in Frage kommen. Das α-Brombuttersäureanion kann direkt mit dem Hydroxylion reagieren:

$$\overline{O}COCHBrC_2H_5 + \overline{OH} = \overline{O}COCH(OH)C_2H_5 + \overline{Br} \qquad (I)$$

oder zuerst bildet sich ein α-Lacton, welches dann von dem Hydroxylion oder dem W. verseift wird:

$$\overline{O}COCHBrC_2H_5 = \underset{\underset{O}{\smile}}{COCHC_2H_5} + \overline{Br} \qquad (IIa)$$

$$\overset{O}{\overset{\frown}{COCHC_2H_5}} + \overline{OH} = \overline{O}COCH(OH)C_2H_5 \qquad (IIb)$$

Die Rk. (IIb) muß unmeßbar schnell vor sich gehen, u. die Reaktionsserie (II) dem monomolekularen Zeitgesetz folgen. In neutralen oder schwach alkal. Lsgg. ist Rk. (II) vorherrschend, während bei großer Hydroxylionkonzentration die Rk. (I) dominiert. Jedoch sind auch noch andere Rkk. und Komplikationen denkbar. (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 573—96. 24/9. [20/6.] 1912. Lund. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Sven Odén, *Physikalisch-chemische Eigenschaften der Schwefelhydrosole.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **9**. 100; C. **1911**. II. 1768.) Die Konzentration der Schwefelsole läßt sich bei guter Reinigung auf 50—60 g Schwefel pro 100 ccm Sol steigern. Diese Schwefelsole eignen sich daher besonders gut zu Unterss. über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide u. ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Dispersitätsgrad. Die Hydrosole mit amikroskopischen Teilchen sind im verd. Zustand klare gelbe Fll., bei wachsendem S-Gehalt von öliger bis honigartiger Konsistenz. Genügend von Elektrolyten befreit, können sie auf dem Wasserbade erhitzt, auch direkt über freier Flamme gekocht werden, ohne zerstört zu werden. Beim Abkühlen zum Gefrieren des Dispersionsmittels bilden die Sole harte, feste, eisähnliche MM. von gelblicher Farbe, welche scharf schmelzen. Sind dagegen Elektrolyte in kleineren Mengen vorhanden, so lassen sich die Sole nur unter Verwendung von Vakuum kochen und bilden beim Gefrieren schneeähnliche weiße MM., welche aber auch ziemlich scharf schmelzen. Beim Vorhandensein größerer Elektrolytmengen werden die Sole beim Erhitzen zerstört, beim Abkühlen tritt in weniger konz. Solen (bis auf ca. 25%) eine Koagulation im Zusammenhang mit einer Entstehung von Flocken und Entmischung der Fl. in zwei Schichten auf, bei den konzentrierteren gelatiniert die ganze M., läßt sich jedoch in den meisten Fällen durch Zerreibung mit dem Glasstabe u. Schütteln in einen halbfesten flockigen Bodensatz und ein fl. Sol entmischen. Dieser Bodensatz hat eine salbenartige, butterähnliche Konsistenz, wird beim Abkühlen wie Wachs, zeigt aber keinen bestimmten Gefrierpunkt. Falls die vorhandenen Elektrolyte zu den intensiv wirkenden gehören (z. B. KCl), hat der koagulierte Bodensatz eine festere Konsistenz u. weiße Farbe wie frischer Käse. Die Sole mit größeren Teilchen zeigen ein mehr milchiges Aussehen als die amikroskopischen, gelatinieren leichter und sind gegen Erhitzen weniger beständig. — Sämtliche Zustandsänderungen beim Abkühlen sind reversibel, so daß beim Auftauen die früheren

Sole wiedergewonnen werden. Die beim Kochen unter Vorhandensein von Elektrolyten auftretenden Zerstörungen sind jedoch nicht reversibel.

Das Verhalten der Schwefelhydrosole scheint darauf hinzudeuten, daß das strenge Auseinanderhalten der emulsoiden oder suspensoiden Eigenschaften nach Wo. Ostwald in manchen Fällen ziemlich schwer aufrecht zu erhalten ist.

Die *Dichte* (d_{Sol}) amikroskopischer Schwefelhydrosole wurde bei Konzentrationen von 0—45,00 g pro 100 ccm gefunden zu 0,99896—1,2401, die Dichte submikroskopischer Hydrosole von 0—10,65 g pro 100 ccm zu 0,99896—1,0501. Die Dichte wächst proportional dem Schwefelgehalt und läßt sich durch die Formel:

$$d_{Sol} = d_{Disp.} + KA$$

mit ziemlicher Genauigkeit ausdrücken, worin A die Schwefelkonzentration des Sols, $d_{Disp.}$ die Dichte des Dispersionsmittels, auf 16° korrigiert, K eine Konstante bedeutet. Nimmt man den mittleren Wert 0,004836 für K, so erhält man unter Annahme einer Addivität des spezifischen Volumens der Sole für das spezifische Gewicht der dispergierten Schwefelteilchen 1,922, bei $K = 0{,}0055$ erhält man 2,02. Diese Zahlen stehen in keinem Widerspruch zur Annahme, daß fl. Schwefel vorliegt.

Der mittlere *thermische Ausdehnungskoeffizient* des amikroskopischen Schwefelhydrosols für das Temperaturintervall 10—25° läßt sich zu $\gamma = 0{,}000229$ berechnen. Die Volumänderung verläuft kontinuierlich, ohne abnorme Volumänderung u. ohne von der zwischen 20—15° eintretenden starken Koagulation beeinflußt zu werden.

Bezüglich der *inneren Reibung* ergaben die Verss., daß durch Abnahme des Salzgehaltes eine unbedeutende Verminderung der inneren Reibung eintritt. Bei Zusatz größerer Salzmengen treten Koagulationserscheinungen auf und die innere Reibung steigt beträchtlich. Bei Zunahme der Temp. nimmt die innere Reibung in ziemlich gesetzmäßiger Weise ab. Es gilt die Formel $\frac{1}{\eta} = KA + C$, worin K und C Konstanten sind. Der Temperatureinfluß auf die innere Reibung nimmt mit wachsender Schwefelkonzentration zu, mit wachsender Temp. dagegen ab. Die innere Reibung nimmt mit wachsender Zerteilung zu; mit wachsender Konzentration steigt die relative Einw. des Dispersitätsgrades stark an. Durch Koagulationserscheinungen wird die innere Reibung stets bedeutend größer und die Steigerung ist manchmal so groß, daß eine Erstarrung eintritt.

Die Best. der *Oberflächenspannung Sol-feuchte Luft* (σ_{18} 73,14 dyn/cm) zeigt, daß die Schwefelteilchen auch in großen Konzentrationen die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels (Wasser) in keiner Weise beeinflussen, weder bei α-, noch bei submikroskopischen Solen. Auffallend ist, daß ein Salzgehalt bis zu 3,3% keine Steigerung der Oberflächenspannung hervorruft. Daraus dürfte hervorgehen, daß das Salz größtenteils an die Schwefelteilchen gebunden ist.

Die *Lichtbrechung* (bestimmt bei 17,5° mit Natriumlicht als Lichtquelle) zeigt eine dem Schwefelgehalt proportionale Zunahme. Die Formel lautet:

$$n_{Sol} = n_{Dispersionsmittel} + Kp,$$

worin K eine Konstante, p den Schwefelgehalt des Sols darstellt. (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 709—36. 18/10. [11/7.] 1912. Chem. Univ.-Lab. Upsala.) Bloch.

J. Tschugajew und **B. Orelkine**, *Über einige komplexe Verbindungen des Platinchlorürs mit Aminoacetal.* Um zu erfahren, ob die von Jörgensen (Ztschr. f. anorg. Ch. **48**. 374; C. **1906**. I. 1226) beobachtete Isomerie auch bei anderen Aminoverbb. des Pt auftritt, haben Vff. eine Unters. der gemischten Platinoderivate des Aminoacetals, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (im folgenden mit A bezeichnet), mit NH_3

und anderen Aminen unternommen. — Aus Kaliumchloroplatinat und dem obigen Aminoacetal erhält man ein gelbes Semiamin, $[Pt \cdot 2A \cdot Cl_2]$, Nadeln aus sd. A., F. 133°, zl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, Mol.-Gew. in Benzol- oder Äthylenbromidlsg. 2026, bezw. 2038, ber. 532, reagiert in alkoh. Lsg. nur langsam mit $AgNO_3$, mol. elektrisches Leitvermögen $\mu = 0{,}78$, $v = 100\,y$, $\mu = 2{,}35$, $v = 1000\,y$. Gleichzeitig entsteht eine farblose, in W. ll., pseudotetragonale Krystalle bildende Verb. $[Pt \cdot 4A]Cl_2$, F. 130,5°, die auch durch Einw. des Aminoacetals auf die vorhergehende gelbe Verb. erhalten werden kann. Diese farblose Verb. reagiert in alkoh. Lsg. sofort mit $AgNO_3$. Mit Kaliumchloroplatinit setzt sie sich zu dem Salz $(Pt \cdot 4A)PtCl_4$, dünne, rosafarbene Nadeln, F. 127°, beständig gegen das Chlorid I. von REISET, um; $\mu = 79{,}7$, $v = 2000\,y$ in methylalkoh. Lsg.

Um die beiden, der Formel $(Pt \cdot 2A \cdot 2NH_3)Cl_2$ entsprechenden Isomeren zu erhalten, behandelten Vff. einerseits eine Lsg. der Verb. $(Pt \cdot 2A \cdot Cl_2)$ mit wss. NH_3, andererseits PEYRONEsches Salz mit dem Aminoacetal, bis Lsg. erfolgt war. Die beim Eindunsten der beiden Lsgg. resultierenden gummiartigen Prodd. wurden in die Chloroplatinite, $(Pt \cdot 2A \cdot 2NH_3)PtCl_4$, übergeführt. In beiden Fällen entstand dasselbe Chloroplatinit, mkr. lilafarbene Nadeln, F. 151°, unl. in W. u. den organ. Lösungsmitteln. Die eingangs erwähnte Isomerie tritt also hier nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1021—23. [18/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

K. **Bornemann** und G. **von Rauschenplat**, *Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande.* (2. Versuchsreihe.) (Forts. von BORNEMANN und MÜLLER, Metallurgie **7**. 396; C. **1910**. II. 434.) Zur Vervollständigung der früheren Messungen wurde das *elektrische Leitvermögen* verschiedener *verdünnter Legierungen*, und zwar von *Amalgamen des Lithiums*, *Natriums*, *Calciums*, *Cadmiums*, *Thalliums*, ferner von *Natrium mit Antimon*, *Cadmium*, *Thallium*, *Blei*, von *Kalium mit Thallium*, von *Blei mit Kalium*, *Natrium*, von *Zinn mit Blei*, *Zink*, *Antimon*, *Natrium*, *Kalium*, sowie von fl. und festem *Schwefelkupfer* untersucht. Weiter wurden auch zwei vollständige binäre Systeme, *Antimon-Kupfer* u. *Kupfer-Nickel* untersucht. Die benutzte Methode war die gleiche wie früher. Bei höheren Tempp. wurden Röhren aus Magnesia benutzt, die mit Hg und Sn geeicht wurden.

Hinsichtlich der Änderung der Leitfähigkeit eines Metalles durch Zusatz geringer Mengen eines anderen ist es im allgemeinen gleichgültig, ob das gelöste Metall für sich besser oder schlechter als das lösende leitet. Bei geringen %-Gehalten scheint ein Zusatz von Metall mit stärkerer Neigung zur B. von Verbb. die Leitfähigkeit des Lösungsmetalles stets zu erniedrigen, während bei Abwesenheit einer stärkeren Neigung zur B. von Verbb. sowohl Erhöhung, wie Erniedrigung auftreten kann. Eine Ausnahme bildet nur Sb bei Zusatz geringer Cu-Mengen (deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit). Die niedrig schmelzenden Metalle zeigen ebenso häufig eine Erhöhung, wie eine Erniedrigung der Leitfähigkeit durch geringe Zusätze. Bezüglich der höher konz. Legierungen wurden die früher gefundenen Beziehungen bei Cu-Sb bestätigt. Auch das Verschwinden des Leitfähigkeitsminimums mit steigender Temp. konnte beobachtet werden.

Die bei festen Legierungen bestehende Parallelität zwischen Leitfähigkeits-, Konzentrations- und Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurve besteht nicht allgemein bei den verd., wohl aber bei den konz. fl. Legierungen. Bei gewissen Cu-Sb-Legierungen wurden negative oder teils negative (bei tieferer Temp.), teils positive (bei höherer Temp.) Temperaturkoeffizienten beobachtet (thermische Dissoziation von Cu_3Sb); auch Cu_2S zeigt einen negativen Koeffizienten. Der Temperaturkoeffizient der reinen fl. Metalle (außer K u. Na) ist sehr klein, was Vf. auf einen nicht sehr einfachen Molekularzustand der meisten fl. Metalle deuten möchte. (Metal-

lurgie **9.** 473—86. 8/8. 505—15. 22/8. 1912. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF

Organische Chemie.

Julius Tafel, *Bildung metallorganischer Verbindungen bei elektrolytischen Reduktionen.* Die Mitteilungen von LAW (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1016. 1544; C. **1912.** II. 1101. 2052) veranlassen den Vf., um sich die Priorität zu wahren, auf seine Unterss. (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44.** 323; C. **1911.** I. 802) über die B. von metallorganischen Verbb. bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Blei- und Quecksilberkathoden hinzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3321. 21/11. [11/11.] 1912.) SCHMIDT.

Oscar Loew, *Eine Bemerkung über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20.** 144) gezeigt hat, erfolgt beim Hinzufügen von Kupferoxydul zu *Formaldehyd* in Ggw. von Alkalilauge eine heftige Entw. von Wasserstoff unter B. von Ameisensäure. Diese Beobachtung ist ein Beweis für den von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 2606; C. **1912.** II. 1723) ausgesprochenen Satz, daß es sich bei der *Oxydation von Aldehyd zu Säure* (abgesehen von Autoxydation) um eine Dehydrierung des Aldehydhydrats handelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3319. 23/11. [6/11.] 1912.) SCHMIDT.

John Edward Purvis und **Nial Patrick Mc Cleland**, *Die Absorptionsspektren einfacher, aliphatischer Stoffe in Lösung, Dampfzustand und dünner Schicht.* Teil I. *Gesättigte Aldehyde und Ketone. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Chloral, Diäthylketon, Monochloraceton* und *Acetylaceton* zeigen in alkoh. Lsg. dasselbe ultraviolette Absorptionsband, das bei dem stark durchlässigen *Chloralhydrat* ganz verschwunden ist, während *Glyoxal* noch ein zweites Band besitzt. Im Dampfzustande ist ebenfalls im allgemeinen ein Band zu beobachten, das aber eine andere Stellung als das Band der Lsg. besitzt; beim Glyoxal, Formaldehyd und *Diacetyl* ist jedoch dieses Band in zahlreiche engere Bänder zerlegt. Die Absorption von Chloral, Diäthylketon und Acetylaceton in dünner Schicht ist der Absorption in Lsg. ähnlich. Diese Resultate scheinen die Annahme einer Schwingungstautomerie (vgl. LOWRY, DESCH, Journ. Chem. Soc. London **95.** 807; C. **1909.** II. 28) auszuschließen. Nimmt man dafür an, daß die die Absorption hervorrufenden Schwingungen nur in der CO-Gruppe stattfinden, wofür das Verhalten des Chloralhydrats spricht, so muß es sich um Schwingungen von Elektronen handeln. Die Anwendbarkeit der Theorie von DRUDE auf diesen Fall wird diskutiert. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1810 bis 1823. Sept. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Emil Abderhalden und **Andor Fodor**, *Chemische, physikalische und biologische Studien über die aus den drei Monoaminomonocarbonsäuren: Glykokoll, d-Alanin und l-Leucin darstellbaren strukturisomeren Tripeptide.* Die sechs aus Glykokoll, d-Alanin und l-Leucin hergestellten Tripeptide sind nur durch ihr Drehungsvermögen deutlich zu unterscheiden, in sämtlichen anderen Eigenschaften sind sie einander so ähnlich, daß auf Grund dieser eine Unterscheidung resp. Trennung außerordentlich schwierig ist. Da totale Hydrolyse von vornherein zur Best. ausscheidet, da alle 6 strukturisomeren Verbb. dieselben Prodd. liefern, ist das gegebene Untersuchungsmittel die *partielle Hydrolyse.* Die Möglichkeit der Trennung eines künstlichen Gemisches der sechs reinen Tripeptide mit den bisherigen Methoden ist sehr unwahrscheinlich, da Peptide im Gemisch sich in ihren Eigenschaften stark

beeinflussen. Bei Unters. eines derartigen, natürlich vorkommenden Gemisches sind auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung nicht einheitliche Prodd. zu erwarten, die jedoch bei den bisher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden stets das gleiche Verhalten zeigen. Das Beispiel des Verhaltens der 6 strukturisomeren Tripeptide zeigt, daß nicht ein einziger der bis jetzt untersuchten Eiweißkörper als einheitlich bezeichnet werden darf. Insbesondere das Verf., Peptone oder Peptide durch Aussalzen, speziell mit Ammoniumsulfat, voneinander zu trennen, muß fürderhin mit besonderer Vorsicht angewandt werden, da es sich auch bei dieser Unters. zeigte, daß Polypeptide, die durch Ammoniumsalze aussalzbar sind, im Gemisch mit nicht aussalzbaren Polypeptiden diese Eigenschaft verlieren.

Da sich im allgemeinen aus der eintretenden Drehungsänderung ganz scharf feststellen läßt, an welcher Stelle Polypeptide zuerst angegriffen werden, so bieten die optisch-aktiven Polypeptide ein geeignetes Substrat zu qualitativen u. quantitativen *Fermentstudien.* Die Art des Abbaus durch ein bestimmtes Ferment weist auf ein bestimmtes Polypeptid hin; ebenso lassen sich bei Unterbrechung der Fermentwirkung die zu erwartenden Bruchstücke einzeln abscheiden u. identifizieren. Beim Abbau der Tripeptide mit *Hefemacerationssaft* und *Leberpreßsaft* wurde in allen Fällen zuerst die Aminosäure abgespalten, die die freie Aminogruppe trug, dagegen spaltete aktivierter Pankreassaft *d-Alanylglycyl-l-leucin*, *l-Leucyl-d-alanylglycin* und *l-Leucylglycyl-d-alanin* in anderer Weise. Änderungen der Konz. des Substrates oder des Fermentes oder auch der Rk. des Gemisches haben keinen Einfluß auf die Art des Abbaus. *Preßsaft von einer normalen, menschlichen Pankreasdrüse und aus der Pankreasdrüse bei verschiedenen Krankheiten*, bes. Diabetes melitus, ergab gleiche Spaltung wie Leberpreßsaft, die im letzten Fall besonders rasch verlief. Durch dieses Verhalten ist ein scharfes Unterscheidungsmittel des aktivierten Pankreassaftes von den sogenannten intracellulären Fermenten gegeben.

Bei Zusatz von *Phosphaten* wurde der Abbau der Tripeptide durch Pankreassaft und Leberpreßsaft stark beschleunigt, der Abbau durch Hefemacerationssaft wurde nicht beeinflußt. Bei Unters. der Tripeptide (mit Ausnahme von l-Leucylglycyl-d-alanin) in ihrem Verhalten gegen *Bact. coli* und den *Typhusbacillus* wurde ein Abbau nicht beobachtet.

Alle Tripeptide mit Ausnahme von *l-Leucyl-d-alanylglycin* (nicht untersucht wurde l-Leucylglycyl-d-alanin) werden durch Phosphorwolframsäure gefällt und im Überschuß leicht gelöst; der Nd. von d-Alanylglycyl-l-leucin löst sich schwerer. Durch ihre Unterss. kommen die Vff. zum Schluß, daß manche Aktivatoren in der Art wirken, daß sie das Substrat als solches so verändern, daß es durch das sogen. Fermentzymogen abgebaut werden kann.

Experimenteller Teil. *Chloracetyl-d-alanyl-l-leucin*, $CH_2(Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. B. aus d-Alanyl-l-leucin in $^1/_1$-n. NaOH und Chloracetylchlorid vogelfederartig gruppierte u. gekrümmte Nadeln aus sd. Eg. F. 175°, wl. in Ä., wl. in k., ll. in h. Essigäther, unl. in PAe.; sll. in A.; wl. in k., sll. in h. W. $[\alpha]_D^{20} = -51{,}58°$. (0,4166 g in 6,4154 g abs. A.) *Glycyl-d-alanyl-l-leucin*, $CH_2(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)_2$, durch 6tägige Behandlung mit der 5fachen Menge 25%ig. NH_3, Verdunsten im Vakuum, Lösen in ganz wenig W., Versetzung der Lsg. am Wasserbade mit absol. A. bis zur bleibenden Trübung und Abkühlen im Eisschrank; feine farblose Nadeln aus W. F. 239 bis 240°, unter Aufschäumen und Braunfärbung, unl. in A., l. in k., ll. in h. W. $[\alpha]_D^{20} = -89{,}85°$. (0,2657 g in 7,8205 g wss. Lsg.) Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer; Biuretrk. sehr stark. Kupfersalz, erhalten durch längeres Kochen der wss. Tripeptidlsg. mit überschüss. CuO; hellblaue, amorphe, glasige M.; zwl. in absol. A.; ll. in verd. A. Atomverhältnis 1 Cu : 4 N.

Chloracetyl-l-leucyl-d-alanin, $CH_2(Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot$

$CH(CH_3)\cdot COOH$. B. aus l-Leucyl-d-alanin in $^1/_1$-n. NaOH und Chloracetylchlorid, weiße Krystalle aus Essigäther, unscharfkantige Prismen durch Verdunsten der alkoh. Lsg.; sintert bei 130°; schm. bei 136—137°; swl. in k. Ä., wl. in w. Ä.; wl. in k., ll. in h. Essigäther; unl. in PAe.; sll. in A.; l. in k., sll. in h. W. $[\alpha]_D^{20} = -41{,}52°$ (0,2667 g in 5,5569 g alkoh. Lsg.). *Glycyl-l-leucyl-d-alanin* = $CH_2(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$. erhalten durch 5 tägige Behandlung von Chloracetyl-l-leucyl-d-alanin mit der fünffachen Menge 25%ig. NH_3. Durch Verdunsten der wss. Lsg. konzentrisch angeordnete, seidenglänzende Nadeln; bräunt sich leicht bei 221°, schm. bei 235—236° unter Dunkelbraunfärbung u. Gasentwicklung; sll. in W., unl. in A.; zeigt sehr deutliche Biuretrk. $[\alpha]_D^{20} = -59{,}04°$ (0,2415 g in 9,8254 g wss. Lsg.). Kupfersalz, analog dem Kupfersalz des Glycyl-d-alanyl-l-leucins dargestellt; zl. in absol. A., leichter l. in verd. A.; die wss. Lsg. ist rotviolett gefärbt. Atomverhältnis 1 Cu : 4 N.

d-α-Brompropionylglycyl-l-leucin, $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)_2$. B. aus Glycyl-l-leucin in $^1/_1$-n. NaOH und d-α-Brompropionylchlorid; rosettenförmig angeordnete, scharfkantige, dünne und lange Prismen aus absol. A. F. 152°, wl. in k., ll. in h. Essigäther; unl. in PAe.; wl. in Ä.; sll. in A., zll. in W. $[\alpha]_D^{20} = +14{,}71°$ (0,4730 g in 6,1270 g in absol.-alkoh. Lsg.). *d-Alanylglycyl-l-leucin*, $CH_3\cdot CHNH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)_2$. Durch Amidierung von *d-α*-Brompropionylglycyl-l-leucin; seidenglänzende Nadeln durch Verdunsten der wss. Lsg.; F. 243° unter Gasentwicklung und Zers. (bei 235° leichte Bräunung, bei 238—240° Dunkelbraunfärbung); sll. in W., unl. in A. $[\alpha]_D^{20} = -11{,}20°$ (0,2468 g in 11,5777 g wss. Lsg.). Kupfersalz (1 Cu : 4 N), blaue, glasige M., in W. mit ultramarinblauer Farbe lösl.; wl. in absol. A., leichter in verd. A.

