CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

84. JAHRGANG (5. FOLGE. 17. JAHRGANG) 1913. I.

2476 II cr.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI
SEITE 1253—2192.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
1913.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
P. 52/13/I b

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I. Nr. 14. 2. April.

Apparate.

Carl Goebel, *Neue Anordnung der Meßstriche an Gefäßen, bezw. an Behältern aller Art.* Durch eine schiefe, am besten zickzackförmige Anordnung der Skala wird die Ablesung bedeutend erleichtert und ihre Genauigkeit erhöht. Gefäße mit undurchsichtigen Wandungen werden mit Innengraduierung versehen. (Chem.-Ztg. **37**. 140. 1/2. Zabrze, O.-S.) HÖHN.

Elektrisch *zu heizende Trockenschränke.* Bei den Trockenschränken von GEBR. BISCHHAUSEN, Bern, erfolgt die Regulierung der Temp. durch einen zuverlässigen, patentierten Automaten. (Chem.-Ztg. **37**. 197. 13/2.) HÖHN.

L. T. Bryson, *Elektrische Heizvorrichtung für Laboratoriumsdestillationen.* Die Einrichtung des praktischen, kleinen App. ergibt sich aus den Abbildungen, die im Original einzusehen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 49. Januar 1913. [11/9. 1912.] Chicago. North Works. Illinois Steel Co.) GRIMME.

F. Henning, *Das Gasthermometer als Grundlage für die Messung hoher Temperaturen.* Als Grundlage zur Best. hoher Tempp. kommt nur das Gasthermometer in Frage; an dieses müssen die sog. sekundären Thermometer, also Widerstandsthermometer, Thermoelement etc. angeschlossen werden. Vf. bespricht ausführlich die Vorsichtsmaßregeln, die bei der Ausführung gasthermometrischer Messungen beachtet werden müssen, sowie die wichtigsten Korrektionen, besonders den Einfluß des schädlichen Raumes, des Gefäßmaterials, die Natur des Gases etc. Ebenso werden die zur praktischen Messung höherer Tempp. empfehlenswerten Sekundärthermometer diskutiert. Schließlich wird eine Tabelle der sichersten Fixpunkte mitgeteilt. Es empfiehlt sich, neben dem Gefrier- und Siedepunkt des W. als dritten Fixpunkt nicht den Kp. des Schwefels, sondern den F. des Zinks (419,4°) zu benutzen, da dieser genauer bekannt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 185—92. 15/2. 1913. [15/12. 1912.].) SACKUR.

George K. Burgeß, *Ein Mikropyrometer.* Zur Best. der FF. kleiner Mengen von Metallen wird ein Mikroskop auf die Substanz eingestellt und gleichzeitig in dem HUYGENSschen Okular eine kleine Glühlampe angebracht, die in Reihe mit einem Rheostaten und Ampèremeter geschaltet ist. Die Spitze des Fadens wird auf die gleiche Helligkeit gebracht wie das Pt-Band, auf dem sich die Substanz befindet, und der Augenblick des Schmelzens beobachtet. Die Kalibrierung wird zweckmäßig mittels zweier genau bekannter FF. (Au, Ni usw.) ausgeführt. Bei präzise schmelzenden Metallen ist eine Genauigkeit von 1—2° erreichbar. Der App. wurde auch zur Best. von FF. im H_2-Vakuum ausgebildet. Das Mikropyrometer kann auch zur Best. der Helligkeit von Flächen bei metallographischen, mikrochemischen u. physikalischen Unterss. bei hohen Tempp. dienen. Vf. würde sich freuen, reine Proben von wenigen Hundertstel mg besonders von seltenen Ele-

menten zu erhalten. (Physikal. Ztschr. **14**. 158—60. 15/2. [8/1.] Washington. U.S.A. Bureau of Standards.) BYK.

Ross Allen Baker, *Manometer und Deckglasträger.* RADULESCU (Bulet. Şociet. de Ştiinţe din Bucureşti **20**. 288; C. **1911**. II. 1505) beschreibt ein Manometer, welches einen eingeschliffenen Glasstopfen an dem sonst zugeschmolzenen Rohrende trägt. Vf. hat bereits seit langem in seinem Laboratorium eine ähnliche Einrichtung, ein vereinigtes *Manometer* und *Barometer*, in Verwendung genommen. Die Anwesenheit eines Hg-Verschlusses um den Glasstopfen vergrößert die Wrkg. so stark, daß praktisch kein Verdunsten eintritt. Ein Einschmieren des Glasstopfens ist unnötig. — Vf. hat durch Zusammenschmelzen von drei gleichstarken u. gleichlangen Glasstäben einen Träger für *Deckgläser* konstruiert. Die zusammengeschmolzenen Stäbe werden durch Biegen zu einem Dreifuß geformt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 199—200. Februar 1913. Madison, Wis. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

J. Joly, *Das Apophorometer.* Mit dem App. sollen *Sublimationsprodd. hergestellt und genau gemessen werden können.* Ein 6 cm langes und 4 oder 5 mm breites, dünnes Platinblech ist unter einem Rezipienten in einen Stromkreis einschaltbar. Indem von unten herauf ein Uhrglas bis an das Blech geschoben und mit einem anderen Uhrglas bedeckt werden kann, vermag man das Platinblech in eine Glaskammer zu bringen. Das Verf. ist nun überaus einfach und muß nur in selbstverständlicher Weise modifiziert werden je nach den benötigten Hitzegraden, der Zahl der entstehenden Sublimationsprodd., der etwaigen Hygroskopizität derselben, dem indifferenten Gas oder Vakuum, in dem man arbeiten will usw. Beschickt wird das Platinblech mit 3—30 mg der zu untersuchenden Substanz. Die Sublimationstemp. wird 10—15 Min. aufrecht erhalten, event. überzeugt man sich durch einen 2. Vers., daß die Sublimation beendet ist. An Proben von Clausthalit, Proustit, Niccolit, Sylvanit, Bornit, Realgar, Embolit, Tetradymit, Smaltit, Molybdänit und Argentit zeigt Vf., wie sein Apophorometer durch Wägung der Sublimationsprodd. und des Rückstandes, sowie einige qualitative Prüfungen zur Best. von Mineralien und bis zu einem gewissen Grade sogar zu deren quantitativer Unters. verwendet werden kann. Möglich erscheint, daß mit dem App. auch die relative Stabilität der Konstituenten vieler flüchtiger Verbb. festgestellt und damit Einblicke in den inneren Aufbau der Substanz gewonnen werden können. Alles, was Vf. früher (Proc. R. Irish Acad. [3] **11**. 44. Mai 1891) über das Meldometer u. die mit demselben gewonnenen Anschauungen gesagt hat, gilt auch für das Apophorometer, so daß er die damalige Zusammenfassung der Resultate wieder wörtlich abdruckt unter dem Hinweis, daß nach Belieben Apophorometer statt Meldometer gesagt werden könne. (Philos. Magazine [6] **25**. 301—11. Februar. Iveagh Geolog. Lab.) ETZOLD.

H. Buisson und **Ch. Fabry**, *Über ein Mikrophotometer zur Messung der Schwärzung photographischer Platten.* Die durch sichtbare und unsichtbare Strahlen hervorgerufene Schwärzung photographischer Platten läßt einen Schluß auf die Intensität der Strahlung zu. Zur Ausmessung dieser Schwärzung wurde ein Apparat konstruiert, in dem der Grad der Schwärzung durch Vergleich mit der Schwärzung eines photogrammetrischen Keiles bestimmt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 389—91. [3/2.*].) MEYER.