α-d-Brompropionyl-l-leucylglycin, $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. B. aus l-Leucylglycin in $^1/_1$-n. NaOH und *α-d*-Brompropionylchlorid; seeigelförmig zusammengewachsene, feine, schneeweiße Nadeln aus A. F. 154—155°; wl. in Ä.; wl. in k., ll. in h. Essigäther; unl. in PAe.; sll. in A.; wl. in k., sll. in h. W. $[\alpha]_D^{20} = -24{,}84°$ (0,3102 g in 6,0885 g absol.-alkoh. Lsg.). *d-Alanyl-l-leucylglycin*, $CH_3\cdot CHNH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. Durch Amidierung von *α-d*-Brompropionyl-l-leucylglycin; krystallinische Nadeln durch Verdunsten der wss. Lsg., färbt sich braun bei 235°, schmilzt bei 246—247° unter Zers.; geschmacklos; sll. in W., unl. in absol. A.; gibt sehr starke Biuretrk. $[\alpha]_D^{20} = -30{,}43°$ (0,2269 g in 10,8426 g wss. Lsg.). Kupfersalz (1 Cu : 4 N), graublaue, glasige M., in W. mit violettroter Farbe lösl., wl. in absol. A., leichter in verd.

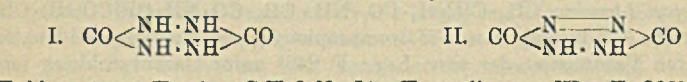
α-d-Bromisocapronyl-d-alanylglycin, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. B. aus d-Alanylglycin in $^1/_1$-n. NaOH und *α-d*-Bromisocapronylchlorid, sternförmig gruppierte Nädelchen aus h. W. F. 129°; wl. in Ä., wl. in k., ll. in h. Essigäther, unl. in PAe.; ll. in A.; wl. in k., ll. in h. W. $[\alpha]_D^{20} = -2{,}52°$ (0,3143 g in 6,3890 g absol.-alkoh. Lsg.). *l-Leucyl-d-alanylglycin*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHNH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. B. durch 5 tägige Behandlung mit der fünffachen Menge 25%ig. Ammoniaks; feine Nadeln durch Verdunsten der wss. Lsg.; färbt sich bei 244° bräunlich; schm. bei 252—253° unter Dunkelbraunfärbung und Zers.; wl. in k. W., leichter l. in h. W.; unl. in A.; gibt im Gegensatz zu den 4 Isomeren sehr schwache Biuretrk. $[\alpha]_D^{20} = -17{,}31°$ (0,2389 g in 20,7410 g wss. Lsg.). Kupfersalz (1 Cu : 3 N), blaue, amorphe, glasige M., sll. in A. und W. mit tiefblauer Farbe. Beim Versetzen mit Ä. gibt die alkoh. Lsg. flockige Ausscheidung.

Im Anschluß wird die Darstellung der zu den biologischen Verss. verwendeten Fermentlsgg. beschrieben und ein ausführliches Protokoll der optischen Verände-

rungen der einzelnen Tripeptidlsgg. durch diese Fermentlsgg. gegeben Beides muß im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **81.** 1—53. 10/10. [23/8.] 1912. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Daniel Berthelot und **Henri Gaudechon**, *Über die Photolyse der Saccharose durch die ultravioletten Strahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **151.** 395; C. **1910.** II. 1038.) Läßt man auf wss. Saccharoselsgg. bei 60° ultraviolette Strahlen von mittlerer Wellenlänge einwirken, so beobachtet man, daß zunächst eine Hydrolyse ohne gleichzeitige Gasentw. eintritt, wobei die Fl. neutral bleibt, u. daß erst nach längerer Einwirkungsdauer die Zers. des gebildeten Glucose-Lävulosegemisches in der bereits früher beschriebenen Weise erfolgt. Die Monosen, wie Glucose, Mannose, Galaktose, Lävulose, entwickeln unter der Einw. derselben ultravioletten Strahlen sogleich ein Gemisch von CO und H, bezw. reines CO. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 1016—18. [18/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Frank William Linch, *Die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Harnstoffderivate.* Teil I. 10 g *Semicarbazidhydrochlorid* in 50 ccm W. werden bei langsamem Zusatz von Natriumhypobromit (14,2 g NaOH, 100 ccm W., 7,1 ccm Brom)

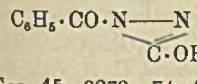


unter Kühlung zu *p-Urazin*, $C_2H_4O_2N_4$ (I.), Krystalle aus W., F. 266°, oxydiert, wobei wahrscheinlich *Hydrazodicarbonamid* als Zwischenprod. auftritt, da letzteres durch NaOBr ebenfalls in p-Urazin verwandelt wird. — p-Urazin wird durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zu *3,6-Diketo-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin*, $C_2H_2O_2N_4$ (II.), orange Nadeln aus W., zers. sich bei 216° unter Gasentw. zu einem weißen Stoff, der bei 240° schm., unl. in organischen Fll., oxydiert; leicht hydrolysierbar; kondensiert sich nicht mit Aldehyden oder Ketonen; eine weitere Oxydation führt zu völliger Zerstörung; $SnCl_2$ reduziert zu p-Urazin. — *Thiosemicarbazid* wird unterhalb 30° durch wss. NaOBr zu *Hydrazodicarbonthiamidmonosulfosäure*, $C_2H_6O_3N_4S_2$ = $HO_3S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot SH$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus W., F. 247° (Zers.), oxydiert. — *Diacetohydrazodicarbonamid*, $C_6H_{10}O_4N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus Acetylharnstoff in W. und NaOBr, Krystalle aus W., F. oberhalb 300°. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1755—58. Sept. 1912. East Ham Technical College.) FRANZ.

S. Demjanowski, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* XIII. Mitteilung. *Über die Fällbarkeit einiger stickstoffhaltigen Extraktivstoffe durch Phosphorwolframsäure und Quecksilberoxydsalze.* Als Fällungsmittel wurden 4 Quecksilberoxydsalze (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat in wss. Lsg., die beiden letzteren auch in 5%ig. Lsg. der entsprechenden S.) und Phosphorwolframsäure in 2,5%ig. und 25%ig. wss. Lsg. benutzt. Als Versuchssubstanzen wurden verwandt: freies Kreatinin, nach FOLINS Verf. dargestellt, freies Carnosin, aus LIEBIGschem Fleischextrakt dargestellt ($[\alpha]_D^{20}{}_{546}$ = +25° bei c = 13,004%), und Methylguanidinnitrat, durch Oxydation mit HgO aus Kreatin gewonnen. *Kreatinin* wird noch bei einer Verdünnung von 1 : 25000 durch Phosphorwolframsäure ausgefällt (bei Anwendung der 2,5%ig. Lsg. erst nach längerem Stehen); Sublimat bewirkt Fällung bei einer Verdünnung von 1 : 3000. Die übrigen Hg-Salze geben mit 1%ig. Kreatininlsg. keinen Nd. *Carnosin* wird sehr gut durch Lsgg. von $HgSO_4$ in 5%ig. H_2SO_4 und $Hg(NO_3)_2$ ausgefällt. Bei Verdünnung 1 : 2000 gibt es mit Sublimat nach 8 bis 10 Stdn. einen Nd.; 2,5%ig. Phosphorwolframsäure fällt Carnosin bei Verd. von 1 : 9000, 25%ig. S. bei Verd. von 1 : 20000, beide nach 24-stdg. Stehen. *Methyl-*

guanidinnitrat gibt mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und $Hg(NO_3)_2$ schneeweißen, krystallinischen Nd.; 2,5%ig. Phosphorwolframsäure fällt die Substanz bei 1 : 6000, 25%ig. S. bei 1 : 9000. Im Anhang sind in 3 Tabellen die Ndd. und ihre Bildungsbedingungen ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 212—17. 10/8. [8/7.] 1912. Moskau. Mediz.-chem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

P. Schestakow, *Zu der Abhandlung von O. Diels und Harukischi Okada: „Über die Konstitution der aus Benzoylchlorharnstoff und Alkali entstehenden Verbindung.“* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 330; Ann. de l'Inst. Polyt. à St. Pétersbourg **13**. I. 59.) Die von DIELS und OKADA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2437; C. **1912**. II. 1354) untersuchte *Verb.* $C_8H_6O_2N_2$ wird bei der Einw. von unterchlorigsauren Salzen (unter den Bedingungen der HOFMANNschen Rk.) auf Benzoylharnstoff erhalten. Beim Erwärmen mit W., SS. oder Alkalien zerfällt die Verb. unter Aufnahme von 1 Mol. W. quantitativ in CO_2 und Benzoylhydrazin. Sie besitzt ausgesprochenen Phenolcharakter und gibt mit Basen Salze, die durch CO_2 zerlegt werden. Bei der Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz wird der entsprechende Äther (F. 114°) erhalten, der beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 150° in Benzoylhydrazin, CO_2 und Methylalkohol zerlegt wird. Hiernach liegt in der Verb. $C_8H_6O_2N_2$ das *Benzoylisodiazomethanol* (s. nebenstehende Formel) vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3273—74. 23/11. [28/10.] 1912. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) SCHMIDT.



Frank George Pope und **Arthur Samuel Wood**, *Die Bromierung des Phenols. 2,4- u. 2,6-Dibromphenol. 2,4-Dibromphenol* (HEWITT, KENNER, SILK, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1225; C. **1904**. II. 1031) erhält man sehr schnell aus 23,5 g Phenol, in 70 g HBr (D. 1,49) suspendiert und 80 g Brom in 40 g HBr unterhalb 0°; es bildet farblose Nadeln aus PAe., F. 40° (korr.), $Kp._{17}$ 177°. — *Benzoylderivat*, farblose Nadeln aus A., F. 97,5° (korr.). — *p-Nitrobenzoylderivat*, $C_{13}H_7O_4NBr_2$, ebenfalls nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, fast farblose Nadeln aus Eg., F. 183,5° (korr.), ll. in Bzl., Eg., fast unl. in PAe. — *Methyläther*, aus dem Phenol, Methylsulfat u. Alkali, farblose Prismen aus PAe., F. 61,3° (korr.). — *Äthyläther*, $C_8H_8OBr_2$, aus Natriumdibromphenolat in A. u. C_2H_5J bei 3-stdg. Kochen, rhombische Tafeln aus PAe., F. 53,3°. — *Acetylderivat*, $C_8H_6O_2Br_2$, aus 5 g Dibromphenol und 30 g Acetanhydrid bei 3-stdg. Erhitzen mit 5 g Natriumacetat, farblose Nadeln nach der Dest. mit Wasserdampf, F. 36° (korr.). — *2,4-Dibrom-6-nitrophenol*, aus 5 g Dibromphenol in 40 g Eg. und 1 ccm rauchender HNO_3 in 5 g Eg. bei 0°, gelbe Prismen aus Eg., F. 117,5° (korr.).

2,6-Dibromphenol erhält man aus 30 g 3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure (s. unten) bei 1½-stdg. Erhitzen mit 200 ccm n. NaOH auf 165°, Nadeln, F. 56—57°, $Kp._{21}$ 162°. Die CO_2-Abspaltung scheint eine Ionenrk. zu sein, da sie durch SS. gehemmt, durch Alkalien beschleunigt wird. — Beim Nitrieren mit rauchender HNO_3 in Eg. bei 0° erhält man *2,6-Dibrom-4-nitrophenol*, gelbe Prismen aus verd. A., F. 144—145°, bei höherer Temp. beständig (vgl. VAN ERP, Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 187; C. **1910**. II. 732). — *Methyläther*, $C_7H_6OBr_2$, aus Natrium-2,6-dibromphenolat in Methylalkohol u. CH_3J bei 8-stdg. Kochen, farblose Nadeln, F. ca. 13°, $Kp._{34}$ 143—145°, ll. in organischen Fll. — *Äthyläther*, $C_8H_8OBr_2$, farblose Krystalle, F. 40,6°. — *3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure*, aus 55,2 g p-Oxybenzoesäure, in 1600 g 75%ig. H_2SO_4 suspendiert, und 128 g Brom in 128 g Eg. bei 0°, farblose Nadeln aus Epichlorhydrin, F. 268°, ll. in A., Eg., Essigester; als Nebenprod. entsteht 2,4,6-Tribromphenol, Krystalle aus PAe., F. 95—96°. Der Methylester der S. hat F. 126°, der Äthylester F. 108° (vgl. ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London **81**.

1482; C. **1903**. I. 144). (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1823—29. Sept. 1912. London. Univ. East London College.) FRANZ.

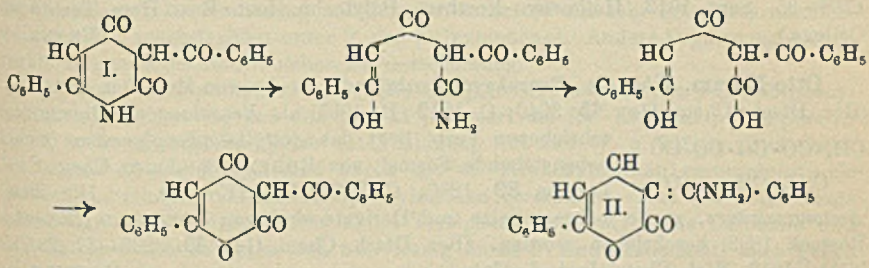
John Theodore Hewitt und **William Henry Ratcliffe**, *Derivate des o-Oxyazobenzols.* o-Oxyazobenzole können durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit p-Acetylaminophenol und darauffolgende Eliminierung der Acetylaminogruppe erhalten werden (vgl. WOROSHZOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 787; C. **1911**. II. 1218). — *m-Acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, aus Benzoldiazoniumchlorid (9,3 g Anilin) in W. und 15,1 g p-Acetylaminophenol in A. in Ggw. von Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 226°. — *m-Amino-o-oxyazobenzolhydrochlorid*, $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot HCl$, aus der Acetylverb. bei 2-stdg. Erhitzen mit HCl u. A., Krystalle aus verd. HCl, zers. sich bei ca. 205°. $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot H_2SO_4$, dunkelrote Nadeln aus W., liefert beim Kochen mit A. und $NaNO_2$ *o-Oxyazobenzol.* — *m-Acetylamino-o-acetoxyazobenzol*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$, aus Acetylamino-o-oxyazobenzol beim Kochen mit Acetanhydrid und 1 Tropfen H_2SO_4, orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 196—198°. — *o'-Chlor-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus o-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, rote Nadeln aus Eg., F. 199—200°. — *m'-Chlor-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$, orangebraune Nadeln aus A., F. 206—207°. — *p'-Chlor-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 217—218°. — *o'-Brom-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, gelbe Prismen aus Eg., F. 206—208,5° (Zers.). — *m'-Brom-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, rotbraune Nadeln aus Eg., F. 217—218°. — *p'-Brom-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, braune Tafeln aus Eg., F. 222—223°. — *o'-Nitro-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, dunkelrote Krystalle aus Eg., F. 216—217°, zl. in A., wl. in Aceton, Bzl., Chlf. — *m'-Nitro-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, rotbraune Nadeln aus Eg., F. 231—233°. — *p'-Nitro-m-acetylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 235°; die alkal. Lsg. ist violett.

m-Benzoylamino-o-oxyazobenzol, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, aus Benzoldiazoniumchlorid und p-Benzoylaminophenol in Ggw. von Natriumacetat, braune Nadeln aus A., F. 201°. — *p'-Nitro-m-benzoylamino-o-oxyazobenzol*, $C_{19}H_{14}O_4N_4$, aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. p-Benzoylaminophenol, dunkle Nadeln aus Eg., F. 267—268°; die alkal. Lsg. ist violett. — *p-Benzoylaminophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Krystalle aus Eg., F. 216—217°. — *Dibenzoyl-p-aminophenol*, $C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$, Krystalle aus Eg., F. 235°. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1765—70. Sept. 1912. London. Univ. East London College.) FRANZ.

John Theodore Hewitt, **Frank George Pope** und **Winifred Isabel Willett**, *Die Absorptionsspektren von Nitroverbindungen.* BALY, TUCK u. MARSDEN (Journ. Chem. Soc. London **97**. 571; C. **1910**. I. 1701) haben bei der Diskussion ihrer Resultate nicht berücksichtigt, daß bei der Salzbildung die Absorption von Phenolen in Ggw. der Nitrogruppe stärker verschoben wird als ohne dieselbe. Wenn sich nun ergibt, daß in den Fällen, in denen eine chinoide Konstitution ausgeschlossen ist, die Nitrogruppe keinen anormalen Einfluß auf die *Absorption* des Salzes ausübt, so bleibt die Möglichkeit einer Konstitutionsänderung in jenen Fällen durchaus bestehen. So ist die bei der Salzbildung aus *Benzoesäure*, *p-Brombenzoesäure* und *p-Nitrobenzoesäure* eintretende Änderung der Absorption nahezu dieselbe. Bei *Phenylessigsäure*, *Phenylessigsäureäthylester* u. *Phenylacetonitril* wird durch Alkalien eine ähnliche Änderung der Absorption hervorgerufen; trotz des beweglichen H der Methylengruppe ist bei diesen eine chinoide Konstitution ausgeschlossen. Der Eintritt einer Nitrogruppe in p-Stellung macht nun bei *p-Nitrophenylessigsäure*, *p-Nitrophenylessigsäureäthylester* und *p-Nitrophenylacetonitril* eine Umlagerung zu

einem chinoiden Salz möglich; Anzeichen einer solchen lassen sich an der Absorption der Nitrophenylessigsäure aber nur bei einem großen Überschuß an Alkali erkennen, da das Salz $NaNO_2 : C_6H_4 : CH \cdot CO_2Na$ wahrscheinlich nur in geringer Menge existieren kann. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1770—75. Sept. 1912. London. Univ. East London College.) FRANZ.

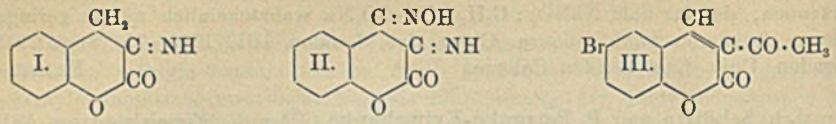
Joh. Schöttle und **P. Petrenko-Kritschenko**, *Über die Einwirkung von Salzsäure und Ätzkali auf das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2826. 3648; C. **1911**. II. 1644; **1912**. I. 237) gezeigt haben, gibt das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure beim Erhitzen mit starkem Ätzkali oder starker HCl die isomere α,α'-Diphenyl-γ-pyridoncarbonsäure, bezw. das Diphenylpyridon. Erwärmt man das Lactam mit schwacher wss.-alkoh. HCl oder mit schwachem alkoh. KOH, so entsteht unter Abspaltung von NH_3 die *Dehydrobenzoylessigsäure.* Die Rk. wird durch folgendes Schema erklärt:



Auf Grund der leichten Abspaltung von NH_3 kann für das Ammoniakderivat der Dehydrobenzoylessigsäure an Stelle der Pyridonformel I. auch die Formel II. in Betracht gezogen werden. Die B. eines Pyridonderivats bei der Einw. von starker HCl auf NH_3-Derivat wäre dann in der Weise zu erklären, daß die Salzsäure zunächst NH_3 abspaltet und das entstandene Ammoniumchlorid mit der Dehydrobenzoylessigsäure reagiert. Gegen diese Annahme sprechen ihre geringe Wahrscheinlichkeit und das Experiment. Beim Erhitzen der Dehydrobenzoylessigsäure mit NH_4Cl und HCl im Rohr auf 180° entsteht nämlich das *Diphenylpyron*, ein Prod. der Isomerisation der Dehydrobenzoylessigsäure. — Das Ammoniakderivat der Dehydracetsäure, das sogen. Amid der Dehydracetsäure, enthält den Ammoniakrest in der Seitenkette. Es spaltet beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 180° Ammoniak ab; ein Lutidon wird hierbei nicht gebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3229—31. 23/11. [21/10.] 1912. Odessa. Univ.) SCHMIDT.

Frank William Linch, *3-Aminocumarin. 3-Acetylaminocumarin*, $C_{11}H_9O_3N$, entsteht nach der PERKINschen Rk. aus Salicylaldehyd u. Glycin nur in geringer Ausbeute; besser erhält man es durch BECKMANNsche Umlagerung des Oxims des 3-Acetylcumarins (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 732; C. **98**. I. 1099) mittels PCl_5 in PCl_3; es bildet farblose Nadeln aus A., F. 201,5°. Bei kurzem Kochen mit verd. HCl und Neutralisieren mit Na_2CO_3 erhält man *3-Aminocumarin*, $C_9H_7O_2N$, cremefarbige Nadeln aus verd. A., F. 130°, ll. in h. W. und organischen Fll.; $C_9H_7O_2N \cdot HCl$, Tafeln, leicht hydrolysierbar; $(C_9H_7O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber Nd. Das 3-Aminocumarin, das Analogon der Aminotetronsäure, hat wahrscheinlich die Iminostruktur (I.); denn der N kann leicht hydrolytisch abgespalten werden, während es mit HNO_2 die *Isonitrosoverb.*, $C_9H_6O_3N_2$ (II.), blaßgelbes Krystallpulver aus Aceton + A., F. 232° (Zers.), ll. in Alkalien, bildet. — *3-Benzalaminocumarin*, $C_{16}H_{11}O_2N$, weißes Krystallpulver aus Chlf., F. 160°, wl. in organischen Fll., wird

durch SS. leicht in die Komponenten zerlegt. — *7-Brom-3-acetylcumarin*, $C_{11}H_7O_3Br$ (III.), aus 25 g 5-Bromsalicylaldehyd und 18 g Acetessigester in wenig A. in Ggw.



von 2 g Piperidin bei 40°, gelbe Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 217°, wl. in Aceton, Chlf., PAe. — *Oxim*, $C_{11}H_8O_3NBr$, aus 7-Brom-3-acetylcumarin u. $NH_2OH \cdot HCl$ in möglichst wenig Eg., gelbliche Krystalle aus Eg., zers. sich oberhalb 190°, fast unl. in Bzl., A. — *7-Brom-3-acetylaminocumarin*, $C_{11}H_8O_3NBr$, aus dem Oxim durch BECKMANNsche Umlagerung, Nadeln aus A., F. 266°. — *7-Brom-3-aminocumarin*, $C_9H_6O_2NBr$, aus der Acetylverb. bei kurzem Erhitzen mit verd. H_2SO_4, gelbliche Nadeln aus A., F. 205°, sehr schwache Base. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1758—65. Sept. 1912. Holloway. Northern Polytechn. Inst. East Ham Technical College.) FRANZ.

Otto Mumm, *Über die „Benzalacetonoxalsäure"*. In der von MUMM u. BERGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3040; C. **1912**. II. 1905) als *Benzalacetonoxalsäure* beschriebenen Verb. liegt das *Acetylketophenylparacon* (siehe nebenstehende Formel) von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1236; C. **1906**. II. 1117) vor. — Die freie *Acetonoxalsäure*, sowie mehrere Salze und Derivate sind von THEOBALD (Dissert., Rostock 1892) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3236—37. 23/11. [6/11.] 1912. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CO$
$C_6H_5 \cdot CH$——O

J. B. Senderens und **Jean Aboulenc**, *Von den Cyclanolen und Fettsäuren sich ableitende Ester*. Dargestellt wurden die Ester nach dem kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 168; C. **1912**. II. 1116) angegebenen Verf. Die Ester sind farblose Fll., welche mit Ausnahme der o-Methylcyclohexylester, die sich am Licht allmählich gelb färben, lichtbeständig sind und einen angenehmen Geruch besitzen. Der Geruch der Formiate erinnert an den der hydroaromatischen KW-stoffe, derjenigen der Acetate ist frucht- und anisartig. Die Kpp. sind unter einem Druck von 750—753 mm bestimmt und korrigiert. — *Cyclohexylformiat*, Kp. 162,5°, $D.^0_4$ 1,0057, *Cyclohexylacetat*, Kp. 174°, $D.^0_4$ 0,9854, *Cyclohexylpropionat*, Kp. 193°, $D.^0_4$ 0,9718, *Cyclohexylbutyrat*, Kp. 212°, $D.^0_4$ 0,9572, *Cyclohexylisobutyrat*, Kp. 204°, $D.^0_4$ 0,9489, *Cyclohexylisovalerat*, Kp. 223°, $D.^0_4$ 0,9425, *o-Methylcyclohexylformiat*, Kp. 173°, $D.^0_4$ 0,9813, *o-Methylcyclohexylacetat*, Kp. 184,5°, $D.^0_4$ 0,9636, *o-Methylcyclohexylpropionat*, Kp. 203°, $D.^0_4$ 0,9548, n_D = 1,444, *o-Methylcyclohexylbutyrat*, Kp. 221,5°, $D.^0_4$ 0,9443, n_D = 1,445, *o-Methylcyclohexylisobutyrat*, Kp. 212,5°, $D.^0_4$ 0,9364, n_D = 1,441, *o-Methylcyclohexylisovalerat*, Kp. 231,5°, $D.^0_4$ 0,9316, n_D = 1,444, *m-Methylcyclohexylformiat*, Kp. 176,5°, $D.^0_4$ 0,9775, *m-Methylcyclohexylacetat*, Kp. 187,5°, $D.^0_4$ 0,9592, *m-Methylcyclohexylpropionat*, Kp. 206°, $D.^0_4$ 0,9509, n_D = 1,442, *m-Methylcyclohexylbutyrat*, Kp. 224,5°, $D.^0_4$ 0,9403, n_D = 1,4435, *m-Methylcyclohexylisobutyrat*, Kp. 215°, $D.^0_4$ 0,9318, n_D = 1,440, *m-Methylcyclohexylisovalerat*, Kp. 234°, $D.^0_4$ 0,9275, n_D = 1,4425, *p-Methylcyclohexylformiat*, Kp. 177,5°, $D.^0_4$ 0,9761, *p-Methylcyclohexylacetat*, Kp. 188,5°, $D.^0_4$ 0,9578, *p-Methylcyclohexylpropionat*, Kp. 207°, $D.^0_4$ 0,9492, n_D = 1,4425, *p-Methylcyclohexylbutyrat*, Kp. 225,5°, $D.^0_4$ 0,9386, n_D = 1,443, *p-Methylcyclohexylisobutyrat*, Kp. 216°, $D.^0_4$ 0,9304, n_D = 1,4395, *p-Methylcyclohexylisovalerat*, Kp. 235°, $D.^0_4$ 0,9262, n_D = 1,4425. — Vff. besprechen die zwischen diesen Konstanten und der chemischen Konstitution bestehenden Beziehungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1012—14. [18/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

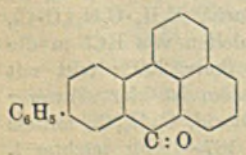
Julius Schmidlin, *Über Tribiphenylmethyl.* Das von SCHLENK entdeckte Tribiphenylmethyl (LIEBIGS Ann. **372.** 1; C. **1910.** I. 1428) ist ein Gemisch von zwei Isomeren, einem roten u. einem blauen, denen zwei Carbinole und zwei Carbinolchloride entsprechen. Durch wesentliche Abänderungen der SCHLENKschen Methode, die nur sehr geringe Ausbeuten ergab, ist es dem Vf. gelungen, die Ausbeute quantitativ zu gestalten. Der schädlich wirkende Anisolzusatz wurde weggelassen; die Unsicherheit des Verf. beseitigte man dadurch, daß man direkt zum Reaktionsgemisch das Mg u. zugleich die nötige große Quantität Jod hinzufügte. Bei dieser Arbeitsweise ist das Versagen der Rk. ausgeschlossen. Das sehr schwer zugängliche Jodbiphenyl wurde durch das ebenso reaktionsfähige p-Brombiphenyl ersetzt. — Als Nebenprodd. entstehen stets zwei neue KW-stoffe, Dibiphenyl und Tribiphenylmethan. Letzteres Prod. bildet sich durch Reduktionswirkung der bei der Zers. mit S. in Freiheit gesetzten großen Menge HJ; wird mit NH_3 u. NH_4Cl zers., so erhält man kein Tribiphenylmethan. — *Biphenylmagnesiumbromid* u. *-jodid* haben die Eigenschaft, bei Berührung mit dem Luftsauerstoff ein sehr intensives bläulichweißes Licht auszustrahlen unter B. von p-Oxybiphenyl. Andere Organomagnesiumverbb. zeigen keine Spur solcher Lichterscheinung.

α- und *β-Tribiphenylcarbinol*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$; man bringt p-Brombiphenyl in Bzl. und Ä. mit Mg und Jod zur Rk., filtriert die Rk.-Lsg. auf p-Dibiphenylketon, kocht u. zers. schließlich unter Kühlung mit viel W. u. 50%ig. Essigsäure. Die ersten Abscheidungen sind durch das wl. Triphenylmethan verunreinigt; sie werden auf Dibiphenyl und Tribiphenylmethan verarbeitet. Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen fast reines Tribiphenylcarbinol. Beide Carbinole und ihre Chloride unterscheiden sich sehr wenig durch F. und Löslichkeit; auch geben sie in Eg.-H_2SO_4 dasselbe Absorptionsspektrum. Sehr leicht lassen sie sich jedoch unterscheiden durch die Farbe des entsprechenden Tribiphenylmethyls; das *α*-Carbinolchlorid gibt ein bräunlichrotes Methyl, das *β*-Carbinolchlorid ein blaues. Zur Trennung kann man größere Quantitäten aus Ä. fraktionieren; das *α*-Carbinol ist schwerer l. als das *β*-Carbinol. Leichter und sicherer gelingt die Trennung beim fraktionierten Krystallisieren der Carbinolchloride aus Bzl.; auch hier erweist sich die *α*-Verb. als schwerer l. — Die beiden Carbinole entstehen stets gleichzeitig; doch können ihre Mengenverhältnisse stark variieren. Am besten gelingt die Trennung, wenn man die von verschiedenen Operationen herrührenden, am stärksten differenzierten Carbinole noch einer Fraktionierung aus Ä. unterwirft u. dann noch zweimal aus Bzl. krystallisiert. Spektroskopisch rein, am Absorptionsspektrum des Methyls kontrolliert, lassen sich die Carbinole nicht erhalten.

α-Tribiphenylcarbinol, $C_{37}H_{28}O$, F. 207° (korr. 212°); schwerer l. als das Isomere; die Benzollsg. des Carbinolchlorids gibt mit Cu-Pulver oder molekularem Ag oder Zinkstaub schon von Anfang an eine intensive violettrote bis bräunlichrote Färbung. Beim Lösen in Eg. und Verd. mit viel konz. H_2SO_4 erhält man dieselbe blaustichig rote Farbe u. dasselbe Absorptionsspektrum wie beim *β*-Carbinol. — *β*-Tribiphenylcarbinol, feine Krystallblättchen; F. 194—195° (korr. 199—200°); läßt sich aus Benzollsg. schwerer abscheiden als die *α*-Verb. Die Benzollsg. des Carbinolchlorids gibt mit Cu-Pulver eine in allen Schichtdicken reinblaue Lsg. von *β*-Tribiphenylmethyl. Bei grüner oder violetter Färbung ist die *β*- durch *α*-Verb. verunreinigt. — *α-Tribiphenylmethylchlorid*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \cdot Cl$, mittels Acetylchlorid (SCHLENK) oder bequemer durch Einleiten von HCl in die Benzollsg. des Carbinols; farblose Krystallnadeln; F. 195° (korr. 200°); tritt mit Metallen schwerer in Rk. als das *β*-Derivat. Das Chloratom ist hier schwerer beweglich; es entsteht rotes Methyl. — *β-Tribiphenylmethylchlorid*, $C_{37}H_{27}Cl$, mittels Acetylchlorid oder bequemer mit HCl; F. 183—184° (korr. 187—188°); leichter l. als das *α*-Isomere; spaltet auch das Halogen leichter ab als dieses.

α-Tribiphenylmethyl (rot), $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$, dunkelgrünes Krystallpulver, Lsg. bräunlichrot. Das Absorptionsspektrum zeigt in einer Verdünnung von 1 : 5000 ein scharfes Band, das den ganzen violetten Teil des Spektrums bedeckt. Die Reinigung gelingt nicht soweit, daß nicht immer noch das Band des β-Methyls sichtbar wäre (Abbildung im Original). Mit den getrennten Methylen wurden die Mol.-Gew.-Beststt. SCHLENKs wiederholt (mit GARCIA-BANUS). — *β-Tribiphenylmethyl* (blau), dunkelgrüne Krystallnädelchen. Die Lsgg. sind in allen Schichtdicken reinblau; die Färbung erscheint viel intensiver als die des α-Methyls. Wird in sehr großer Verd. am Licht rascher zerstört als dieses; der Luftsauerstoff dagegen oxydiert langsamer. Das Absorptionsspektrum zeigt in der Verd. 1 : 6000 ein Band, das, an der Grenze von Rot und Gelb beginnend, $^1/_3$ des roten Teils des Spektrums bedeckt. — Peroxyd des α-Methyls, Krystalle aus Bzl., F. 208° (korr. 213°) unter Schwarzfärbung (SCHLENK: 198°). — β-Peroxyd, F. 198°. Beide Peroxyde sind nur ungenügend charakterisiert; sie lösen sich mit derselben Farbe in Eg.-H_2SO_4; das Gemisch gibt keine F.-Depression. — *p-Tribiphenylmethan*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CH$; man kocht die wl. Nebenprodd. von der Darst. des Tribiphenylcarbinols mit gleichen Teilen Chlf. und Eg. einen Tag lang aus, filtriert und fällt durch Schütteln mit W. Zur Entfernung des fest haftenden Krystallbenzols muß man im Vakuum auf den F. erhitzen, bis die Blasenbildung aufhört. Kleine, farblose Krystallkörner aus Chlf.; F. 235—236° (korr. 241—242°); unl. in PAe. u. A.; swl. in Ä.; wl. in Bzl.; zl. in Chlf. Wurde identifiziert mit einem Tribiphenylmethan, das nach einer neuen Reduktionsmethode von SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS aus Carbinol erhalten wurde. Gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. — *p-Dibiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, durch wiederholtes Behandeln mit Chlf.-Eg. des Rückstandes von der p-Tribiphenylmethangewinnung und Sublimieren; perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen aus viel sd. Bzl. (1 l für 1 g); F. 310—311° (korr. 318—319°); wl., bezw. swl. in Chlf. u. Bzl., sonst fast unl. Der KW-stoff wurde auch erhalten aus reinem p-Brombiphenyl über die Mg-Verb. — Da an der Radikalnatur des Tribiphenylmethyls nicht zu zweifeln ist, erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation des Hexaphenyläthans in freies *Triphenylmethyl;* immerhin fehlt aber noch ein hinreichender Beweis. — Die merkwürdige Isomerie der beiden verschiedenfarbigen Tribiphenylmethyle dürfte sich strukturchemisch kaum deuten lassen. Vielleicht ist eine Verschiedenheit der vierten Methankohlenstoffvalenzen, etwa im Sinne BAEYERs, anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3171—82. 23/11. [24/10.] 1912. Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banùs, *Phenylbiphenylnaphthylmethyl. Naphthoesäurechlorid;* man erhitzt α-Naphthoesäure im trockenen Luftstrom auf 220° und bringt dann bei etwa 100° mit PCl_5 zur Rk.; $Kp._{10}$ 163°. — Liefert in CS_2 mit Biphenyl und $AlCl_3$ beim Zersetzen mit Eis und HCl *p-Biphenyl-α-naphthylketon*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$; große, glänzende, fächerartig gruppierte, spitzige Lamellen aus Bzl.; F. 140° (korr. 142°); unl. in PAe., wl. in w. Ä., zll. in Bzl. L. in konz. H_2SO_4 (orange). — Erhitzt man das Keton mit pulverisiertem $AlCl_3$ unter Rühren auf 140—145° und zers. dann mit konz. HCl und Eis, so ergibt sich *Phenylbenzanthron* (Formel nebenstehend); intensiv goldgelbe, glänzende, rosettenartig gruppierte Lamellen aus Bzl.; F. 174—175° (korr. 178—179°); swl. in PAe., wl. in Ä., ll. in Bzl. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe und rosafarbener Fluorescenz; wird durch W. wieder abgeschieden. — *Phenyl-p-biphenyl-α-naphthylcarbinol*, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ C_6H_5 \end{matrix}$; man bringt Jodbenzol



mit Mg und Jod zur Rk., filtriert auf Biphenyl-α-naphthylketon, erhitzt und zers. mit W. und Essigsäure; Krystalle aus Bzl.; F. 161—162° (korr. 164—165°); fast unl. in PAe., swl. in k. Ä., zll. in Bzl. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violett, in dicker Schicht fast schwarz. Aus viel w. Ä. erhält man die Verb. mit Krystalläther, $2C_{29}H_{22}O + (C_2H_5)_2O$; kleine Prismen; schm. bei 114—115° (korr. 115—116°) unter Abgabe von Ä. — Aus den Mutterlaugen läßt sich noch eine Verb. isolieren, die nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. und Chlf. bei 197—198° schm.; vielleicht liegt das entsprechende Methan vor.

Phenyl-p-biphenyl-α-naphthylmethylchlorid, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C_6H_4\\C_{10}H_7\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\C_6H_5\end{matrix}$; durch einstündiges Einleiten von HCl in die erhitzte Bzl.-Lsg. des Carbinols; farbloses Krystallpulver; schm. bei 194—195° (korr. 198—199°), zers. sich bei 200°; unl. in PAe., fast unl. in Ä., mäßig l. in k. Bzl. — Zur Darst. von Lsgg. der Triarylmethyle aus Carbinolchlorid und Cu-Pulver in CO_2-Atmosphäre benutzten Vff. einen im Original abgebildeten App. Das *Phenyl-p-diphenyl-α-naphthylmethyl*, $C_6H_5\cdot C(C_6H_5\cdot C_6H_4)C_{10}H_7$, ist in Bzl.-Lsg. in dicker Schicht kaffeebraun, in dünner schmutziggelb. Auftreten zweier Farben, wie beim Triphenylmethyl läßt sich hier nicht beobachten. Ebenso ergab eine fraktionierte Krystallisation des Carbinolchlorids keine Fraktionen, die verschiedenfarbige Methyle lieferten. Wie es scheint, ist das Phenylbiphenylnaphthylmethyl nicht ganz vollständig dissoziiert wie das Tribiphenylmethyl. — Im Absorptionsspektrum findet sich (Verdünnung 1 : 5000) ein sehr breites Band, das den violetten und blauen Teil überdeckt; ein zweites, schmales Band liegt im gelben Spektralbezirk. Die H_2SO_4-Lsg. des Carbinols zeigt, frisch bereitet, einen Streifen, der an der Grenze des Blaues beginnt und die Hälfte von Grün absorbiert; ein schwaches Band liegt in Gelb und Rot. — [*Phenyl-p-biphenylnaphthylmethyl*]-*peroxyd*, $C_{29}H_{21}\cdot O\cdot O\cdot C_{29}H_{21}$. Die an der Luft oxydierten Lsgg. des reinen Phenylbiphenylnaphthylmethyls sind schwach gelb; das Peroxyd scheint viel unbeständiger als die anderen Triarylmethylperoxyde. Es bildet ein seideglänzendes, feines Krystallpulver, das bei 155° (korr. 158°) unter Braunfärbung schm.; unl. in PAe., wl. in Ä.; wird beim Umkrystallisieren aus h. Bzl. oder Chlf. etwas zers. — Zum Schluß sprechen Vff. über Verss., das Phenylbiphenylnaphthylcarbinol mit opt.-akt. Substanzen zu kombinieren, um zu einer Spaltung zu gelangen. Während es beim Triphenylmethylchlorid noch gelingt, den Menthyläther darzustellen, erhält man aus dem Phenylbiphenylnaphthylmethylchlorid nur Carbinol. — *Triphenylmethyl-l-menthyläther*, $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_{10}H_{20}$, große Prismen aus Ä.; F. 135—136° (korr. 137—138°). Vielleicht läßt sich mit Hilfe der gut krystallisierenden opt.-akt. Amyläther die Trennung durchführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3183—88. 23/11. [24/10.] 1912. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

Julius Schmidlin und **Antonio Garcia-Banùs**, *Reduktion aromatischer Alkohole mittels aliphatischer Alkohole.* Triphenylmethan und analoge KW-stoffe lassen sich am leichtesten und schnellsten darstellen durch Einw. von A. auf die Lsg. der Carbinole oder Carbinolchloride in konz. H_2SO_4; die Reduktion vollzieht sich langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. — *Triphenylmethan;* man löst Triphenylcarbinol oder Triphenylmethylchlorid in A. und fügt allmählich unter Rühren konz. H_2SO_4 hinzu (Temp. nicht über 70—80°); durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Rk. beendet. Bei der Rk. oxydiert das Carbinolsulfat den A. zu Aldehyd, der dann in Acetal übergeht:

$$(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot SO_3H + C_2H_5\cdot OH = (C_6H_5)_3CH + CH_3\cdot CHO + H_2SO_4.$$

Methylalkohol ist in gleicher Weise verwendbar. — *Tribiphenylmethan*, $(C_6H_5\cdot$

$C_6H_4)_3CH$; fein gepulvertes Tribiphenylmethylchlorid oder -carbinol wird in konz. H_2SO_4 gelöst und die Lsg. in A. (unter 70°) eingerührt. — *Diphenylmethan*, aus Benzhydrol in A. durch H_2SO_4; nach 1-stdg. Stehen gießt man das Reaktionsprod. in W.

Bei Carbinolen mit Naphthalinkernen ist die neue Rk. nicht anwendbar; auch läßt sie sich nicht verwerten in Fällen, in denen die H_2SO_4 allein schon Wasserabspaltung oder andere tiefgreifende Veränderungen bewirkt. Aus Toluylenhydrat entsteht z. B. ausschließlich Stilben. Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß ganz allgemein auch die sekundären und tertiären aromatischen Stammcarbinole selbst die eigentümliche Oxydationswrkg. auf Alkohole zeigen, wenn man das geeignete Lösungsmittel für diese Carbinole, nämlich konz. H_2SO_4, anwendet. Ketone, die sich auch in H_2SO_4 lösen, wie Benzophenon und Dibiphenylketon, werden durch Alkohole nicht verändert. — *Triphenylmethyl*, in Ä. suspendiert, liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von Platinmohr *Triphenylmethan*. Letzteres kann man quantitativ zum Carbinol oxydieren durch Behandeln mit sd. HNO_3 (D. 1,33). — Zur *Darst. von Triarylmethylen* aus dem Methylchlorid und Cu in größeren Mengen benutzen Vff. eine im Original abgebildete Apparatur, die durch Anbringung einer stabil und luftdicht eingebauten großflächigen Filterplatte gegen früher bedeutend verbessert wurde. — Bei der Darst. eines gemischten Hexaphenyläthans aus der Mg-Verb. und Tribiphenylmethylchlorid erhielt man Triphenylmethyl und Tribiphenylmethyl:

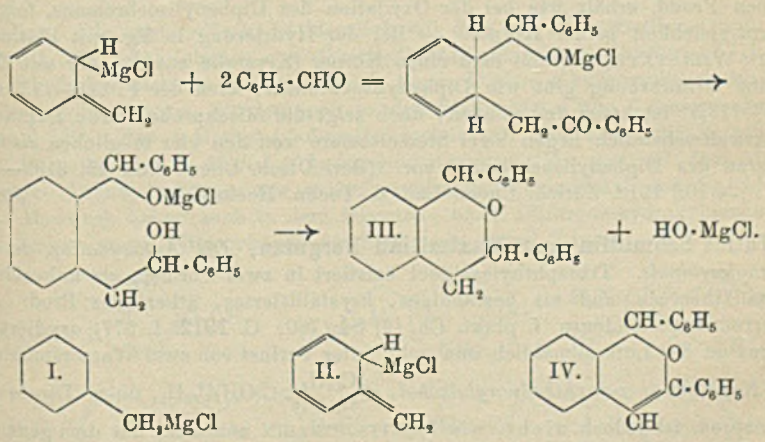
$$2(C_6H_5)_3C\cdot MgCl + 2ClC(C_6H_4\cdot C_6H_5)_3 =$$
$$2MgCl_2 + 2(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3C + (C_6H_5)_3C\ldots C(C_6H_5)_3.$$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3188—92. 23/11. [24/10.] 1912. Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Julius Schmidlin und **Antonio Garcia-Banùs**, *Isomere und tautomere organische Magnesiumverbindungen.* Es ist als experimentell festgestellt anzusehen, daß die n. stabile *β-Mg-Verb. des Triphenylmethylchlorids*, $(C_6H_5)_3C\cdot MgCl$, (nach TSCHITSCHIBABIN die allein existierende), nicht fähig ist, mit Benzaldehyd p-Benzoyltriphenylmethan zu bilden; dies vermag nur die *α-Verb.*, die beim Erhitzen in die *β*-Verb. übergeht. Gegen aromatische Aldehyde verhalten sich also *α*- und *β*-Verb. verschieden, gegen alle anderen Reagenzien dagegen, wohl infolge des umlagernden Einflusses dieser Stoffe, wie die stabile *β*-Verb. — Die Mg-Verbb. des Benzylchlorids, Diphenylmethylchlorids und Triphenylmethylchlorids unterscheiden sich von den übrigen aliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen durch die besonders große Beweglichkeit des Halogenatoms; sie reagieren leicht mit Mg, Chloralkyle dagegen nur schwierig, Chlorbenzol gar nicht. Hiernach ist für den Mg-Chloridrest der Mg-Verbb. der genannten Körper eine außergewöhnliche Beweglichkeit und Umlagerungsfähigkeit zu erwarten, die zu isomeren oder tautomeren, chinoiden Formen führen kann.

Vff. haben die merkwürdige Rk. zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd näher unters. und festgestellt, daß dabei nicht Phenyl-o-tolylcarbinol entsteht (TSCHITSCHIBABIN), sondern, daß die einzige Substanz, die das Toluylenhydrat begleitet, das Diphenylisochroman ist. — Es konnte festgestellt werden, daß Benzylmagnesiumchlorid sich genau gleich verhält, ob es vorher auf 100° erhitzt wurde oder nicht. Die Ausbeuten an Toluylenhydrat, dem n. Rk.-Prod., unterliegen sehr großen Schwankungen und hängen nur davon ab, wie schnell man den Benzaldehyd zur Mg-Verb. zufließen läßt. Demnach hängt die Ausbeute lediglich von den zu Anfang vorhandenen Konzentrationsverhältnissen ab. Bei langsamem Zutropfen des Benzaldehyds zur Mg-Verb. entsteht quantitativ das n. Rk.-

Prod. Toluylenhydrat, das bisher nur in mäßiger Ausbeute erhalten wurde. Läßt man umgekehrt die Mg-Verb. zum Benzaldehyd zutropfen, so erhält man neben 30% Toluylenhydrat 70% Diphenylisochroman. Die Entstehung des letzteren Prod. muß in der Weise gedeutet werden, daß das unterschiedliche Verhalten nicht allein vom Benzaldehydüberschuß, sondern gleichzeitig noch von einem veränderlichen Zustand der Mg-Verb. abhängt. Wie beim Triphenylmethylmagnesiumchlorid dürfte auch hier die Existenz zweier Benzylmagnesiumchloride, eines n. u. eines chinoiden anzunehmen sein (I. u. II.). Diese sind indessen nicht, wie das Triphenylmethylmagnesiumchlorid, durch Erhitzen aus der chinoiden in die n., stabile Form umwandelbar, sondern sie stehen im Verhältnis der Tautomerie. Beim Zutropfen des Benzylmagnesiumchlorids zum Benzaldehyd werden beide zueinander in bestimmtem Gleichgewicht stehenden Tautomeren zugleich vom überschüssigen Benzaldehyd abgefangen; es entstehen 30% Toluylenhydrat und 70% Diphenylisochroman. In der Lsg. des Benzylmagnesiumchlorids würden somit 38% n. und 62% chinoide Verb. im Gleichgewicht stehen. Tropft umgekehrt Benzaldehyd zum überschüssigen Benzylmagnesiumchlorid, so tritt ein Abgefangenwerden des letzteren nicht ein; es hat genügend Zeit, das Gleichgewicht ganz zugunsten der hier reaktionsfähigeren, n., tautomeren Form zu verschieben, so daß man quantitativ Toluylenhydrat erhält. Die Rk. verläuft folgendermaßen:



Führt man die Rk. in sehr großer Verd. und bei erhöhter Temp. durch, so entsteht Diphenylisochromen. Die Rk. zwischen Benzylmagnesiumchlorid u. Formaldehyd oder CO_2 konnte durch Änderung der Bedingungen nicht beeinflußt werden. Durch gewisse Reagenzien erleiden dennoch die beiden tautomeren Benzylmagnesiumchloride eine totale Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der n. Form (durch CO_2) oder zugunsten der chinoiden Form (durch Formaldehyd). Andere Reagenzien (Benzaldehyd) gestatten dagegen, unter besonderen Bedingungen beide tautomeren Formen zugleich abzufangen.

Toluylenhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$, durch Zutropfenlassen von Benzaldehyd in A. zu Benzylmagnesiumchlorid in Ä. und Zers. mit Essigsäure; Ausbeute 95% der Theorie (auf Benzaldehyd berechnet); Krystalle aus PAe; F. 65—67°. — *Diphenylisochroman* (III.), man tropft unter Kühlung Benzylmagnesiumchlorid in Ä. zu einer äth. Lsg. von Benzaldehyd und zers. mit Essigsäure. Bei der Vakuumdest. des erhaltenen Prod. bemerkt man zwischen 170 u. 180° (9 mm) Zersetzungserscheinungen, herrührend von der W.-Abspaltung beim Ringschluß des ursprünglich vorhandenen Glykols. Die Substanz bildet farblose, prismatische Nadeln vom

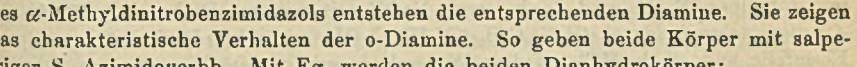
Kp.$_{9}$ 237°; F. 110° (korr. 111,5°); swl. in PAe., wl. in k. A. u. in Eg.; zll. in k. Ä. (1 g in 40 ccm); sll. in Bzl. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe; ist aus dieser Lsg. durch W. nicht fällbar. Gibt weder mit HCl ein Carbinolchlorid, noch reagiert es mit Acetanhydrid oder Phenylisocyanat; reagiert gleichfalls nicht mit Ketonreagenzien. Doch wird der Brückensauerstoff anscheinend durch HJ leicht angegriffen. Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zu *o-Benzoylbenzoesäure.* Nach dem Kochen mit wss. $KMnO_4$-Lsg. läßt sich auch Benzoesäure nachweisen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. erhält man *Anthrachinon* u. o-Benzoylbenzoesäure. Beim Zutropfen eines Überschusses Benzaldehyd wird nur Toluylenhydrat gebildet.

Diphenylisochromen (IV.) erhält man gelegentlich bei den Versuchsbedingungen, die zum Diphenylisochroman führen, also beim Zutropfen der Mg-Verb. zum Benzaldehyd, und zwar besonders beim Arbeiten in großer Verd. u. bei erhöhter Temp. Sauerstoff scheint die B. zu begünstigen, doch entsteht der Körper auch im H-Strom. Farblose, feine, verfilzte Nädelchen aus Ä.; F. 123—124° (korr. 125—126°). Löst sich etwas schwerer als Diphenylisochroman. Entfärbt $KMnO_4$; addiert in CCl_4-Lsg. 2 Atome Br; das Additionsprod. zerfällt beim Einengen der Lsg. im Vakuum. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos; durch Verd. fällt die Substanz wieder aus. — Aus der Tatsache, daß man bei der Oxydation mit Chromsäure die gleichen Prodd. erhält wie bei der Oxydation des Diphenylisochromans, folgt die Strukturgleichheit beider Körper. — Bei der Hydrierung in Eg. mit Platinmohr (FOKIN-WILLSTÄTTER) erhält man einen Körper (Krystalle aus Ä.), der mit H_2SO_4 dieselbe Grünfärbung gibt wie Diphenylisochroman; auch der F. 111—112° (korr. 112,5—113,5° ist kaum verschieden; doch zeigt die Mischprobe starke Depression. Höchstwahrscheinlich liegen zwei Stereoisomere von den vier möglichen *cis-trans*-Isomeren des Diphenylisochromans vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3193—3203. 23/11. [24/10.] 1912. Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

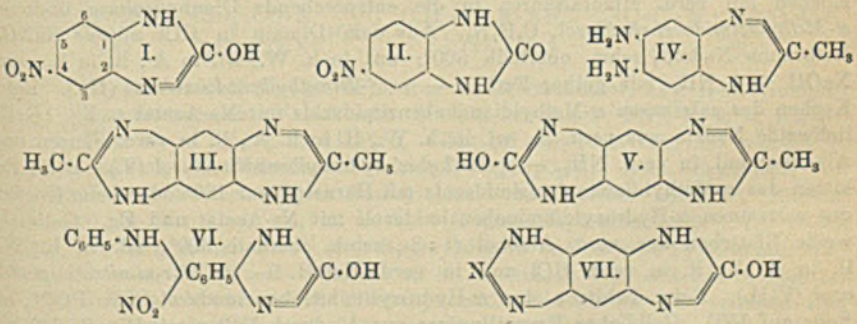
Julius Schmidlin und **Maximilian Bergman**, *Die Autoxydation des Trinaphthylcarbinols.* Trinaphthylcarbinol existiert in zwei Formen, als unbeständige Krystallätherverb. und als beständiges, krystallisiertes, ätherfreies Prod. Nach TSCHITSCHIBABIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84.** 760; C. **1912.** I. 577) oxydiert sich ersteres an der Luft allmählich und geht unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in *α-Naphthyl-di-α-naphthofluorylalkohol*, $<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C(OH)C_{10}H_7$, über. Dieses Oxydationsprod. ist jedoch nicht, wie TSCHITSCHIBABIN annimmt, mit dem genannten beständigen Carbinol identisch. Vff. haben beide Substanzen genau verglichen; das Carbinol schm. bei 165—166°, der α-Naphthyldi-α-naphthofluorylalkohol bei 163—164°, die Mischprobe dagegen hat den F. 130—140°. Ersteres löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe, die beim Erhitzen braun wird, letzteres mit tiefbraunroter Farbe, die beim Erhitzen erst grün, dann blau und schließlich etwas violett erscheint. Das beständige Trinaphthylcarbinol ist also nicht autoxydabel; man erhält dieses Carbinol durch Erhitzen des äther- oder benzolhaltigen Prod. Bei der Autoxydation des unbeständigen Carbinols scheint der Ä. als Überträger eine besondere Rolle zu spielen. — Wie Verss. zeigten, ist es aus unbekannten Gründen nicht möglich, ein Triarylcarbinol zu erhalten, das nur aus Naphthalin und Biphenyl sich aufbaut. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3203—5. 23/11. [24/10.] 1912. Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

O. Kym und **L. Ratner**, *Zur Kenntnis substituierter α-Hydroxyl- und α-Methylbenzimidazole.* Wie KYM (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75.** 323; C. **1907.** I. 1631) gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Harnstoff das α-Hydr-

oxylbenzimidazol. In analoger Weise gibt das p-Nitro-o-phenylendiamin das von HAGER beschriebene *α-Hydroxyl-m-nitrobenzimidazol* (*Nitrophenylenharnstoff*, I., bezw. II.). Von diesen beiden Formeln wird die Hydroxylformel in Übereinstimmung mit den bekannten α-Hydroxylverbb. der Thiazol-, Benzthiazol- und Benzoxazolreihen und auf Grund des phenolartigen Charakters der Nitroverb. bevorzugt. Entsprechend der Hydroxylformel liefert der Körper mit $POCl_3$ das *α-Chlor-m-nitrobenzimidazol.* Das α-Hydroxyl-m-nitrobenzimidal und das von HEIM beschriebene α-Methyl-m-nitrobenzimidazol lassen sich weiter nitrieren. In den hierbei entstehenden Dinitroverbb., dem α-Hydroxyl- und dem α-Methyldinitrobenzimidazol, sowie in den entsprechenden Mononitroderivaten kann der Imidazolring nach dem Verf. von BAMBERGER (mittels Benzoylchlorid u. NaOH) nicht aufgespalten werden. Ein negatives Ergebnis liefern auch Aufspaltungsverss. mittels konz. SS. und konz. Alkalien, so daß eine Konstitutionsermittlung der Dinitroverbb. auf diesem Wege unmöglich war. Bei der Reduktion des α-Hydroxyldinitrobenzimidazols und der des α-Methyldinitrobenzimidazols entstehen die entsprechenden Diamine. Sie zeigen das charakteristische Verhalten der o-Diamine. So geben beide Körper mit salpetriger S. Azimidoverbb. Mit Eg. werden die beiden Dianhydrokörper:



erhalten. Die letztere Verb. ist identisch mit dem von NIETZKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 328) beschriebenen *α,α'-Dimethylbenzdiimidazol* von der Formel III.; demnach befinden sich in dem Diamino-, bezw. Dinitro-α-hydroxylbenzimidazol die beiden Amino-, bezw. Nitrogruppen in den Stellungen 4 und 5 (entsprechend der Formel IV.). Das α-Methyl-4,5-diaminobenzimidazol gibt nun beim Verschmelzen mit Harnstoff das *α-Methyl α'-hydroxylbenzimidazol* (V.), das mit dem oben erwähnten Dianhydrokörper aus α-Hydroxyldiaminobenzimidazol und Eg. identisch ist. Demnach haben auch in dem Diamino-, bezw. Dinitro-α-hydroxylbenzimidazol die Amino-, bezw. Nitrogruppen die Stellungen 4 und 5 inne.



VIII. $NO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CCl$

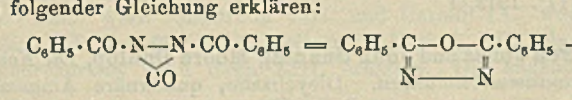
α-Hydroxyl-m-nitrobenzimidazol (I.). Aus p-Nitro-o-phenylendiamin u. Harnstoff bei 170—180°. Gelblichweiße Nadeln, F. 308°, zwl. in h. W., ll. in A. und Eg., l. in Alkalien und starkem NH_3 mit orangegelber Farbe; l. in konz. HCl. Gibt eine orangegelbes Na-Salz. — *α-Hydroxyl-4,5-dinitrobenzimidazol*, $C_7H_4ON_2(NO_2)_2$. Aus der Mononitroverb. mittels rauchender HNO_3. Nadeln aus A., schm. oberhalb 300°; fast unl. in h. W., ll. in h. A. und Eg.; l. in verd. Alkalien mit roter Farbe. Gibt ein tiefrotes Na-Salz. — *α-Methyl-m-nitrobenzimidazol*, $O_2N \cdot C_6H_3 < N_2H > C \cdot CH_3$. Beim Kochen von p-Nitro-o-phenylendiamin mit Eg. Gelblichweiße Nadeln aus W., F. 219—220°. — *α-Methyl-4,5-dinitrobenz-*

imidazol, $C_8H_6O_4N_4$ (entsprechend Formel IV.). Beim Kochen der Lsg. des eben beschriebenen Mononitrokörpers in konz. H_2SO_4 mit rauchender HNO_3. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 223°; wl. in h. W., leichter l. in h. A.; l. in verd. NaOH und starkem NH_3 mit gelblicher Farbe. Löst sich in stark verd. HCl; aus dieser Lsg. wird durch konz. HCl das Hydrochlorid in Nadeln gefällt. — m-Nitrobenzimidazol gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid u. NaOH das p-Nitro-o-dibenzoylphenylendiamin vom F. 235°, das auch durch Benzoylieren des p-Nitro-o-phenylendiamins entsteht. — *α-Hydroxylnitroanilinobenzimidazol* (VI.). Aus α-Hydroxyldinitrobenzimidazol in sd. Anilin. Rote Blättchen aus verd. Pyridin, F. 298°; wl. in A., etwas leichter l. in h. Eg.; unl. in NH_3, l. in verd. NaOH mit tiefroter Farbe. Läßt sich nicht acetylieren. — α-Hydroxyl-m-nitrobenzimidazol wird beim Kochen mit Anilin nicht verändert. — *α-Hydroxylnitroaminobenzimidazol*, $C_7H_6O_3N_4$. Beim Erhitzen von Hydroxyldinitrobenzimidazol mit NH_3 im Rohr auf 180—210°. Hellrote Krystalle, schm. oberhalb 300°; l. in starker HCl (1 : 1); l. in h. verd. NH_3 mit rotgelber Farbe und in k., verd. NaOH mit tiefroter Farbe. — *α-Hydroxyl-4,5-diaminobenzimidazol*, $(H_2N)_2C_6H_2<N_2H>C\cdot OH$. Aus dem Dinitrokörper mittels Eisenfeile und alkoh. HCl auf dem Wasserbade erhält man das salzsaure Salz der Base als bräunliches Krystallpulver. Die freie Base oxydiert sich sehr leicht. — *Diacetat*, $C_{11}H_{12}O_3N_4$. Beim Kochen des salzsauren Diamins mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Nadeln aus W., F. 293—294°; ll. in h. W., A. u. Eg. Geht beim Erhitzen auf seinem F. oder beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 in die entsprechende Dianhydrobase (s. u.) über. — *Azimidoderivat des α-Hydroxyldiaminobenzimidazols* (VII.). Aus dem Diamin in stark verd. HCl mittels $NaNO_2$. Gelbe Blättchen aus verd. HCl mittels NH_3, schm. oberhalb 300°; unl. in W., wl. in A., l. in verd. NaOH und konz. NH_3 mit hellgelber Farbe.

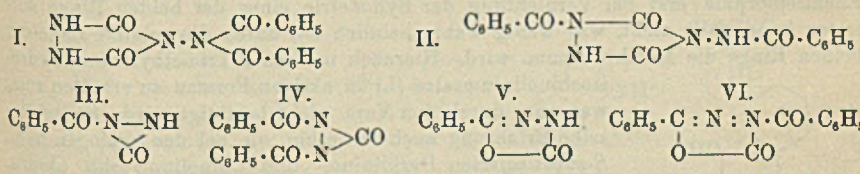
α-Methyl-4,5-diaminobenzimidazol (IV.). Aus dem entsprechenden Dinitrokörper mittels Sn + sd. HCl. Hellbräunliche Nadeln aus A., enthält Krystallflüssigkeit; schm. trocken oberhalb 300°; sll. in W. und A. — *Diacetat*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$. Rosastichigweiße Nadeln aus A., schm. oberhalb 300°; ll. in h. W. und A. Geht beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in die entsprechende Dianhydrobase über. — *α-Methylazimidobenzimidazol*, $C_8H_7N_5$. Aus dem Diamin in HCl mittels $NaNO_2$. Rotbraune Nadeln, schm. oberhalb 300°; unl. in h. W., wl. in A., ll. in k. verd. NaOH und NH_3 mit gelber Farbe. — *α,α'-Dimethylbenzdiimidazol* (III.). Beim Kochen des salzsauren α-Methyldiaminobenzimidazols mit Na-Acetat u. Eg. Gelblichweiße Nadeln aus verd. A., wl. in h. W., ll. in h. A., ll. in verd. Säuren und Alkalien; unl. in verd. NH_3. — *α-Methyl-α'-hydroxylbenzdiimidazol* (V.). Beim Erhitzen des α-Methyldiaminobenzimidazols mit Harnstoff auf 180° oder beim Kochen des salzsauren α-Hydroxyldiaminobenzimidazols mit Na-Acetat und Eg. Gelblichweiße Blättchen aus verd. Alkohol (1 : 8), schm. oberhalb 300°; wl. in h. W., ll. in h. A.; ll. in verd. HCl und in verd. NaOH. — *α-Chlor-m-nitrobenzimidazol* (VIII.). Beim Erhitzen des α-Hydroxyl-m-nitrobenzimidazols mit $POCl_3$ im Rohr auf 150°. Gelbliches Krystallpulver aus A. durch Fällen mit W., F. 222 bis 223°; wl. in h. W., zl. in h. A. und Eg., l. in NaOH mit grünlichhellgelber Farbe. Regeneriert beim Kochen mit konz. HCl das Hydroxylderivat. — *α-Anilido-m-nitrobenzimidol*, $O_2N\cdot C_6H_3<N_2H>C\cdot NH\cdot C_6H_5$. Beim Kochen des α-Chlorderivats mit Anilin. Bräunliche Krystalle aus Nitrobenzol, F. 278°; ll. in h. A. und in verd. HCl, l. in verd. NaOH mit rotgelber Farbe. — *α-Amino-m-nitrobenzimidazol*, $C_7H_6O_2N_4$. Aus dem α-Chlorderivat und NH_3 im Rohr bei 220°. Gelbe, wasserhaltige Nadeln aus h. W., schm. wasserfrei bei 189—190°; wl. in k. W., sll. in A., l. in NaOH mit orangegelber Farbe; gibt ein farbloses Acetylderivat. — Die Azofarbstoffderivate der α-Hydroxylbenzimidazole färben Baumwolle ohne Anwendung von Beizen. Ihre Affinität zur Baumwollfaser ist indes erheblich geringer als die

der entsprechenden, schon bekannten α-Phenylbenzimidazolderivate. — *Farbstoff aus diazotiertem α-Hydroxyl-m-aminobenzimidazol und β-Naphtholdisulfosäure R.* Schwarzviolettes, metallischglänzendes Pulver. Färbt Baumwolle schwach rosa. — *Farstoff aus diazotiertem α-Hydroxyl-m-aminobenzimidazol und Aminonaphtholdisulfosäure H.* Dunkles, metallischglänzendes Krystallpulver. Färbt Baumwolle blaßlila. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3238—55. 23/11. [31/10.] 1912. Zürich. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

R. Stollé und K. Krauch, *Über die Benzoylierung von Aminourazol.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Aminourazol in Ggw. von Pyridin entstehen das *Dibenzoylaminourazol* (I. oder II.), in geringer Menge ein Tribenzoylaminourazol u. bei erschöpfender Benzoylierung eine Verb. $C_{15}H_{10}ON_2$, die bei der Verseifung das *Benzoylhydrazicarbonyl* (III.) von DIELS u. WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 874; C. **1912**. I. 1663) liefert und daher unter Zugrundelegung der DIELSschen Formel als *Dibenzoylhydrazicarbonyl* (IV.) aufzufassen ist. Mit dieser Formulierung der Dibenzoylverb. steht im Einklang, daß bei der Anlagerung von A. der von STOLLÉ u. BENRATH (Journ. f. prakt. Ch. [2] **70**. 276; C. **1904**. II. 1543) beschriebene Dibenzoylhydrazinoameisensäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, entsteht. Auch die glatte B. von Diphenylfurodiazol aus dem Dibenzoylderivat läßt sich nach folgender Gleichung erklären:



Für das Monobenzoyl- u. das Dibenzoylhydrazidcarbonyl sind vielleicht auch die Formeln V. und VI. in Betracht zu ziehen.



Dibenzoylaminourazol (I. oder II.). Aus 5 g Aminourazol, 12 g Benzoylchlorid und 60 g Pyridin auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 201°; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. u. SS., l. in Alkalien. Gibt bei der Verseifung mit wss.-alkoh. HCl Aminourazol. — *Tribenzoylaminourazol*, $C_{23}H_{18}O_5N_4$. Beim Erwärmen von Aminourazol mit überschüssigem Benzoylchlorid und Pyridin auf 100°. Nadeln, F. 234°; wl. in W., zl. in Ä., ll. in A. — *Dibenzoylhydrazicarbonyl* (IV.). Beim Erhitzen von 10 g Aminourazol, 48 g Benzoylchlorid und 75 ccm Pyridin auf 115°. Krystalle aus A., F. 130°; ll. in h. A., zl. in Ä., unl. in W. Alkalien spalten im wesentlichen CO_2 ab und liefern Dibenzhydrazid. Die gleiche Rk. vollzieht sich beim Erhitzen mit absol. A. auf 120°. Gibt in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat den Dibenzhydrazinoameisensäureester. Geht beim Erhitzen auf 280° in das Diphenylfurodiazol über. — *Benzoylhydrazicarbonyl* (III.). Aus dem Dibenzoylhydrazicarbonyl beim Erhitzen mit W. im Wasserdampfstrom oder beim Kochen in A. unter Zusatz von wenig konz. HCl oder beim Erhitzen auf ca. 200°. Nadeln aus W., F. 139°; l. in Alkalien. Regeneriert mit Benzoylchlorid und Pyridin die Dibenzoylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3307—11. 23/11. [11/11.] 1912. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Fosse, *Über die Umwandlung eines Alkohols in ein Sulfid oder ein Peroxyd mittels Schwefelwasserstoff, bezw. Wasserstoffperoxyd.* Gelegentlich biologischer Unterss.,

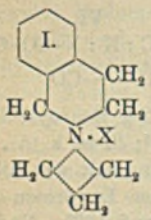
welche die Fällung von Harnstoff mittels Xanthydrol zum Ziele hatten, zeigte sich, daß in Fll., welche Sulfide enthalten (bei der alkal. Hydrolyse der Wolle), oder welche Wasserstoffperoxyd enthielten, das *Xanthydrol* wie das Dinaphthopyranol die Eigenschaften einer anorganischen Base annahm: es geht mit den H-Atomen des H_2S oder des H_2O_2 eine wechselseitige Umsetzung ein.

$$\text{I.}\quad H_2S + 2X\cdot OH = (X)_2S + 2H_2O;\ X = \left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\right].$$

$$\text{II.}\quad H_2O_2 + 2X\cdot OH = (X)_2O_2 + 2H_2O.$$

Möglicherweise geht der Entstehung des Sulfids oder Peroxyds diejenige von Zwischenprodd. wie des Xanthylhydrosulfids, X·SH, oder des Xanthylhydroperoxyds, X·OOH, voraus; die Kondensation dieser Zwischenprodd. mit einem weiteren Molekül Xanthydrol führte dann zu den isolierten Endprodd. — *Xanthylsulfid* (vgl. I.); aus Xanthydrol in Eg. mit W. und H_2S-Gas; Krystalle (aus h. A.); wird durch h. HCl in H_2S und Xanthylchlorid zerlegt. — *Xanthylperoxyd* (vgl. II.); aus Xanthydrol in essigsaurer Lsg. und H_2O_2; krystallinisches Magma (aus Bzl. + A.); entwickelt Chlor mit h. HCl; gibt mit Eg.-HCl eine orangegelbe Lsg., aus welcher sich mit Metallchloriden oder -bromiden die schon früher beschriebenen Doppelhalogenide von Xanthyl u. Metall abscheiden lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1019—20. [18/11*. 1912.].) BLOCH.

Humphrey Owen Jones und **John Gunning Moore Dunlop**, *Die Konfiguration substituierter Ammoniumverbindungen.* Dicyclische, quaternäre Ammoniumverbb. sollten in enantiomorphen Formen existieren, wenn das Stickstoffatom eine doppeltetraedrische Konfiguration besitzt, während bei der pyramidalen Konfiguration Enantiomorphie erst bei Vernichtung der Symmetrie eines der beiden Ringe auftreten kann, falls nicht, was wenig wahrscheinlich ist, durch die relative Lage der beiden Ringe die Molekel symm. wird. Hiernach müßten 2-Trimethylentetrahydroisochinoliniumsalze (I.) in aktiven Formen zu erhalten sein, was aber durch den Vers. nicht bestätigt wird. Sollte dieselbe Erfahrung auch fernerhin wie bei den analogen α- u. β-substituierten Pyridinium- und Chinoliumverbb. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1821; C. **1908**. I. 263) gemacht werden, so wird man diese sterischen Anschauungen verlassen müssen u. dafür annehmen, daß in den Ammoniumverbb. ein Komplex NX_4 von derselben Konfiguration wie das Methan enthalten ist, der auf Grund einer hinreichend großen Restaffinität eine ionisierende, negative Gruppe zu binden vermag.

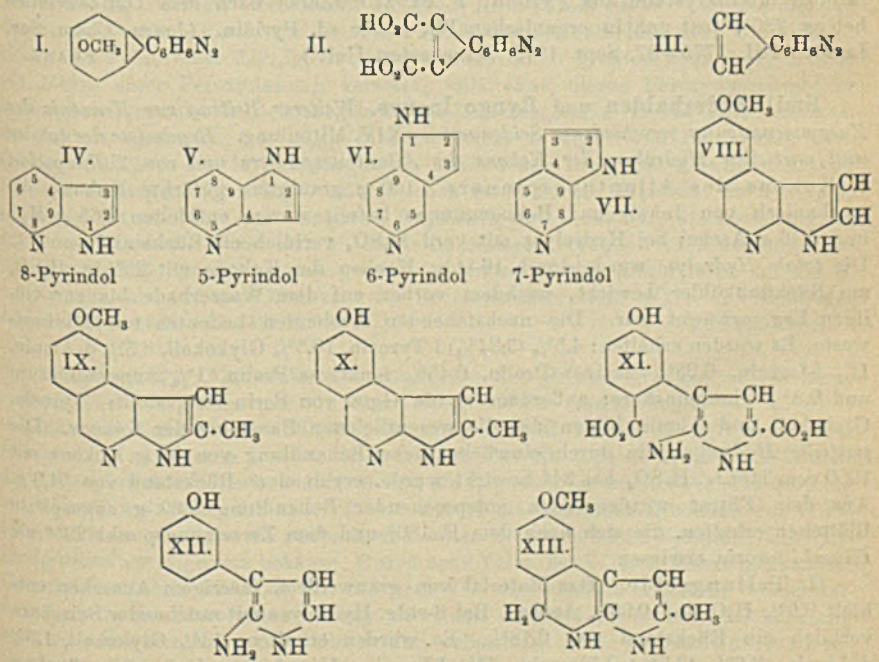


Experimentelles. *1-γ-Phenoxypropyltetrahydrochinolin*, $C_{18}H_{21}ON = C_9H_{10}N\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, aus α-Chlor-γ-phenoxypropan u. überschüssigem Tetrahydrochinolin beim Erhitzen, gelbliches Öl, Kp.$_{10}$ 256°. — *1-γ-Brompropyltetrahydrochinolinhydrobromid*, $C_{12}H_{16}NBr\cdot HBr$, aus 1-γ-Phenoxypropyltetrahydrochinolin u. konz. HBr bei 100°, farblose Prismen aus A., F. 195°. — *1-γ-Jodpropyltetrahydrochinolinhydrojodid*, $C_{12}H_{16}NJ\cdot HJ$, farblose Prismen aus A., F. 167°. — Die Basen dieser beiden Salze verwandeln sich auf dem Wasserbade in Salze des *Julolidins*.

2-γ-Phenoxypropyltetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, Öl, Kp.$_{10}$ 265°; $C_{18}H_{21}ON\cdot HCl$, Tafeln, F. 193°. — *2-γ-Jodpropyltetrahydroisochinolinhydrojodid*, $C_{12}H_{16}NJ\cdot HJ$, farblose Prismen aus A., F. 145°. Die Base dieses Salzes verwandelt sich auf dem Wasserbade in *2-Trimethylentetrahydroisochinoliniumjodid*, $C_{12}H_{16}NJ$ (I.), farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 169°, erstarrt dann wieder u. schm. bei 235° (Zers.), swl. in allen Fll. außer Methylalkohol; Chloroplatinat, gelbe Nadeln, F. 183°; d-α-Camphersulfonat, Tafeln aus Aceton, F. 142°, $[\alpha]_D = +12{,}4°$ (0,3566 g

in 12,34 g wss. Lsg.); d-β-Camphersulfonat, Nadeln aus Aceton, F. 186°, $[\alpha]_D$ = +45,1° (0,2341 g in 13,4 g wss. Lsg.); d-α-Brom-β-camphersulfonat, Nadeln aus Aceton + Bzl., F. 175°, $[\alpha]_D$ = +55,9° (0,213 g in 12,35 g wss. Lsg.); d-α-Chlor-β-camphersulfonat, Tafeln aus Aceton, F. 177°, $[\alpha]_D$ = +43,2° (0,1672 g in 12,36 g wss. Lsg.). In keinem Falle konnte eine Spaltung erzielt werden. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1748—54. Sept. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Harmin und Harmalin.* Teil I. (Vgl. FISCHER, BOESLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1930; C. **1912.** II. 518.) Da *Harmalin* mit HNO_3 m-Nitroanissäure liefert und Apoharmin kein Methoxyl enthält, so kann dem *Harmin* die Formel I. gegeben werden, woraus über Harminsäure (II.) *Apoharmin* (III.) entsteht. Ferner enthält Harmin ein Methyl, das durch Oxydation der Benzalverb. zu Norharmincarbonsäure u. Abspaltung des CO_2 entfernt werden kann. Harmin ist demnach ein Methylmethoxybenzoderivat einer Base $C_7H_8N_2$, welche *Apoharmyrin* genannt wird. Dieses ist nun wahrscheinlich eins der vier möglichen *Pyrindole* (IV., V., VI., VII.), wie nach einem Vorschlage von CAIN die Verbb. mit kondensierten Pyridin- und Pyrrolkernen genannt werden sollen. Zwischen diesen kann mit Sicherheit noch keine Entscheidung getroffen werden, doch lassen sich einige Gründe zugunsten des 8-Pyrindols (IV.) anführen. Dann wäre Norharmin VIII. und Harmin IX., woraus für *Harmol* X., *Harmolsäure* XI. und für die *Phenolbase* $C_{10}H_{10}ON_2$ XII. folgen würde; Harmalin oder *Dihydroharmin* kann dann XIII. erhalten. Die angenommene Stellung des



Methoxyls erklärt die B. von m-Nitroanissäure und die leichte Abspaltung von CO_2 aus Harmolsäure (XI.), die Stellung des CH_3 die Ähnlichkeit des Harmalins mit α-Methylindol, die sich in der leichten B. des Benzaldiharmalins äußert; IX. und XIII. erklären auch das unterschiedliche Verhalten von Harmin u. Harmalin gegen

Diazoniumsalze (l. c.), wenn man bedenkt, daß kondensierte Kerne meist charakteristische Eigenschaften verlieren, diese aber bei Hydrierung des anderen Ringes wiedergewinnen.

Experimentelles. *Benzalharmin*, $C_{20}H_{16}ON_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus 10 g Harmin und 50 ccm Benzaldehyd bei 1-stdg. Kochen, schwach gelbe Prismen oder Nadeln aus A., F. 191—192°, fluoresciert in Lsg. intensiv blauviolett, wird am Licht gelb. $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, gelblichbraune Nadeln mit Krystallwasser, (?) wl. in W., A. — *p-Nitrobenzalharmin*, $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Harmin beim Erhitzen mit p-Nitrobenzaldehyd, rote Nadeln aus Essigester, F. 266°, swl. — *C-Benzylharmin*, $C_{20}H_{18}ON_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 5 g Benzalharminhydrochlorid und 2 g Natriumacetat in Eg. beim Kochen mit 5 g Zn-Staub, rechtwinklige Prismen aus Methylalkohol, F. 138°, ll. in vielen Fll. — *Norharmincarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CO_2H$, aus 5 g Benzalharminhydrochlorid in 100 ccm Pyridin und 300 ccm k. gesättigter wss. Lsg. von $KMnO_4$, gelbliche Nadeln, F. 258° (lebhafte Zers.), swl., gibt mit wss. $FeSO_4$ braunrote Färbung, die charakteristisch für α-Carbonsäuren des Pyridins und Chinolins ist. Acetat, $C_{13}H_{10}O_3N_2 \cdot C_2H_4O_2$, gelbe Nadeln aus Eg., verliert bei 100° oder beim Verreiben mit h. W. die Essigsäure. — *Norharmin*, $C_{12}H_{10}ON_2$ (VIII.), aus 0,5 g Norharmincarbonsäure beim Erhitzen mit 5 ccm Glycerin auf 200°, farblose Nadeln aus Bzl., F. 218°, sublimiert unzers.; die gelblichen Salze fluorescieren in verd. Lsgg. intensiv blau. — *Benzaldiharmalin*, $C_{33}H_{32}O_2N_4 = (C_{12}H_{11}ON_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_5$, aus 10 g Harmalin und 15 g Benzaldehyd in 100 ccm Methylalkohol bei $^1/_2$-stdg. Kochen, farblose Mikrokrystalle aus Pyridin, F. ca. 245° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei ca. 230°, fast unl. in organischen Fll. außer sd. Pyridin. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1775—87. Sept. 1912. Manchester. Univ.) FRANZ.

Emil Abderhalden und **Ryngo Inouye**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung verschiedener Seidenarten.* XIV. Mitteilung. *Ergebnisse der totalen und partiellen Hydrolyse der Kokons des Ailanthusspinners und von Tailungseide.* I. Kokons des Ailanthusspinners. 100 g graubraun gefärbte Kokons, die mechanisch von Inhalt und Beimengungen befreit waren, enthielten 9,65 g H_2O und 5,46 g Asche; bei Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 verblieb ein Rückstand von 7%. Die *totale Hydrolyse* wurde durch 16-stdg. Kochen der Kokons mit 25%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler bewirkt, nachdem vorher auf dem Wasserbade bis zur völligen Lsg. erwärmt war. Die nachstehenden Ausbeuten bedeuten nur Minimalwerte. Es wurden erhalten: 4,5% (3,34%) l-Tyrosin, 10,5% Glykokoll, 8,5% d-Alanin, 1% l-Leucin, 0,25% aktives Prolin, 0,45% inaktives Prolin, 1% Asparaginsäure und 0,8% Glutaminsäure; außerdem wurde Ggw. von Serin festgestellt. Tyrosin, Glykokoll und Alanin bilden also die wesentlichsten Bausteine der Kokons. Die *partielle Hydrolyse*, die durch einwöchentliche Behandlung von 90 g Kokons mit 1000 ccm 50%ig. H_2SO_4 bei 34° bewirkt wurde, ergab einen Rückstand von 54,9 g. Aus dem Filtrat wurden nach entsprechender Behandlung 0,69 g zugespitzte Blättchen erhalten, die sich nach dem F. 180° und dem Zersetzungspunkt 295° als *Glycyl-l-tyrosin* erwiesen.

II. Tailungseide. Das Material von grauweißem, faserigem Aussehen enthielt 9,9% H_2O und 0,99% Asche. Bei 6-stdg. Hydrolyse mit rauchender Salzsäure verblieb ein Rückstand von 0,18%. Es wurden erhalten: 13% Glykokoll, 12% d-Alanin, 3,6% (2,7%) l-Tyrosin, 1% l-Leucin, 1% Asparaginsäure; außerdem wurde Ggw. von Serin, Glutaminsäure und Prolin konstatiert. Auch diese Seidenart besteht somit in der Hauptsache aus Glykokoll, d-Alanin und l-Tyrosin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 198—204. 10/8. [4/7.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

A. Wichmann, *Über Cassiope tetragona (L.) G. Don.* Vf. gibt eine ausführliche botanische und an Bildern erläuterte mkr. Beschreibung des immergrünen, hocharktischen Strauches Cassiope tetragona, von den Grönländern Igsut genannt. Die chemische Unters. ergab bei der Dest. mit Wasserdampf 0,7% rotbraunes, äth. Öl. Positiv fielen die Prüfungen des wss.-alkoh. Extraktes der Droge auf Erikolin aus, negativ die auf Andromedotoxin, Rhododendrin u. Rhododendrol. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **50**. 561—64. 16/11. 1912. Zürich. Pharm. Abt. d. techn. Hochschule.) GRIMME.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin in der Swertia perennis L.* Vf. hat in der blühenden Pflanze von Swertia perennis auf biochemischem Wege die Ggw. eines durch Emulsin spaltbaren Glucosids nachweisen, dasselbe isolieren und als Gentiopikrin identifizieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1029 bis 1031. [18/11.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**. 481—84. 1/12. 1912.) DÜSTERB.

L. Lewin, *Über Hämanthin.* Polemisches gegen TUTIN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 314; C. **1912**. II. 1830). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70**. 302. 11/11. 1912.) GUGGENHEIM.

J. Wolff, *Über die biochemische Rolle der Peroxydasen bei der Umwandlung des Orcins in Orcein.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 618; C. **1912**. II. 1830.) Je 2 ccm einer 2,8%ig. Orcinlsg. wurden mit 6 Tropfen konz. NH_3 u. teils mit 1 ccm einer Peroxydaselsg. versetzt, teils ohne diesen Peroxydasezusatz in flachen Schalen, bezw. in Reagensgläsern der Luft ausgesetzt. Die in flachen Schalen der Luft ausgesetzten Orcinlsgg. bildeten selbst in Ggw. von Peroxydase kein Orcein, während die in Reagensgläsern befindlichen Lsgg. bei Abwesenheit von Peroxydase langsam, bei Ggw. einer solchen rasch Orcein lieferten. In den verd. Orcinlsgg. ist also eine sehr langsame Oxydation durch das NH_3 die Vorbedingung zur B. von Orcein. Wenn sich zu dieser langsamen Oxydation noch der beschleunigende Einfluß der Peroxydase gesellt, so erstreckt sich dieser mehr auf die B. von Orcein, als auf eine Zunahme der Sauerstoffabsorption. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1031—33. [18/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

v. Fenyvessy, *Natürliches und künstliches Komplement verhalten sich in bezug auf „Regeneration" identisch.* In Erwiderung auf die Ausführungen von M. GRAMENIZKY (Biochem. Ztschr. **38**. 501; **43**. 481; C. **1912**. I. 925; II. 1377) und unter Bezugnahme auf dessen Unterss. (Biochem. Ztschr. **40**. 353; C. **1912** II. 619) über die bei natürlichen Seris beobachtete und als Regeneration bezeichnete Erscheinung an Seifen-Eiweißgemischen teilt Vf. mit, daß er eine spontane Erhöhung der Wirksamkeit dieser Gemische nie beobachten konnte. Hingegen ist die spontane Abschwächung derselben allgemein bekannt. Durch neue Verss. hat Vf. sich überzeugt, daß der GRAMENITZKYsche Einwand für die vom Vf. angewandten Gemische keine Geltung hat, da die hämolytische Wrkg. derselben während der 24-stdg. Beobachtung eine nennenswerte Änderung nicht erfuhr, keinesfalls in der von GRAMENITZKY angegebenen Richtung. (Biochem. Ztschr. **46**. 393—94. 14/11. [12/9.] 1912. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. Smorodinzew, *Über die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Leber.* Die Unterss., auf deren ausführliche Beschreibung im Original hingewiesen sei, wurden

nach dem Verf. von W. GULEWITSCH (THIERFELDER, HOPPE-SEYLERS Handbuch d. physiol. u. pathol.-chem. Analyse **1909**. 758) vorgenommen. Außer den 14 stickstoffhaltigen Substanzen, die bis dahin aus dem wss. Leberextrakt erhalten sind: Leucin, Taurin, Cystin, Rhodanwasserstoff, Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Gerontin, Kreatinin, Harnstoff, Dipentosamin, Diacetyldipentosamin, Jecorin und Lecithin, wurden folgende Verbb. aus dem wss. Extrakt erhalten: *Cholin*, durch Ausfällung mit alkoh. Sublimatlsg. in einer Menge von 0,072%, *Adenin* (0,0004%), *Methylguanidin* (0,0002%) und *Guanin*. Die charakteristischen Bestandteile des Muskelgewebes, Carnosin und Carnitin, und ebenso methylierte Purine konnten im wss. Leberextrakt nicht aufgefunden werden. Ob das gesamte Cholin durch Spaltung von Lecithin entstanden, oder ob es zum Teil als solches in der Leber vorhanden ist, wurde nicht festgestellt. — Phosphorwolframsaures Cholin löst sich bei Ggw. von Acetaten in W. bis zu 12%; Cholin wird unter Umständen von dem KRAUTschen Reagens nicht völlig ausgefällt; die Sublimatverb. des unreinen Cholins ist l. in A. — 0,25%ig. Lsgg. von Harnstoff geben mit $HgSO_4$-Lsg. noch merklichen Nd., 0,20%ig. Lsgg. nicht mehr. (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 218—31. 10/8. [8/7.] 1912. Moskau. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Waldemar Th. Sack, *Über den Einfluß von Corpus luteum und Hypophyse (Lobus anterior) auf den Stoffwechsel.* Die an weißen Ratten ausgeführten Verss. — subcutane Injektion von Corpus luteum und Hypophysenextrakt, 3-mal wöchentlich der Extrakt von 0,5 g Trockensubstanz — ergaben für den *Hypophysenextrakt* keinen Einfluß auf den N- u. P-Stoffwechsel. Der *Corpus luteum-Extrakt* hat eine spezifische Wrkg. auf den weiblichen Organismus (Vergrößerung des N-Ansatzes), während ein Einfluß auf den männlichen Organismus nicht nachgewiesen werden konnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70**. 293—301. 11/11. 1912. Edinburgh. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Parnas, *Über Bildung von Glykogen aus Glycerinaldehyd in der Leber.* Die von EMBDEN, BALDES, SCHMITZ (Biochem. Ztschr. **45**. 108; C. **1912**. II. 1834) in Verss. an künstlich durchbluteter Hundeleber nachgewiesene Beziehung des Glycerinaldehyds zu Glucose ist vom Vf. in Verss. am GRUBEschen Herz-Leberpräparat der Schildkröte durch den Nachweis einer *B. von Glykogen unter dem Einfluß von Glycerinaldehyd* festgestellt worden. Die Glykogenbildung aus Glycerinaldehyd erfolgt unter Verbrauch von O. In einer H-Atmosphäre hört das, mit 0,25% Glycerinaldehyd enthaltenden RINGERscher Lsg. durchspülte Schildkrötenherz, auf, zu schlagen, das mit Glucoselsg. durchspülte schlägt normal weiter. (Zentralblatt f. Physiologie **26**. 671—72. 2/11. [9/10.] 1912. Straßburg. Physiol. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Otto Barth, *Ein Beitrag zur Wirkung der Opiumalkaloide unter besonderer Berücksichtigung des Pantopons.* Die Wirksamkeit von *Narkotin*, *Morphin* und *Pantopon* wurde in Verss. an Rana temporaria durch Feststellung der narkotisierenden und letalen Dosen der Chlorhydrate miteinander verglichen. Bei Verwendung von meconsaurem Morphin ergab sich eine Verstärkung der Wrkg. um 25%, beruhend auf der *Wrkg. von Meconsäure*, für die sowohl am Kalt-, wie am Warmblüter eine ausgesprochene Narkose- und Muskelwrkg. nachgewiesen werden konnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70**. 258—92. 11/11. 1912. Tübingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Lindet und **L. Ammann**, *Einfluß des Druckes auf die alkoholische Gärung.* Bei ihren Verss., Malzsud durch Bierhefe unter einem während des Prozesses allmählich steigenden Druck zu vergären, beobachteten die Vff. folgendes. Ein Druck von 3 Atm. stört diese Sprossung der Hefe nicht. Die Gärung verläuft in derselben Weise, ganz gleich, wie hoch der Druck ist, unter dem die Hefe steht, wenigstens bis zu 2,80 m Hg. Die Verzögerung der alkoh. Gärung u. die weniger rasche Vermehrung des Hefegewichtes ist auf die Verringerung der Lüftung zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 953—56. 20/11. 1912.) DÜSTERBEHN.

Maurice Durandard, *Gemeinsamer Einfluß der Temperatur und des Milieus auf die Entwicklung des Mucor Rouxii.* Vf. kultivierte Mucor Rouxii auf Reiswasser, Bierwürze und Gemischen aus je 9 Tln. dieser Fll. mit je 1 Tl. Serum bei 35°, bezw. 14—18°. Es ergab sich, daß eine erhöhte Temp. das Breitenwachstum der Mycelienfäden begünstigt, u. zwar je nach dem Milieu entweder vom Anfang bis zum Ende der Entw. oder nur bis zu einem gewissen Grade derselben. Im ersteren Falle erhöht die Temp. in der Tat die Entw., im letzteren beschleunigt sie dieselbe nur. Die Sporen, welche infolge des ungünstigen Milieus nicht keimen können, zeigen unter dem Einfluß der erhöhten Temp. eine beträchtliche Vergrößerung ihres Volumens. Diese Volumvergrößerung ist ebenfalls eine Funktion des Milieus. Ungünstig wirken die serumhaltigen Nährlsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1026—29. [18/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Alexander Kossowicz und **Leopold von Gröller**, *Rhodanverbindungen (Schwefelcyanverbindungen) als Kohlenstoff-Stickstoff- und Schwefelquelle für Schimmelpilze, Sproßpilze (Hefen) und Bakterien.* 1. Mitteilung. *Verhalten der Schimmelpilze zu Rhodanverbindungen. I.* Zu den Verss. wurden die nachfolgenden Schimmelpilze in Reinzucht verwendet: Botrytis Bassiana, Penicillium glaucum und brevicaule, Mucor γ-Boidin, Cladosporium herbarum, Phytophthora infestans, Aspergillus glaucus und niger, Isaria farinosa und Fusisporium. Diese zehn Pilze können Rhodanverbb. als Stickstoffquelle verwerten. Hierbei erfolgt eine Schwefelwasserstoffentw. durch Mucor Boidin und nur ausnahmsweise durch A. niger und A. glaucus. Sämtliche zehn Pilze vermögen Rhodanverbb. als Schwefelquelle auszunützen; Schwefel wird dabei nicht abgeschieden; Mucor Boidin entwickelt H_2S. Die zehn Pilze sind nicht imstande, Rhodanverbb. als alleinige Kohlenstoffquelle und als alleinige gemeinsame Kohlenstoff- und Stickstoffquelle zu verwerten. — Rhodanverbb. üben eine deutliche Entwicklungshemmung aus; eine Abtötung tritt aber auch in 1—10% Rhodanatnährlsgg. innerhalb einer Versuchsdauer von vier Wochen nicht ein; auch bei 10% Kaliumrhodanid hört die Entw. der Pilze nicht auf. — In mannithaltigen Nährlsgg. ist die Entw. der Pilze eine viel schwächere und langsamere als in dextrosehaltigen Nährlsgg. (Ztschr. f. Gärungsphysiol., allgemeine, landwirtsch. u. techn. Mykologie **2**. 59—65. Wien.) BLOCH.

Alexander Kossowicz und **Walter Loew**, *Vorläufige Mitteilung über das Verhalten von Hefen und Schimmelpilzen zu Natriumthiosulfat.* Die untersuchten Hefen (Saccharomyces ellipsoideus I H, cerevisiae I H, apiculatus, Weinhefe Johannisberg II, Hefe Rasse XII u. Schizosaccharomyces mellani) vermögen Thiosulfat unter Schwefelwasserstoffbildung als Schwefelquelle zu benutzen. Schimmelpilze assimilieren ebenfalls Thiosulfat, verhalten sich aber sonst zu Thiosulfat

recht verschieden. Botrytis Bassiana, Cladosporium herbarum, Penicillium brevicaule, Aspergillus glaucus, Isaria farinosa und Fusisporium assimilieren Natriumthiosulfat direkt ohne B. von H_2S, H_2SO_4 und ohne Schwefelablagerung; eine merkliche Oxydation von Thiosulfat zu Polythionat tritt nicht ein. Mucor γ-Boidin entwickelt in thiosulfathaltigen Nährlsgg. H_2S. Penicillium glaucum und Aspergillus niger bilden je nach den Versuchsbedingungen Polythionate oder Schwefelsäure und scheiden dann zugleich Schwefel in einzelnen Pilzfäden ab. In Nährlsgg. mit 10% Thiosulfat zeigten alle Schimmelpilze gute Entw.; auch in Nährlsgg. mit 40% Natriumthiosulfat kamen alle untersuchten Schimmelpilze außer Mucor Boidin und A. niger zu einer guten Entw. und Fruktifikation. (Ztschr. f. Gärungsphysiol., allgem., landwirtsch. u. techn. Mykologie 2. 78. Wien.) BLOCH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Siegfeld, *Die Chemie der Milch und der Molkereiprodukte im Jahre 1911.* Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der physiologischen und hygienischen Unterss., sowie der Zus. und Prüfungsmethoden von Milch und Molkereiprodd. (Chem.-Ztg. **36**. 1369—70. 21/11. 1378—79. 23/11. und 1394—95. 28/11. 1912.) JUNG.

Gottlieb Salus, *Untersuchungen zur Hygiene der Kuhmilch.* (*I.*) Abgesehen von der Bekämpfung der Verfälschungen betrachtet die Milchhygiene es als ihre wichtigste Aufgabe, die Verbreitung von Infektionskrankheiten durch Milch zu verhüten. Es ist daher weiter nötig, der Rohmilch und ihrer Gewinnung volle Aufmerksamkeit zu schenken. Außer um pathogene Keime, wie Tuberkelbacillen, Typhuskeime u. dgl., handelt es sich noch um solche, von denen man nicht mit Sicherheit behaupten kann, daß sie für den Menschen gleichgültig sind; auch diese müssen von der Milch ferngehalten werden. Daher sind, die Mastitis der Kühe, die Eiterbeimengung, der Milchschmutz und der hohe Keimgehalt wesentliche Momente für die Beurteilung der Milch. Ein Nahrungsmittel, das Eiterzellen enthält, ist zweifellos als unappetitlich anzusehen. Vf. behauptet, daß es möglich wäre, bei Reinhaltung der Tiere und besonders der Euter eine bedeutend keimärmere Milch zu gewinnen, deren Keimgehalt offenbar durch die Strichflora hauptsächlich von voller Sterilität entfernt war, wenn man die Milch jeder einzelnen Kuh sofort in eigene, sterilisierte Gefäße aufnehmen könnte. Diese Milch wäre auch bei Kühlhaltung länger frisch und keimarm aufzubewahren. (Arch. f. Hyg. **75**. 353—70. Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) PROSKAUER.

O. Laxa, *Überhitztes Butterfett.* Verschiedene Klagen über Butter, die beim Abschmelzen (Entwässern) ein schlechtes Schmalz von weißer Farbe und talgigem Geschmacke gegeben habe, führten zu einigen Verss., aus denen hervorgeht, daß Butter beim Ausschmelzen nicht bedeutend über 100° erwärmt werden darf, da Geschmack und Geruch der ausgelassenen Butter sich bei 150° bereits ungünstig zu verändern beginnen (Aldehydbildung), und die Färbung sich bei etwa 200° verliert. Da man beim Backen in der Pfanne das Butterfett gewöhnlich so hoch erhitzt, daß es zu rauchen beginnt (180—190° und mehr), so ist hierin der Grund für Butterschmalze von weißer Farbe und talgigem bis brenzlichem Geschmack u. Geruch zu suchen. Weil bei diesen Veränderungen die Jodzahl u. die Refraktion des Butterfettes, die beide vom Ölsäuregehalte abhängen, abnehmen, so ist zu vermuten, daß der Butterfarbstoff in enger Beziehung zu dem Olein des Butterfettes

steht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41**. 673—75. 15/11. 1912. Prag. Lactolog. Inst. d. k. k. böhm. techn. Hochschule.) RÜHLE.

Herz, *Die Käsefrage.* Eingehende Erörterung der einschlägigen Verhältnisse bzgl. Herst., Handel und Unters. unter besonderer Berücksichtigung der Würzburger Beschlüsse des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker (vgl. MAI und RHEINBERGER, sowie WEIGMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrungs.- u. Genußmittel **24**. 125 u. 131; C. **1912**. II. 962 u. 946). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41**. 677—90. 15/11. 1912. München.) RÜHLE.

C. von der Heide, Nachtrag zu der Arbeit: *„Der Einfluß des Schönens auf die chemische Zusammensetzung der Weine.“* Vf. hält in Erwiderung der Erklärung WINDISCHS und ROETTGENS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 466; C. **1912**. II. 1784) seine früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 253; C. **1912**. II. 1228) veröffentlichte Kritik in allen Punkten aufrecht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 624—27. 15/11. [20/10.] 1912. Geisenheim a. Rh. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Bruno Bardach und **Siegmund Silberstein**, *Zur Glycerinbestimmung in Zibebensüßweinen.* Es hat sich herausgestellt, daß bei *Süßweinen*, die durch Aufguß von Wein auf Rosinen hergestellt sind, die *Glycerinbest.* zu ganz irreführenden Schlüssen führen kann. Um zu entscheiden, ob der Überschuß an Glycerin aus den Rosinen stammt, wurden wss. Auszüge aus Rosinen auf Glycerin und gleichzeitig auf A. untersucht, um sicher zu sein, daß eine alkoh. Gärung in den wss. Auszügen noch nicht stattgefunden hatte. A. wurde nicht nachgewiesen. Das isolierte Prod. verhielt sich dem Aussehen u. Geruch nach wie das bei der Weinanalyse abgeschiedene Glycerin. Die nähere Unters. ergab jedoch, daß Glycerin nicht oder nur in Spuren vorhanden war, u. daß es sich um organische N-haltige und anorganische Substanzen handelte. Diese bei der Analyse Glycerin vortäuschende Substanz wird auch durch Wein ausgezogen. Aus den Unterss. geht hervor, daß eine Beanstandung von Zibebensüßweinen auf Grund eines zu hohen Glyceringehaltes im Verhältnis zum A. erfolgen könnte, u. daß daher die Glycerinbest. bei solchen Weinen gar nicht oder nur mit größter Vorsicht zur Beurteilung heranzuziehen ist. (Chem.-Ztg. **36**. 1401—2. 30/11. 1912. Wien.) JUNG.

F. Härtel und **J. Sölling**, *Fruchtpasten, Marmeladen- und Geleefrüchte.* Vff. haben derartige Erzeugnisse wie bisher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20**. 708; C. **1911**. I. 342) so auch weiterhin verfolgt und konnten feststellen, daß Agar enthaltende Erzeugnisse dieser Art in immer größerem Umfange angetroffen werden. Die Heidelberger Beschlüsse der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker (jetzt: Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker) vom 21. u. 22/5. 1909 können bei der Beurteilung von Fruchtpasten sinngemäß Anwendung finden, da sie nach der Definition von HERMANN weiter nichts als eingedickte Marmelade sind. Da die Marmeladen- und Geleefrüchte ihrer ganzen Beschaffenheit nach als Fruchtpasten aufzufassen sind, kommen die genannten Beschlüsse auch für sie in Betracht. Sogenannte „Russische Pasten“ sind wie Fruchtpasten zu beurteilen. Die Untersuchungsergebnisse von 28 Fruchtpasten werden mitgeteilt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 605—12. 15/11. [21/9.] 1912. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Richard Gonder, *Experimentelle Studien mit Trypanosomen und Spironemen (Spirochäten).* Dem Auge kann die Verminderung der Aviditäit im Sinne PAUL EHRLICHs sichtbar gemacht werden. Normale Trypanosomen färben sich mit gewissen *orthochinoiden Substanzen* (*Triaminophenazoxoniumchlorid, Triaminophenazselenoniumchlorid*) vital, arsenfeste dagegen erst nach dem Tode. Derartige orthochinoide Substanzen bringen den Blepharoplasten mancher Trypanosomen zum Verschwinden; die Verb. greift direkt im Blepharoplasten, der bei Trypanos. Levisi eine Wanderung nach dem Hauptkern versucht, an. Eine Autooxydation im Sinne LAVERANs u. ROUDSKYs scheint nicht stattzufinden. *Trypoflavin, Arsenophenylglycin und Salvarsan* erhalten ihre Fixation bereits in vitro im Trypanosomenkörper; in vitro mit diesen Stoffen behandelte Trypanosomen können Mäuse nicht mehr infizieren. Das Serum der mit Salvarsan intravenös injizierten Tiere ist kurze Zeit nach der Injektion auch noch in vitro auf Spiroch. recurrentis u. gallinarum wirksam und von therapeutischem Einfluß. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **15.** 257—92. 2/11. [22/11.] 1912. Frankfurt a. M. GEORG-SPEYER-Haus.) PROSKAUER.

A. Desmoulière, *Das Antigen bei der Wassermannschen Reaktion.* Auf Grund früherer Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 592; C. **1912.** II. 1746) wird zur Darst. eines sehr empfindlichen, gleichmäßigen und zuverlässigen Antigens für die WASSERMANNsche Rk. heredosyphilitische Leber mit Ä. erschöpft, getrocknet, 1 g des trockenen Pulvers mit 20 ccm absol. A. extrahiert und je 10 ccm des Filtrats mit 0,1 g *Cholesterin* versetzt. In derselben Weise läßt sich auch aus der Schweineleber ein Antigen gewinnen. Dieses ist weniger empfindlich als das aus der heredosyphilitischen, jedoch ebenso zuverlässig als das aus der heredosyphilitischen Leber nach der alten Methode hergestellte Antigen. Über technische Details bei der Verwendung des Antigens bei der Ausführung der WASSERMANNschen Rk. vgl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 927—29. [4/11.* 1912.].) GUGGENHEIM.

Max Salzmann, *Aufhebung der narkotischen Wirkung der Stoffe der Alkoholgruppe bei gleichzeitiger Aufnahme von Fett auf Grund ihres Teilungskoeffizienten zwischen Fett und Wasser.* Im Anschluß an eine orientierende Unters. über ein neues Antidiabeticum, Barzarin, dem alkoh. Extrakt einer brasilianischen Baumrinde, wurde beobachtet, daß an Katzen der Effekt oral verabreichter narkotischer Alkoholdosen (2 g pro kg) durch Zusatz von Fett (Rahm, Butter) bedeutend abgeschwächt und sogar aufgehoben werden kann. In gleicher Weise trat dies Verhalten bei Eingabe von *Amylenhydrat* (0,4 g pro kg) und *Paraldehyd* (0,5 g pro kg) zutage. Die annullierende Wrkg. der Fettzulage auf diese stark narkotischen Gaben beruht, namentlich beim Amylenhydrat und Paraldehyd, auf den Einfluß des Teilungskoeffizienten zwischen Fett und W. auf den Resorptionsvorgang dieser Narkotica. Die Beeinflussung der Alkoholwrkg. läßt sich nur zum Teil durch den Unterschied der Teilungskoeffizienten erklären. Der Umstand, daß bei gleichzeitiger Aufnahme von Fett die Alkoholnarkose abgeschwächt wird, gibt die Möglichkeit, den hohen Caloriengehalt des Alkohols bei Ernährungskuren zu verwerten, ohne daß schädliche Nebenwrkgg. auftreten. Es wird für möglich erachtet, daß die Hebung der Ernährung bei Verordnung alkoholhaltigen Keffrs oder Kumys zum Teil auf diese Tatsachen zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70.** 233—54. 11/11. 1912. Tübingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

H. Walbaum und **M. Salzmann**, *Weitere Untersuchungen über Barzarin.* Die chemische u. pharmakologische Unters. des in der vorstehenden Arbeit erwähnten *Barzarins* gab keine Erklärung für die in der Diabetestherapie damit erzielten Erfolge. Der Extrakt besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,885, 70% A., 5,97% Trockenrückstand, 4% Gerbsäure, 0,06% Asche, Chlorophyll. 90% des Rückstandes sind in W. leicht, 6% schwerer l., 4% (vorwiegend Chlorophyll) sind unl. Mit Ä., Chlf., Essigäther und PAe. ließen sich weder in saurer, noch in alkal. Lsg. Alkaloide nachweisen. Geringe Mengen einer im sauren Ätherauszug und in der mit Lösungsmitteln erschöpften wss. Lsg. enthaltenen froschlähmenden Substanz bestehen wahrscheinlich aus Spaltprodd. der Gerbsäure. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **70**. 255—57. 11/11. 1912. Tübingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Maurice de Keghel, *Über die medizinisch wichtigen Peroxyde.* Es wird die Anwendung des *Zinkperoxyds*, *des Magnesiumperoxyds*, sowie des *Calciumperoxyds* als Quelle für nascierenden oder ozonisierten Sauerstoff in der Medizin, der Pharmakologie, zur Wassersterilisation, zur Herst. von Toilettecreme, Entfärbungspulver, dann auch zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten usw. geschildert. (Revue générale de Chimie pure et appl. **15**. 353—64. 3/11. 1912.) BLOCH.

Pharmazeutische Chemie.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln.* (Forts. von Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **21**. 748; C. **1911**. II. 781.) Angabe der Zus. von 90 solcher Mittel, mit Ausnahme zahlreicher Menstruationsmittel, die lediglich aus Destillaten oder aus Kamillenpulver bestanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 614 bis 622. 15/11. [29/9.] 1912. Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst. für die im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜHLE.

G. Hell und Co., *Pinosol.* Pinosol wird durch Rektifikation des Holzteeres unter stark vermindertem Druck nach geeigneter Vorbehandlung des Rohprod. gewonnen. Das Pinosol enthält sämtliche wirksamen Bestandteile des Holzteers. Honiggelbe bis -braune, klare Fl. von der Konsistenz des Schleuderhonigs, von mildem, empyreumatischem Geruch und einem anfangs etwas fettigem, mildem, aromatisch-brenzlichem, hernach schwach bitterem Geschmack, unl. in W., etwas schwerer als dieses, läßt sich mit schwach alkal. reagierenden, wss. Fll. leicht emulgieren, l. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., CS_2, A., fetten und äth. Ölen, mischbar mit tierischen und pflanzlichen Fetten, Vaseline, Lanolin und Wachs. SZ. 50—53, EZ. 5—7. Wss. Suspensionen u. alkoh. Lsgg. des Pinosols reagieren gegenüber Lackmus neutral. Pinosol ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für J und S; von letzterem löst es bei schwachem Erwärmen bis zu 10%. Pinosol läßt sich von der Haut und aus der Wäsche leicht durch etwas Sodalsg. wieder entfernen. (Pharm. Post **45**. 985—86. 20/11. 1912. Fabriklab.) DÜSTERBEHN.

Karl Enz, *Über eine eigenartige Verunreinigung verdünnter Essigsäure.* Die verd. Essigsäure enthielt etwa 4,13% *Liquor Aluminii acetici.* (Apoth.-Ztg. **27**. 942. 30/11. 1912.) GRIMME.

T. E. Wallis, *Calciumtartrat und -oxalat in Sennesblättern.* In Verfolg der Arbeit PLENDERLEITHS (Pharmaceutical Journ. [4] **33**. 884; C. **1912**. I. 600) über das Vorkommen von Calciumtartrat im Bodensatz längere Zeit aufbewahrter Sennes-

aufgüsse berichtet Vf. über seine Verss. Auf Grund seiner Arbeiten folgert er nachstehendes: Das beste mikrochemische Unterscheidungsmittel von Calciumtartrat und -oxalat bildet die Löslichkeit des ersteren in NaOH. Sennesblätter enthalten keine Krystalle von Tartrat, sondern nur Oxalat. Läßt man Sennesblätterinfuß 5 Tage stehen, so scheiden sich Krystalle von Tartrat aus, welche erst nachträglich entstanden sein können. Ihre B. ist nicht an den Luftsauerstoff gebunden, da sie auch unter absolutem Luftausschluß stattfindet. (Pharmaceutical Journ. [4] **35**. 644—47. 28/11. 1912. London.) GRIMME.

Constantin Kollo, *Über die Darstellung von Bismutum tribromphenylicum.* Vf. macht zunächst auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die einer Herst. des Präparates im Kleinen entgegenstehen, gibt aber dann doch eine Vorschrift, die sich im wesentlichen mit seiner ersten Arbeit deckt (vgl. Pharm. Post **43**. 245; C. **1910**. I. 1984). Neu ist nur das nach dem Auswaschen mit h. W. folgende Auskochen mit Alkohol. (Pharm. Post **45**. 1013—14. 30/11. 1912. Bukarest. Lab. der Drogueria Românească A. G.) GRIMME.

W. Mitlacher und **O. Hoyer**, *Experimentelle Studien über Opium und seine Gewinnung.* Vff. berichten über die Erfolge der Opiumkultur in der Versuchsanlage für die Kultur von Arzneipflanzen in Korneuburg während der Jahre 1911 und 1912 mit besonderer Berücksichtigung des Chemismus des Milchsaftes u. seine Beeinflussung durch äußere Faktoren. Angebaut wurde blau- und weißsamiger Handelsmohn und Smyrnamohn. Den ausquellenden Milchsaft ließ man teils an der Kapsel eintrocknen (Opium), teils wurde er 1 Stde. nach dem Schneiden mit kleinen Wattebäuschchen aufgesaugt (Watteopium). Die Kultur erfolgte in zwei Reihen auf gedüngtem und ungedüngtem Boden. Es ergab sich, daß durch die Düngung der Morphingehalt des Opiums wohl nicht unerheblich gehoben wurde, jedoch steht der Preis der Düngung in keinem rentablen Verhältnis zur Alkaloidsteigerung. Weiter konnte konstatiert werden, daß hoher Niederschlag den Alkaloidgehalt des Opiums sehr ungünstig beeinflußt. Zwecks Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Post **45**. 993—96. 23/11. 1005—7. 27/11. 1912. Wien. Pharmakognost. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Beck, *Über Kappenquarze.* Vf. erhielt in Geyer schöne Kappenquarze, deren dunkle Zwischenzonen aus Greisen bestehen, während die lichten Quarzkappen grobkörnig-krystalline Aggregate von sehr verschieden orientierten und höchst unregelmäßig gestalteten Quarzkörnern darstellen. Zur Genesis derselben wird bemerkt, daß der Quarz jedenfalls zunächst bei höherer Temp. als β-Quarz entstanden ist. Der Raum, den die Quarzkappen bei über 570° innehatten, war durch verschieden orientierte Granitquarze unterbrochen, die beim Übergang des β- in den α-Quarz einen richtenden Einfluß ausübten und sich so mit gleichorientierten Anwachszonen umgaben. So wurde aus dem ehemals einheitlichen Gebilde ein Aggregat, das in seiner Gesamtkontur die erlittenen Schicksale erkennen läßt. Die Greisenbildung muß demnach bei mindestens 570° auf pneumatolytischem Wege stattgefunden haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1912**. 693—98. 15/11. 1912. Freiberg.) ETZOLD.

Fr. Tucan, *Terra rossa, deren Natur und Entstehung.* Vf. gelangt zu dem Schlusse, daß die Terra rossa wirklich ein unl. Rückstand der Kalksteine u. Dolo-

mite ist. Ihre Hauptmasse besteht aus einem gewöhnlich durch fremde Beimengungen ($SiO_2 \cdot 2H_2O$, $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot MnO \cdot H_2O$) verunreinigten Aluminiummonohydroxydgel, *Sporogelit* genannt ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), welches nach seiner Zus. dem Krystalloid Diaspor analog ist. Die Terra rossa steht bezüglich ihrer Entstehung in keinerlei Zusammenhang oder Analogie mit den Bimssteinstücken oder dem Meteorstaub, die an der B. des roten Tones der Tiefsee teilnehmen sollen. Vielmehr ist der Sporogelit, wie auch andere Akzessoria, ein authigenes Mineral in Kalken und Dolomiten, und seine Entstehung steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Zers. des Eiweißes, gleichwie die Entstehung des marinen kohlensauren Kalkes. Die beim Zerfall des Eiweißes sich bildenden Natrium- u. Ammoniumcarbonate schlagen aus den immer im Meereswasser vorhandenen Aluminiumsalzen Aluminiumhydroxydgel nieder. Auf diese Weise entsteht der Sporogelit gleichzeitig mit dem Kalkstein, und das ist die Ursache, warum derselbe in allen Kalken und Dolomiten des kroatischen Karstes, in jenen des Carbon, der Trias, des Jura, der Kreide, wie in denen des Tertiärs gleichmäßig zerstreut ist. Zwischen Terra rossa und *Bauxit* besteht keinerlei Unterschied. Beide sind in allen ihren chemischen, physikalischen und mineralogischen Eigentümlichkeiten vollkommen identisch. — Vf. hebt hervor, daß nach seinen Unterss. Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak quantitativ nicht vollkommen ausfällbar ist. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **34**. 401—30. 5/11. 1912. Agram.) ETZOLD.

Georg Hövermann, *Über pleochroitische Höfe in Biotit, Hornblende und Cordierit und ihre Beziehungen zu den α-Strahlen radioaktiver Elemente.* Vf. gibt Beobachtungstabellen und Ergebnisse folgender Unterss.: Die Reichweite des ThC in Quarz stimmt mit der nach der Formel von JOLY berechneten überein. — Die Dimensionen der pleochroitischen Höfe im Biotit wurden in Beziehung zu den Reichweiten der α-Strahlen der radioaktiven Elemente gebracht, die Änderung der Doppelbrechung in den Höfen des Biotits gemessen, und der Vers. gemacht, auch aus den im Hofe auftretenden Abstufungen der Interferenzfarben auf die Ggw. verschiedener Zerfallsprodd. zu schließen. — Die Änderung der Hauptbrechungsindices einer Hornblendeplatte parallel (010) durch Po-Strahlung u. die Verstärkung von $\gamma - \alpha$ an einer solchen Platte durch Ra-Strahlung wurde gemessen. An der letzteren Platte wurde eine Verminderung der Auslöschungsschiefe $\dot{c} : c$ durch Ra-Strahlung festgestellt. — Für die Dimensionen der pleochroitischen Höfe in Hornblende ergaben sich gleichfalls Beziehungen zu den Reichweiten der α-Strahlen radioaktiver Elemente. Die Veränderung der Doppelbrechung in den Höfen der Hornblende wurde gemessen und zugleich untersucht, für welche Schnitte eine Veränderung derselben möglich ist. Der Verlauf der Auslöschungsrichtung vor und nach der Bestrahlung für Flächen aus der Zone der $\dot{c}$-Achse wurde für Hornblende aus den experimentell gefundenen Daten berechnet u. die in den Höfen beobachtete Änderung der Auslöschungsrichtung an geeigneten Präparaten gemessen. — Die Änderung der Absorption des Cordierits durch Po-Strahlung wurde untersucht und die der Hauptbrechungsindices gemessen. — Zwischen der in den pleochroitischen Höfen des Cordierits und der durch Po-Strahlung künstlich geänderten Absorption wurden Übereinstimmungen beobachtet. Die Dimensionen der Höfe im Cordierit wurden gemessen und mit den Reichweiten der α-Strahlen radioaktiver Elemente in Einklang zu bringen versucht. Die Änderung der Doppelbrechung in den Höfen wurde gemessen und eine Verminderung derselben und Zunahme ihrer Dispersion festgestellt. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **34**. 321—400. 5/11. 1912. Göttingen.) ETZOLD.

R. Nasini und **C. Porlezza**, *Untersuchungen über die Radioaktivität der Quellwässer des Monte Amiata und Versuche über die atmosphärische Dispersion jener*

Gegend. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21.** I. 316; C. **1912.** I. 1587.) Vff. berichten über die Fortsetzung ihrer Unterss. Aus den beigegebenen Tabellen werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die in der ersten Mitteilung gemeldete starke Redioaktivität der Wasser des Monte Amiata konnte bei wiederholten Messungen bestätigt werden. — 2. Mit Ausnahme eines Wassers, dessen Radioaktivität sehr zu schwanken scheint, haben alle anderen Wässer eine sehr beständige Radioaktivität. — 3. Die atmosphärische Dispersion ist ebenfalls sehr gleichmäßig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21.** II. 475 bis 478. 27/10. [12/10.] 1912.) GRIMME.

Herbert S. Shrewsbury, *Giftige Gase auf Ölfeldern.* Das Gas entstammte höchstwahrscheinlich einem Ölbohrloche, das sich dicht am Asphaltsee von La Brea auf Trinidad befand, und hatte den Tod eines Arbeiters herbeigeführt, der sich in einer um die Mündung dieses Bohrloches ausgeworfenen Grube aufgehalten hatte. Eine an der Mündung des Bohrloches entnommene Gasprobe hatte die Zus. I., bezw. unter der Annahme, daß der Gehalt an O u. ein Teil des Gehaltes an N auf Beimischung von Luft (43,4 %) beruht, die Zus. II.:

	I.	II.		I.	II.
H_2S	0,1	0,2	CO_2	11,9	20,9
Ungesättigte KW-stoffe	2,5	4,4	H	18,8	31,4
Gesättigte „	4,4	7,8	N	52,5	33,4
CO	1,1	1,9	O	8,7	—

Das aus dem Asphaltsee entweichende Gas hatte den gleichen Geruch wie die untersuchte Probe. (The Analyst **37.** 486—87. November 1912. Trinidad. B. W. I. Government Laboratory.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

James Walker und **Sydney A. Kay**, *Die Acidität und Alkalität natürlicher Wässer.* Vff. besprechen die theoretischen Grundlagen und die praktische Anwendung des Verf. der Best. der Acidität und Alkalität von W. durch den Vergleich, mittels eines Indicators, mit Lsgg. bekannter Acidität und Alkalität (vgl. SÖRENSEN, Cr. des travaux du Lab. de Carlsberg **8.** 396; C. **1910.** I. 1624 und NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 815; C. **1910.** II. 683). (Journ. Soc. Chem. Ind. **31.** 1013—16. 15/11. [20/2.*] 1912. Edinburgh. Univ.) RÜHLE.

E. Boßhard und **C. Horst**, *Untersuchung über die Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach der Methode von Dickert.* Bei der Behandlung des Leuchtgases mit alkal. Perhydrollsg. nach DICKERT (Journ. f. Gasbeleuchtung **54.** 182; C. **1911.** I. 1154) ist die Absorption der Schwefelverbb. zwar eine vollständige, die Oxydation aber nicht, was man deutlich an der Schwefelausscheidung beim Ansäuern der Fl. erkennen kann. Die Schwefelverbb. werden bis zu Schwefel oxydiert, aber der ausgeschiedene Schwefel nicht weiter zu Schwefelsäure. Man erhält also einen Nd. von Bariumsulfat u. Schwefel. Auch Verss., die Absorptionsflüssigkeit einige Zeit zu kochen und dann erst anzusäuern, ergaben eine unvollständige Oxydation. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff werden nicht quantitativ in Schwefelsäure übergeführt. — Die Methode von DICKERT ist also zur quantitativen Schwefelbest. im Leuchtgas ungeeignet. (Journ. f. Gasbeleuchtung **55.** 1093—94. 9/11. 1912. Techn.-chem. Lab. Eidgenöss. Technische Hochschule Zürich.) BLOCH.

G. Denigès und **L. Chelle**, *Neues Reagens auf freies und gebundenes Chlor und Brom.* (Vgl. GUARESCHI, Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **47.** Mai u. Juni; C. **1912.** II. 635. 867; DENIGÈS, C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 721; C. **1912.** II. 2144.) Zur Herst. des Reagenses trägt man 10 ccm einer 1‰ig. Fuchsinlsg. in 100 ccm 5%ig. H_2SO_4 ein; nach 1 Stde. ist die Fl. entfärbt u. gebrauchsfertig. — Zum Nachweis von freiem Chlor und Brom mischt man 25 ccm Reagens mit 25 ccm Eg. und 1 ccm H_2SO_4, bringt 5 ccm dieser Fl. in ein Reagensglas, gibt 1 Tropfen bis mehrere ccm der zu prüfenden Lsg. hinzu und schüttelt um. Das Gemisch nimmt bei Ggw. von freiem Chlor eine gelbe, bei Ggw. von freiem Brom eine rotviolette Färbung an. Schüttelt man die Fl. mit 2 ccm Chlf., so geht die erwähnte Färbung in dieses über, wenn mindestens 0,05 mg Cl, bezw. 0,005 mg Br in der Probe enthalten sind. Sind Cl und Br in Gasform vorhanden, so bindet man die Halogene zuerst an etwas Natronlauge. — Liegen die Halogene in Form binärer Metallverbb. vor, so setzt man, nachdem das Jod durch Ferrisalz entfernt worden ist, das Brom durch $K_2CrO_4 + H_2SO_4$ in Freiheit u. fängt es in Natronlauge auf. Nach Entfernung des J u. Br macht man das Cl durch $KMnO_4$ frei und verfährt mit dem freigewordenen Chlor in der gleichen Weise.

Zum Nachweis sehr geringer Mengen von Brom in Ggw. eines großen Überschusses von Chlor, wie dies z. B. im Meerwasser der Fall ist, verfährt man wie folgt. Man versetzt 5 ccm Meerwasser mit 0,2 ccm HCl, D. 1,18, 1 ccm konz. H_2SO_4, 1 ccm Reagens und 0,2 ccm einer 10%ig. K_2CrO_4-Lsg., gibt 1 ccm Chlf. hinzu und schüttelt ½ Min. lang. Das Chlf. färbt sich violett, wenn das W. pro l mindestens 1 mg gebundenes Brom enthält. In der gleichen Weise verfährt man mit den wss. Auszügen von Mineralsalzen, Pflanzenaschen etc. Enthalten diese Fll. gleichzeitig Jod, so entzieht man dieses der Chloroformlsg. durch einen oder mehrere Tropfen verd. Na-Disulfitlsg. — Mit Hilfe von Typlsgg. läßt sich das Brom auf colorimetrischem Wege in der zuletzt beschriebenen Weise leicht quantitativ bestimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 1010—12. [18/11.* 1912.].)

DÜSTERBEHN.

Oskar Baudisch und **Gabriel Klinger**, *Über eine neue gasanalytische Methode zur Bestimmung von Stickoxyd. I.* Die von den Vff. ausgearbeitete *Methode zur Best. des Stickoxyds* neben anderen Gasen beruht auf folgender Überlegung. Leitet man zu Stickoxyd, das sich mit festem KOH in Berührung befindet, Luft, so bildet sich N_2O_3, das von dem KOH sofort in KNO_2 verwandelt u. somit außerordentlich rasch absorbiert wird. Der Prozeß verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$4NO + O_2 = 2N_2O_3 \quad \text{und:} \quad 2N_2O_3 + 4KOH = 4KNO_2 + 2H_2O \quad \text{oder:}$$
$$\underset{4\,\text{Vol.}}{4NO} + \underset{+\,1\,\text{Vol.}}{O_2} + 4KOH = 4KNO_2 + 2H_2O.$$

Es verbrauchen 4 Vol. NO 1 Vol. O_2, wodurch eine Kontraktion von 5 Vol. verursacht wird, d. h. ⅘ der Kontraktion entsprechen dem Volumen von NO und ⅕ dem Volumen von O_2. Stickstoffdioxyd entsteht nicht bei dieser Rk. Die Beststt. werden in einem FULLERschen Gasanalysierapp. (FULLER, Dissert., Zürich 1912) in folgender Weise ausgeführt. In einer Pipette befindet sich festes, ein wenig feuchtes Stangenkali; sowohl die Pipette, wie das darin befindliche KOH werden durch Quecksilber absolut luftleer gemacht. Man leitet nun zunächst ein abgemessenes Volumen (G) des zu untersuchenden Gases in die Pipette, treibt dann die abgemessene Luft (L) in die Pipette, saugt das zurückgebliebene Gas ab und mißt sein Volumen (V). Nach der Gleichung: $G + L - V = K$ erhält man die Kontraktion (K), von der ⅘ dem vorher anwesenden Stickoxyd, ⅕ dem zur Oxydation verwendeten Sauerstoff entsprechen. Der Kohlensäuregehalt der Luft ist in der Weise zu berücksichtigen, daß man die Luft vor dem Abmessen von der CO_2

befreit, indem man sie einige Zeit in der erwähnten Kalipipette stehen läßt, oder daß man die Luftkohlensäure von der Kontraktion abrechnet. $^4/_5$ *K* gibt den Gehalt an NO in ccm. Den Sauerstoffgehalt der Luft braucht man nicht zu kennen. Es ist aber darauf zu achten, daß zum Schluß des Vers. unverbrauchter Sauerstoff vorhanden ist. Die Methode kann auch bei vollkommen gleicher Versuchsanordnung zur *Best. von Sauerstoff* dienen, nur muß dann NO im Überschuß vorhanden sein. Auch hier kann das Stickoxyd Stickstoff oder Stickoxydul enthalten. Die Methode ermöglicht es, den Stickoxydgehalt eines Gases zu bestimmen, ohne die qualitative Zus. der anderen gleichzeitig vorhandenen Gase, z. B. Stickoxydul, Wasserstoff etc., ermitteln zu müssen. Andere Resultate erhält man bei Umkehrung der Versuchsanordnung, d. h. wenn man Stickoxyd in eine mit festem KOH und Sauerstoff oder Luft gefüllte Pipette einströmen läßt. Der Sauerstoff ist jetzt immer im Überschuß vorhanden, so daß das intermediär entstandene N_2O_3 weiter zu NO_2 oxydiert wird. Man erhält tatsächlich ein Gemisch von N_2O_3 und NO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3231—36. 23/11. [6/11.] 1912. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

O. Brunck, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd.* Die Methode beruht auf der *Reduktion* von *Palladiumchlorür* zu metallischem *Palladium* durch *Kohlenoxyd.* Da die hierbei freiwerdende HCl bei Ggw. von Sauerstoff lösend auf das fein verteilte Metall einwirkt, wird zur Vervollständigung der Rk. zur Palladiumlsg. *Natriumacetat* zugesetzt. Es bildet sich dann NaCl und freie Essigsäure, die nicht auf das Metall einwirkt. Das Palladiumchlorür wird in Form von neutraler Natriumpalladiumchlorürlsg. verwendet. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Kohlenoxyd-Luftgemischen geprüft. Von anderen Gasen wirken nur Wasserstoff und ungesättigte KW-stoffe störend, die ebenfalls eine Abscheidung von metallischem Palladium oder Palladiumverbb. hervorrufen. Sonst läßt sich die Methode mit Vorteil anwenden, besonders bei der Unters. von Grubenwettern. Vor der Jodpentoxydmethode hat sie den Vorzug großer Einfachheit der Apparatur und Ausführung und den Vorteil, daß CO_2 nicht entfernt zu werden braucht. Endlich wird noch erwähnt, daß die Rk. auch umgekehrt zur *Best. und Trennung des Palladiums* von anderen Metallen benutzt werden kann. (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 2479—81. 29/11. [24/8.] 1912. Chem. Lab. der Bergakademie, Freiberg i. S.)
JUNG.

Edwin Ackermann und **Charles Valencien**, *Über das Kupfersulfatserum der Milch nach H. Lythgoe.* Zu seiner Darst. werden 40 ccm Milch mit 10 ccm einer $CuSO_4$-Lsg. (72,5 g im l) versetzt und nach einigen Minuten filtriert. Die $CuSO_4$-Lsg. hat bei 20° ein Lichtbrechungsvermögen von 36,0 (Eintauchrefraktometer) (vgl. LYTHGOE, Rep. Food and Drug Insp. Massachussets **1908**. 37; LYTHGOE und NURENBERG, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 38; C. **1909**. I. 692). Vff. konnten dies bestätigen, sind aber im übrigen der Meinung, daß den Vorteil der schellen Darst. des Serums auf kaltem Wege der Nachteil überwiegt, daß durch den Zusatz des Fällungsmittels die Empfindlichkeit des Verf. bedeutend vermindert wird und es somit einen Rückschritt gegenüber dem $CaCl_2$-Verf. bedeutet, ebenso wie das BAIERsche Asaprolverf. (vgl. ACKERMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 586; C. **1909**. I. 220). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 612—14. 15/11. [19/9.] 1912. Genf. Kantonales Lab.) RÜHLE.

Gottlieb Salus, *Versuche über den Ursprung und die Möglichkeit quantitativer Auswertung der Aldehydkatalase der Kuhmilch. II.* Nach den Verss. des Vfs. können von mancher Milch mehrere ccm Formalinmethylenblaulsg. (SCHARDINGERschen Reagens; Fll.) auf einmal oder hintereinander reduziert werden; die Zahl

dieser ccm ist am größten, wenn man die niederste, noch gut wirksame Formalinkonzentration des Reagens von 0,5% statt 2,5% anwendet, zum Teil deshalb, weil dann die störende Konzentration des Formaldehyds erst spät erreicht wird. Mit Hilfe dieses Reagenses kann man einen Schluß auf den quantitativen Enzymgehalt der Milch ziehen. Zur Auswertung des Enzymgehaltes empfiehlt Vf. eine Lsg. von 2,5 ccm konz., alkoh. Methylenblaulsg., 0,5 ccm Formalin zu 100 ccm W. Die Ablesung geschieht bei 50—55° nach 15 und 20 Min.-Kontrollproben: 1. mit der abgekochten Milch und 2. mit formalinfreier Methylenblaulsg. gleicher Farbstoffkonzentration. Die Art der Best. erklärt Vf. an einem Beispiele; es wird festgestellt, mit wieviel ccm 2,5%ig. Formalinmethylenblaulsg. die Reduktion von 10 ccm Milch erschöpft ist. Die Enzymwrkg. nimmt beim Stehen der Milch in der Kälte nur sehr langsam ab.

Das Enzym ist ein Prod. der Zellumwandlung, und es könnte daher die damit eng verknüpfte Milchbildung im Enzymgehalt ihren Ausdruck finden. Vielleicht erhält man durch die quantitative Enzymbest. Anhaltspunkte für die bessere oder geringere Eignung der Kühe zur Milchproduktion, wenn erst alle hierbei zu beachtenden Kautelen festgestellt sind. Ein Schluß auf das Alter einer Milchprobe ist aus dem Enzymgehalt nicht ohne weiteres zu ziehen, da frische Milch negativ, 8 Tage alte positiv reagieren kann; im allgemeinen geht der Fll.-Enzymgehalt bald rasch, bald langsamer zurück. — Für den Nachweis der Verdünnung stehen sicherere Verff. zur Verfügung, doch kann man E. Brand (Münch. med. Wchschr. 54. 821; C. **1907**. II. 85) darin beistimmen, daß der Mangel der Rk. eine Minderwertigkeit der Milch wahrscheinlich macht. Aus dem Eintreten der Rk. darf man schließen, daß die Milch nicht über 75° erwärmt wurde. Bei der *Frauenmilch* ist der negative Ausfall der Rk. ein sehr häufiger im Gegensatze zur Kuhmilch. (Arch f. Hyg. **75**. 371—82. Prag. Hyg. Inst. der Deutsch. Univ.) Proskauer.

F. **Wolter**, *Zusammenstellung der einfachsten Methoden zur Harnuntersuchung nebst Beitrag zur Zuckerbestimmung im Harn.* Vf. bringt die im Apothekenlaboratorium leicht ausführbaren Methoden zur Harnunters. Sind reduzierende Substanzen nachgewiesen worden, so darf nicht sofort auf Zucker geschlossen werden, da auch andere pathologische Bestandteile des Harns, z. B. Milchsäure, reduzieren. In diesem Falle muß der exakte Nachweis mit dem Polarisationsapp. oder durch Vergärung mit Hefe erbracht werden. (Pharmaz. Ztg. **57**. 958. 27/11. 1912. Düsseldorf-Grafenberg.) Grimme.

Alfred Stephan, *Über Sauerstoffbäder.* In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Apoth.-Ztg. **27**. 726; C. **1912**. II. 1316) und als Erwiderung auf die Behauptungen Leitholfs (vgl. Apoth.-Ztg. **27**. 878; C. **1912**. II. 1992) berichtet Vf. über neuere Verss. Der Hauptschwerpunkt der Unters. von Sauerstoffbädern ist auf folgende Punkte zu legen: 1. Vermag der Sauerstoffträger die genügende Menge O (ca. 20 l) zu entwickeln? — 2. Ist die Sauerstoffentw. nicht zu stürmisch, daß die Löslichkeit des O in W. vermindert wird? Zu diesem Zwecke wurde die nötige Menge H_2O_2, W. von 36° u. Hämatogen (Sicco) gemischt u. 1. ohne zu schütteln, 2. unter fortwährendem Schütteln, 3. unter alle 5 Min. wiederholtem, kurzem Schütteln stehen gelassen und der entweichende O quantitativ aufgefangen. Die erhaltenen ccm O wurden von 5—5 Min. abgelesen. Korrespondierende Verss. wurden mit Leitholfs Sauerstoffbad ausgeführt. Die beigegebenen Tabellen beweisen, daß das H_2O_2-Hämatogenverf. dem Leitholfschen Na-Perboratverf. überlegen ist. (Apoth.-Ztg. **27**. 940—41. 30/11. 1912. Wiesbaden. Laboratorium d. Hirschapotheke.) Grimme.

Technische Chemie.

Paul Th. Müller, *Über die Rolle der Protozoen bei der Selbstreinigung stehenden Wassers.* Die Verss. wurden an zwei offenen Schwimmbädern in Graz und an einem im Garten des Hygien. Instituts befindlichen Bassin angestellt, das mit Wasserleitungswasser gefüllt und durch Zusatz von Tonneninhalt infiziert wurde. Der Keimgehalt wurde auf gewöhnlicher Gelatine nach 48 Stdn. und auf HESSE-NIEDNERschem Albumosenagar nach 10 Tagen gezählt. Wie schon von anderen Autoren gefunden wurde, findet in den ersten Versuchstagen ein Anstieg des Keimgehaltes im W. statt, dem dann mehr oder minder rasch ein starker Abfall folgt, worauf wieder eine Keimvermehrung sich zeigt (vgl. KOSLIK, Hygien. Rdsch. 8. 361; C. **98**. II. 445). Die Keimabnahme, die auf Gelatine stattfand, war 3—16-mal so stark wie die entsprechende Abnahme auf Albumosenagar. Im wesentlichen gleich zeigte sich dieselbe Erscheinung bei dem mit Tonneninhalt verunreinigten Bassinwasser. Bei der Keimabnahme wurden nicht alle Bakterienarten des verunreinigten Badewassers oder Bassinwassers gleichmäßig betroffen, sondern es gehen offenbar nur gewisse Arten, nämlich die auf Gelatine wachsenden vorzugsweise zugrunde, während andere — die eigentlichen „Wasserbakterien", d. h. die auf Albumosenagar wachsenden — sich entweder in fast unveränderter Zahl erhalten, oder aber doch der Vernichtung weit weniger unterliegen. Daraus ist zu schließen, daß die Ursache dieses Bakteriensterbens nicht auf einer allgemeinen Bakteriennoxe beruhen kann, sondern offenbar in besonderen, vornehmlich die „Gelatinekeime" betreffenden Verhältnissen zu suchen sind.

Durch die Unterss. einiger Forscher ist festgestellt worden, daß im W. vorhandene Protozoen an der Abtötung von Bakterien beteiligt sind. Nach den Beobachtungen des Vfs. findet zur Zeit des Bakterienschwundes eine lebhafte Vermehrung der Protozoen, Flagellaten, bezw. Ziliaten statt; es ist eine deutliche Beziehung zwischen der Größe der neugebildeten Protozoen und der Menge der verschwundenen Bakterien zu konstatieren. Durch Cyankalium und Saponin gelingt es, das Protozoenwachstum zu unterdrücken und das Phänomen des Bakterienschwundes auszuschalten. Alle Tatsachen sprechen dafür, daß die Bakterienabnahme im W. auf der Tätigkeit der Protozoen beruht. (Arch. f. Hyg. **75**. 321—52. Graz. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hermann Blome, *Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **18**. 283; C. **1912**. II. 1073.) Vf. weist die Einwände HARTLEBS (Zentralblatt f. d. Kunstdüngerindustrie Nr. 14. [1912]) unter Hervorhebung des Zweckes seiner Arbeit — der in der synthetischen Darst. der Thomasschlacke aus CaO, SiO_2 und Phosphorsäure lag — nochmals zurück. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **18**. 417—18. 15/11. [13/10.] 1912. Rombach.) RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Die Korrosion des Bleies durch Kalkmörtel und die desinfizierende Kraft des Kalkhydrates.* Zur Aufklärung der Ursache für die korrodierende Wrkg. des Kalkmörtels auf Bleiröhren wurde trockenes Kalkhydrat, bezw. an der Luft getrocknetes und demgemäß schon etwas durch Kohlendioxyd abgesättigtes Kalkhydrat untersucht. Es zeigte sich, daß fast immer größere oder geringere Mengen Superoxyd mit Jodkaliumstärke nachgewiesen werden konnten. Wasserstoffsuperoxydbildung konnte nicht festgestellt werden, Ozon entstand nur in sehr geringen Spuren. Hierdurch ist nachgewiesen, daß Kalkhydrat beim Eintrocknen, bezw. bei der Aufnahme von CO_2 ein *Superoxydhydrat* bildet, das auch zweifellos die Ursache der starken Korrosion der Bleiröhren ist, denn bei Zu-

führung von S. gibt es Sauerstoff ab u. wirkt so korrodierend auf das Blei. *Kalkwasser* bildet ebenfalls etwas Superoxydhydrat, breiiges Kalkhydrat geht aber bei Abschluß von Luft nicht in Superoxydhydrat über. Verss. ergaben ferner, daß die Blaufärbung mit Jodkaliumstärke nicht auf der Anwesenheit von salpetriger S. beruhen konnte. Die B. eines *Calciumsuperoxydhydrats* beim Trocknen u. Erhärten des Mörtels ist auch Ursache der *desinfizierenden Wrkg.* des Kalkhydrats. Zur Feststellung der hier in Frage kommenden wirksamen Mengen von Sauerstoff wurden zwei Kalkproben untersucht, die in Übereinstimmung ergaben, daß 0,1 g O auf 74 g $Ca(OH)_2$ entwickelt werden. Kohlensaurer Kalk in reinem gefällten Zustande enthält kein Superoxyd. (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 2300—1. 8/11. [11/7.] 1912. Darmstadt.) JUNG.

Fritz Bensel, *Versuche zur Verminderung der Metallverluste beim Messingschmelzen.* Setzt man Zink zu geschmolzenem Kupfer, so erhält mau keine Legierung; das Zn tanzt auf dem Kupferspiegel umher, verdampft und verbrennt. Bei Zusatz von Zinkblende zu geschm. Cu findet keine innige Mischung zwischen beiden statt. Das freiwerdende Zn verbrennt zum größten Teil, ohne sich zu legieren. Besser waren die Resultate, als zur Erzielung einer dünnfl. Schlacke Na_2S (hergestellt aus Na_2SO_4 u. C) zugesetzt wurde; doch wurde nur ein Messing mit 12—16% Zn erhalten, während der Stein relativ viel Zn enthielt. Dagegen gelang die Herst. von Messing ohne Verlust an Zn durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle mittels elektrischer Widerstandserhitzung (mit 20 mm starker Widerstandskohle) in einem geschlossenen, kugelförmigen, mit Schamotte ausgekleideten eisernen Gefäß. Zum Schluß gibt Vf. eine Berechnung der Schmelzkosten. (Metallurgie **9**. 523—31. 22/8. 1912. Aachen. Metallhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Lindet und Charpentier, *Beitrag zur Kenntnis des Scheideschlammes in Zuckerfabriken.* Vff. besprechen kurz die Bindungsform, in der sich CaO und Zucker im Scheideschlamm vorfinden, u. die Art ihrer Best. In 8 Proben, aus 5 verschiedenen Fabriken stammend, schwankte der Gehalt an dreibasischem Zuckerkalk zwischen 5 u. 66%, auf Gesamtzucker berechnet; der Rest von 95—34% Zucker befindet sich in l. Zustande und rührt von ungenügendem Auswaschen des Schlammes her. (Vgl. Vff., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **29**. 676; C. **1912**. II. 63.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 956—58. 20/11. [22/10.] 1912.) RÜHLE.

John Traquair, *Die Stärkeindustrie Großbritanniens.* Zusammenfassende Besprechung der Entstehung, Entw. u. des gegenwärtigen Standes der Industrie, des Rohmaterials, in kurzen Zügen des Ganges der Herst. der Stärke, der Eigenschaften der verschiedenen hergestellten Stärkearten und deren Verwendungsart. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 1016—18. 15/11. [19/3.*] 1912.) RÜHLE.

Alfred Seymour-Jones, *Über die Rolle der Thiosulfate in der Lederindustrie.* Es wird die Anwendungsmöglichkeit der Thiosulfate, und speziell des *Natriumthiosulfats* („Hypo") in der Technik der Lederherstellung ausführlich geschildert u. die Anwendungsmöglichkeit anderer Verbb. (Sulfate, K- oder Na-Permanganat, Rohammoniumsulfat, Bleiacetat) gestreift. (Collegium **1912**. 620—23. 2/11. [4/10.] 1912.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 254359 vom 23/1. 1912. [30/11. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 221298 vom 3/2. 1909; C. **1910**. I. 1766.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln am Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man anstatt der Farbstoffe aus diazotierten Monoacidylphenylendiaminen oder -toluylendiaminen hier Farbstoffe aus 1 Mol. eines diazotierten o-Anisidinderivats und 1 Mol. des Harnstoffs aus 2-Naphthylamin-5-oxy-7-sulfosäure verwendet.

Kl. 8m. Nr. 254360 vom 11/10. 1911. [30/11. 1912].

Arnold Daniel, Charlottenburg, *Verfahren zum Färben von Seide und gebeizter oder nicht gebeizter Wolle.* Die Faser wird mit ammoniakal. Zuckerlsgg. getränkt und unter Druck erhitzt oder gedämpft. Dabei entwickelt sich auf den Fasern ein brauner Farbstoff, dessen Nuancen von der Zeitdauer des Dämpfens, dem angewendeten Druck und von der Beize abhängig sind.

Kl. 12d. Nr. 254295 vom 1/1. 1910. [28/11. 1912].

Richter & Richter, Berlin, *Verfahren zum Klären von wässrigen oder vorwiegend wässrigen Flüssigkeiten.* Es werden diese Fll. unter gleichzeitiger Einleitung von feinverteilten sauerstoffhaltigen Gasen mit feinverteilten kohlenstoffhaltigen Feststoffen von großer wirksamer Oberfläche zu einer gleichförmigen Suspension vermischt.

Kl. 12i. Nr. 254362 vom 21/8. 1910. [30/11. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254044 vom 14/8. 1910; C. **1913**. I. 79.)

H. H. Niedenführ, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung flüssiger schwefliger Säure durch direkte Verflüssigung von gekühlten und getrockneten, schwefligsauren Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der bereits verflüssigten schwefligen S. angesaugt und die durch die hierbei erfolgende Verdampfung gebildete gasförmige schweflige S. zur Anreicherung der zu komprimierenden Gase an schwefliger S. benutzt wird.

Kl. 12i. Nr. 254261 vom 7/9. 1909. [28/11. 1912].

Rudolf Frank, Berlin-Grunewald, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloriden* mittels umlaufender, einen geschlossenen Ring bildender Quecksilberkathode, in welchem die Amalgambildungs- und Zersetzungszellen durch Scheidewandschlitze in Verb. stehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Böden aller Zellen in derselben Horizontalebene liegen und in den Böden Mulden angeordnet sind, in welche mit Rippen versehene Beförderungstrommeln eingreifen.

Kl. 12p. Nr. 254363 vom 8/12. 1911. [3/12. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten indigoider Farbstoffe*, darin bestehend, daß man die Farbstoffe vom Typus $R{<}^{NH}_{CO}{>}C:R_1$, worin R einen einfachen oder substituierten, aromatischen Rest, R_1 ein aromatisches Ringsystem, welches in p-Stellung zur doppelten Bindung, sei es in offener Seitenkette, sei es im Ringsystem, Stickstoff enthält, bedeutet, mit sauren Sulfiten zur Umsetzung bringt. Die so erhaltenen Bisulfitverbb. gehen beim Erhitzen mit SS. oder Alkalien leicht und quantitativ in die ursprünglichen Farbstoffe über; sie eignen sich daher zum Bedrucken der Ge-

webe und bei swl. Farbstoffen zum Färben, ferner zur Reindarst. der Farbstoffe. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der Bisulfitverb. einer Anzahl indigoider Farbstoffe.

Kl. 12p. Nr. 254364 vom 9/12. 1911. [3/12. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254363 vom 8/12. 1911; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten indigoider Farbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man an Stelle der dort genannten Farbstoffe hier andere indigoide Farbstoffe verwendet, mit Ausnahme solcher, welche bei der Spaltung zwei gleiche Moleküle liefern. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Indoxylrot*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\CO\end{smallmatrix}>C : C<\begin{smallmatrix}CH\\C_6H_4\end{smallmatrix}>N$, sowie des indigoiden Farbstoffs aus *5-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen* und Benzaldehyd.

Kl. 12p. Nr. 254365 vom 21/7. 1911. [2/12. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von ungefärbten Kondensationsprodukten der Indigoreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Bisulfitverbb. des Isatins*, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. auf *Indoxyl*, dessen Homologe oder Substitutionsprodd. einwirken läßt. Die Kondensationsprodd. sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Darst. indigoider Farbstoffe. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Indoxyl* und *5-Methylindoxyl* mit der *Bisulfitverb. des Isatins*, und von Indoxyl mit der *Bisulfitverb. des Dibromisatins.*

Kl. 12q. Nr. 254122 vom 1/12. 1911. [26/11. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Carboxydiarylhydrolen*, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle von aromatischen Aldehyden u. aromatischen Oxycarbonsäuren miteinander kondensiert. *p-Diäthylaminobenzaldehyd* gibt mit *3,5-Dimethyl-1-oxybenzol-2-carbonsäure* (s-Xylenol-o-carbonsäure) (F. 166°, erhalten aus s-Xylenolnatrium und Kohlensäure) in Ggw. von konz. Schwefelsäure ein Hydrol, das durch Kondensation mit *o-Kresotinsäure* und darauffolgende Oxydation einen Farbstoff liefert, der Wolle nach dem Chromieren violett färbt. — *o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd*, F. 36°, gibt mit *m-Kresotinsäure* ein Hydrol, das mit *o-Kresotinsäure* kondensiert und Oxydation einen Farbstoff liefert, der Wolle nach dem Chromieren blauviolett färbt. — Das Hydrol aus *o-Chlorbenzaldehyd* und *3,5-Dimethyl-1-oxybenzol-2-carbonsäure* liefert nach der Kondensation mit o-Kresotinsäure und darauffolgenden Oxydation einen Farbstoff, der Wolle nach dem Chromieren blau färbt. In einer Tabelle sind die Eigenschaften einer größeren Anzahl der Hydrole und der daraus durch Kondensation mit o-Kresotinsäure erhaltenen Farbstoffe beschrieben.

Kl. 12q. Nr. 254186 vom 19/1. 1911. [26/11. 1912].

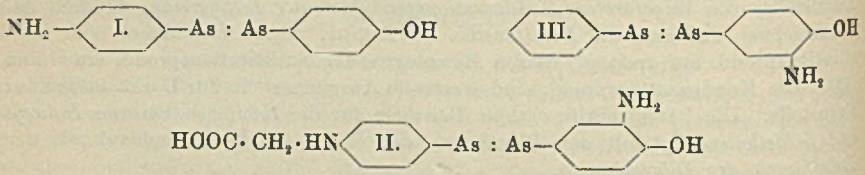
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dinitro-1,1'-dianthrimid* durch Behandeln von *1,1'-Dianthrimid* in schwefelsaurer Lsg. mit 2 Mol. Salpetersäure in Ggw. von Borsäure. Das so erhaltene Prod. ist ein *4,4'-Dinitro-1,1'-dianthrimid*, da es identisch ist mit dem aus *4-Nitro-1-aminoanthrachinon* und *4-Nitro-1-chloranthrachinon* gewonnenen *4,4'-Dinitro-1,1'-dianthrimid.* Es ist ein orangerotes Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl. ist und aus Nitrobenzol in schönen Nadeln krystallisiert. In Schwefelsäure ist es unl. F. über 300°. Durch Reduktion erhält man das *4,4'-Diamino-1,1'-dianthrimid*, in Nitrobenzol und in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l.

Kl. 12q. Nr. 254187 vom 4/2. 1911. [27/11. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Arsenoverbindungen*, darin bestehend, daß man solche aromatischen Arsenoxyde, oder an deren Stelle Arsenchlorüre u. solche aromatischen primären Arsine, von denen mindestens die eine oder die andere Komponente eine salzbildende Atomgruppe, wie z. B. die Amino-, Oxy- oder Glycingruppe, enthält, aufeinander einwirken läßt. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{Aryl}\cdot AsH_2 + Ar\cdot AsO = \text{Aryl}\cdot As : As\cdot Ar + H_2O,$$
$$\text{Aryl}\cdot AsH_2 + ArAsCl_2 = \text{Aryl}\cdot As : As\cdot Ar + 2HCl.$$

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *4,4'-Diaminoarsenobenzol* aus *4-Aminophenylarsin* und *4-Aminophenylarsenoxyd*, von *4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzol* aus *4-Oxy-3-aminophenylarsinsäure* und *4-Oxy-3-aminophenylarsin*, von *4-Aminophenylarseno-4'-oxybenzol* (I.); gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen auf etwa 200° zersetzt, l. in Salzsäure und Natronlauge, unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsmitteln; aus *4-Oxyphenylarsenoxyd* und *4-Aminophenylarsin*, von *4-Glycin-3'-amino-4'-oxyarsenobenzol* (II.); gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen



auf etwa 120° dunkel färbt und bei 150° vollständig zersetzt, unl. in W., A. und den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in Salzsäure, Natronlauge und Sodalösung; aus *p-Phenylglycinarsinsäure* und *4-Oxy-3-aminophenylarsin*, oder aus *p-Phenylglycinarsinchlorür* und *4-Oxy-3-aminophenylarsin*, von *3-Amino-4-oxyarsenobenzol* (III.); gelbliches Pulver, l. in W., A. und Methylalkohol — aus *3,4-Aminooxyphenylarsin* und *Phenylarsenoxyd*. Die Prodd. sind für medizinische Zwecke verwendbar.

Kl. 18a. Nr. 254247 vom 1/7. 1911. [28/11. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Trocknen von Gebläseluft für Hochöfen und andere Gebläseöfen*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trockenmittel starke Lsgg. von *Ätzkali* oder *Ätznatron* benutzt. Die Luft wird mit der Lauge in Rieseltürmen behandelt, am besten im Gleichstrom. Sie passiert mehrere Türme hintereinander, von denen der erste mit der leichtesten, schon gebrauchten Lauge, der letzte mit möglichst starker, frischer Lauge gespeist wird. Die Wiederkonzentration der Laugen geschieht in beliebigen Eindampfapp., z. B. in offenen, mit Gichtgas geheizten Pfannen oder in Mehrfacheffektverdampfern mit Vakuumbetrieb.

Kl. 26b. Nr. 254305 vom 16/3. 1912. [28/11. 1912].

Luigi Londei, Rom, *Verfahren, um stück- oder pulverförmiges Calciumcarbid gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen.* Die Außenfläche wird mit einer dünnen Schicht Graphit oder ähnlich wirkenden Kohlensubstanzen überzogen.

Kl. 26c. Nr. 253985 vom 3/2. 1912. [19/11. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 244688 vom 31/8. 1910; C. **1912**. I. 1067.)

Blaugaspatentgesellschaft m. b. H., Augsburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung des Rohgases bei der Herstellung flüssigen Leuchtgases.* Es wird das komprimierte Gas auf dem Wege, auf dem es einer fortschreitenden Kühlung

ausgesetzt wird, mit ununterbrochener Steigung in der Apparatur von unten nach oben geführt. Die Durchgänge sind so bemessen, daß das sich ausscheidende W. nach unten gegen den aufsteigenden Gasstrom zurückfließen kann.

Kl. 28a. Nr. 254101 vom 26/3. 1911. [26/11. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 253171 vom 22/3. 1910; C. **1912.** II. 1888.)

Chemisch-technologische Studiengesellschaft, G. m. b. H., **Hersfeld**, Hersfeld, Hessen-Nassau, *Gerbverfahren.* Die mit der wasserverdrängenden Fl. getränkten Hautblößen werden durch Vakuumdestillation getrocknet.

Kl. 28a. Nr. 254131 vom 31/8. 1911. [25/11. 1912].

Otto Röhm, Darmstadt, *Desinfektionsverfahren für Häute und Felle in der Gerberei*, um bei der sogenannten Wasserarbeit in den Arbeitsstufen von der Gewinnung der Rohhäute bis zum Beginn der Gerbung die Einw. von Bakterien auf die Haut zu verhindern, gekennzeichnet durch die Anwendung solcher Kupfersalze als Desinfektionsmittel, welche das Kupfer in einer durch Alkali nicht fällbaren Form enthalten.

Kl. 30h. Nr. 253812 vom 25/8. 1911. [15/11. 1912].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung von Heilserum gegen epileptische und epileptiforme Krämpfe*, dadurch gekennzeichnet, daß man geschlechtsreife männliche Tiere überernährt, alsdann durch Kastration zur B. von Schutzstoffen gegen epileptische und epileptiforme Krämpfe anregt, nach deren B., d. h. etwa 14 Tage nach Heilung der Operationswunde, zur Entblutung bringt und das gewonnene Blut in üblicher Weise auf Serum verarbeitet.

Kl. 30h. Nr. 254102 vom 19/2. 1911. [22/11. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schutz- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man unextrahierte und unentfettete Virusarten oder Bakterien, gegebenenfalls unter Schütteln, mit Lsgg. von Seife oder mehrwertigen Alkoholen auf Kochtemperatur erhitzt, worauf man event. die so erhaltenen Emulsionen Tieren injiziert, und aus dem Blut der Tiere das Serum in üblicher Weise gewinnt.

Kl. 36e. Nr. 253815 vom 25/9. 1910. [16/11. 1912].

Hannoversche Kupferschmiederei und Badeofenfabrik, G. m. b. H., Hannover-Linden, *Vereinigter Gas- und Flüssigkeitshahn.* Der Hahn dient dem Zweck, dem Wassererhitzer nacheinander Wasser, Gas zur Zündflamme und Gas zur Heizflamme zuzuführen. Von der geschlossenen Nebenstellung ausgehend, wird nach einer Teildrehung des Hahnes in einer Richtung der Durchgang des W. u. gleichzeitig derjenige des Gases zur Zündflamme geöffnet, nach einer weiteren Teildrehung in derselben Richtung wird auch der Zugang des Gases zum Brenner geöffnet.

Kl. 40a. Nr. 253640 vom 8/6. 1911 [13/11. 1912].

Antoine Bonaventure Pescatore, London, *Verfahren zur Gewinnung von Zink in Schachtöfen mit unterer Windzuführung und Schachtofen zur Ausführung des Verfahrens.* Es werden durch Verlangsamung der Luftzufuhr die Verbrennungsgase in der Reduktionszone frei von Sauerstoff und Kohlensäure gehalten u. gleichzeitig wird die Temp. dieser Zone mittels elektrischer Erhitzung erhöht. Der Schachtofen zur Ausführung des Verfahrens, bei welchem die Zuführung der Verbrennungsluft in dem unteren Teil des Ofens, die Abführung des Zinkdampfes am mittleren Teil und die Beschickungsvorrichtung und regelbare Gasabführung am

oberen Teil des Ofens sich befindet, ist dadurch gekennzeichnet, daß am mittleren Teil Elektroden zur weiteren Erhitzung der Gase angeordnet sind.

Kl. 40c. Nr. 254029 vom 11/6. 1911. [22/11. 1912].

H. Specketer, Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von Zink und anderen ähnlich sich verhaltenden Metallen im elektrischen Ofen unter Benutzung der Beschickung als Heizwiderstand und Ofen zur Ausübung des Verfahrens.* Die ungeschmolzen und schüttfähig bleibende Beschickung wird im Ofen umgewendet, so daß die untersten Schichten immer wieder durch andere Beschickungsteile ersetzt werden.

Kl. 42h. Nr. 254083 vom 19/7. 1911. [22/11. 1912].

Peter Cooper Hewitt, Ringwood Manor, V.St.A., *Fluorescierende Masse zum Umformen von Lichtstrahlen*, bestehend aus einem fluorescierenden Farbstoff, einem Bindemittel und einer die lichtumformenden Eigenschaften der M. erhaltenden Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel *Celluloseacetat* verwendet ist.

Kl. 47g. Nr. 253900 vom 18/6. 1911. [18/11. 1912].

Gustaf Dalén, Stockholm, *Aus einem für Gas durchlässigen Material und einer gasundurchlässigen Flüssigkeitsschicht bestehendes Abschlußorgan für unter Druck stehende Gase.* Die Vorrichtung kann zwecks Ermöglichung des freien Durchtrittes um 90° gedreht werden.

Kl. 48b. Nr. 253725 vom 26/10. 1911. [15/11. 1912].

Krieger, Rauchfuß & Co., Hilden b. Düsseldorf, *Verfahren zur gleichzeitigen Verringerung der Zinkzunahme an Eisenröhren, Eisenstäben u. dgl., der Bildung von Hartzink und Salmiakschlacke beim Verzinken im Heißbade unter Anwendung einer äußeren Abstreifvorrichtung.* Es wird eine Mehrzahl von Eisenröhren, bezw. -stäben gleichzeitig durch die Abstreifvorrichtung gezogen.

Kl. 53e. Nr. 254010 vom 23/8. 1910. [21/11. 1912].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 18/10. 1909 ist anerkannt.)

Compagnie Internationale des Rayons Ultra-Violets — Procédés Billon-Daguerre —, Société anonyme, Brüssel, *Verfahren zum Sterilisieren von Flüssigkeiten* mit Hilfe von Strahlungen, insbesondere von Quecksilberdampflampen und -lichtbogen, die mit einem evakuierten Mantel aus für die Strahlen durchlässigem Stoff umgeben sind, unter Verteilung der Fl. in dünner Schicht. Ganz nahe dem Schutzmantel der Lampe sind pipettenartige Rohre angeordnet, durch welche die Fl. abgesaugt wird.

Kl. 85a. Nr. 253835 vom 2/8. 1910. [18/11. 1912].

Josef Roden, Krefeld, *Filter zum Reinigen und gleichzeitigen Enteisenen und Entmanganen von Wasser für industrielle Zwecke, insbesondere für Färbereien.* In einem Behälter, in dem das W. mittels Schwimmers in bestimmter Höhe über dem Filter erhalten wird, wechseln Kiesschichten, die nach unten hin an Dicke zunehmen, mit stärkeren, an Dicke entsprechend wachsenden Lagen Bimssteinkörner ab, die vor dem Einschalten zwischen die Kieslagen mit Eisenchlorid gut durchtränkt, hierauf bei 150° getrocknet, dann längere Zeit in Natronwasserglas eingelegt, darauf mit Ammoniaklsg. behandelt, wieder bei 150° getrocknet u. schließlich mit einer Lsg. von übermangansaurem Kalium durchtränkt sind.

Schluß der Redaktion: den 23. Dezember 1912.