Paul Jégou, *Erscheinungen am elektrolytischen Detektor ohne elektromotorische Hilfskraft und theoretische Betrachtung über die Wirkungsweise elektrolytischer Detektoren.* Der früher beschriebene Detektor (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1307

bis 1308; C. **1910**. II. 266) wird dadurch verbessert, daß an Stelle des Zinnamalgams jetzt *Zinkamalgam* angewendet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 385—86. [3/2.*].) MEYER.

R. P. Anderson, *Ein tragbarer Peterson-Palmquist Apparat.* Vf. hat den PETERSON-PALMQUIST *App. zur Best. von CO_2* so abgeändert, daß derselbe auch bei Anwesenheit von CO_2 in Mengen, die 0,5 Vol.-% nicht überschreiten, genaue und schnelle Resultate gibt. Die Anordnung und Handhabung des App. muß im Original nachgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 162—68. Februar 1913. [15/11. 1912.] Ithaka, N, Y. CORNELL-Univ.) STEINHORST.

C. Bleisch, *Ein Beitrag zum Kapitel der sogenannten „Entcarbonisierungsapparate" zum Zwecke der Entfernung der Carbonate aus dem Brauwasser.* Mit dem genannten App. läßt sich der geringe Härtegrad des Pilsener Wassers aus einem carbonathaltigen, harten Brauwasser erreichen; diese geringe Härte ist aber eine andere als im Pilsener W., weil durch Magnesia bedingt. Durch gewöhnliches Kochen läßt sich ziemlich derselbe niedere Härtegrad erreichen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 41—44. 25/1.) KEMPE.

Pfeiffer, *Über eine Vorrichtung zum Regulieren des Wasserzuflusses bei Ammoniakwäschern.* Zur statischen Messung u. Regelung des Zuflusses kann man auch einfach ein zylindrisches Gefäß mit Abflußöffnung im Boden benutzen. Der Wasserspiegel steigt so lange, als mehr W. zu- denn abfließt. Mit steigendem Wasserspiegel steigt aber die Druckhöhe, und schließlich fließt ebensoviel W. unten ab als oben zufließt. In verbesserter Form ist der App. für den Gasanstaltsbetrieb eingeführt worden von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Akt.-Ges. (Journ. f. Gasbeleuchtung **56**. 161. 15/2. Magdeburg.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alois Bilecki, *Periodisches System und Atomgewichte.* Um dem Ziele näher zu kommen, die At.-Geww. der chemischen Elemente durch ganze Zahlen auszudrücken, vergleicht Vf. die Periodenlängen des MENDELEJEWschen Systems mit den Atomgewichtszahlen u. findet, daß viele Atomgewichte Vielfache der Zahl 1,86 sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 249—52. 28/1. 1913. [29/11. 1912.].) LEIMBACH.

E. P. Häussler, *Über einige Dichtebestimmungen in früheren Zeiten und die mathematischen und philosophischen Erquickstunden.* Beschreibung einiger Verss. zum Vergleich der Schwere von Körpern (Edelsteinen, Gold u. Silber) durch Einsinken in W. und von Fll. durch Einsinkenlassen des gleichen festen Materials nach den „Mathematischen und philosophischen Erquickstunden" von DANIEL SCHWENTER 1636 und der zweiten Ausgabe derselben von GEORG PHILIPP HARSDÖRFER in Nürnberg 1651, sowie einiges zur Geschichte der Auffindung der TORRICELLIschen Leere. (Chem.-Ztg. **37**. 212. 18/2.) BLOCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Partialdrucke ternärer Gemische.* Vf. leitet nach Analogie der DUHEM-MARGULESschen, für binäre Lsgg. aufgestellten Gleichung folgende Beziehung zwischen den Partialdampfdrucken π_1, π_2 und π_3 und den Zuss. x_1, y_1 und $(1 - x_1 - y_1)$ ternärer Lsgg. ab:

$$x_1\, d\, l\, \pi_1 + y_1\, d\, l\, \pi_2 + (1 - x_1 - y_1)\, d\, l\, \pi_3 = 0.$$

(Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 56—58. 21/1. 1913. [16/10. 1912.] Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Der Quadrupelpunkt und die Tripelkurven in binären Systemen.* Vf. hat [BAKHUIS ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS, Die heterogenen Gleichgewichte III. 1. 218 (1911)] gezeigt, daß alle in einem Quintupelpunkt auftretenden Rkk. in drei verschiedene Typen zu bringen sind, und daß zu jedem Typ eine ganz bestimmte Aufeinanderfolge der Quadrupelkurven („diagonale Reihenfolge") gehört. In analoger Weise erörtert Vf. auch den Quadrupelpunkt und die Tripelkurven der binären Systeme. Mit Hilfe der Sätze (SCHREINEMAKERS, l. c. 220 und 297): „Die sich bei einer isovolumetrischen Rk. bei Wärmezufuhr bildenden Systeme gehen nach höheren, die sich bei Wärmeabfuhr bildenden nach niedrigeren Tempp.; die sich bei einer isentropischen Rk. unter Volumabnahme bildenden Systeme gehen nach höheren, die sich unter Volumzunahme bildenden nach niedrigeren Drucken", gelangt Vf. zu folgenden Sätzen: Bezeichnet man, von der einen Komponente aus nach der anderen gehend, die sich in einem Quadrupelpunkt im Gleichgewicht befindenden Phasen mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 und die stabilen Teile der Tripelkurve für $(\nu_2 + \nu_3 + \nu_4)$ mit (1), für $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)$ mit (2), für $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$ mit (3), für $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ mit (4), dann weisen, wenn man sich in dem *P-T*-Diagramm in bestimmter Richtung um den Quadrupelpunkt herum bewegt, die Tripelkurven die Reihenfolge (1), (3), (2), (4) auf. Berücksichtigt man auch die metastabilen Teile der Tripelkurven und bezeichnet sie sinngemäß mit 1, 2, 3, 4, so weisen die Tripelkurven die Reihenfolge (1), 2, (3), 4, 1, (2), 3, (4) auf. Zwischen den vier Phasen kann man 6 Rkk. in Betracht ziehen, nämlich 4 Dreiphasen- und 2 Vierphasenrkk. (eine isovolumetrische und eine isentropische); kennt man zwei dieser Rkk., so lassen sich die vier anderen ableiten (SCHREINEMAKERS, l. c.). Zuletzt vergleicht Vf. die theoretische Reihenfolge mit den experimentell bei den Systemen H_2S-H_2O und Cl-J gefundenen. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 59—70. 21/1. 1913. [16/10. 1912.] Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Über reziproke Salzpaare und doppelt-ternäre Salzmischungen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 305; **67**. 641; **80**. 1; C. **1908**. II. 1663; **1909**. II. 1785; **1912**. II. 483.) Vf. setzt die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten bei reziproken Salzpaaren auseinander, gibt eine neue graphische Darst. nach Gewichtsverhältnissen, erörtert die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig bei reziproken Salzpaaren unter Benutzung der *Z*-Funktion bei einem, 2, 3, 4, 5 und mehr Bodenkörpern unter Anführung von Salzmischungen, die voraussichtlich das angegebene Verhalten zeigen werden, als Beispielen und die Gleichgewichte für doppelt-ternäre Salzmischungen (M′M″M‴)(S′S″) oder (M′M″)(S′S″S‴) bei einem bis 6 und mehr Bodenkörpern. Interessenten müssen auf das Original mit seinen 33 schematischen Figuren verwiesen werden. — „Doppelt-ternär" werden die erwähnten Mischungen genannt, weil sich aus den 6 den gegebenen Formeln entsprechenden Salzen immer zwei ternäre Systeme bilden lassen, die sich entweder nur in den positiven oder nur in den negativen Bestandteilen der Salze unterscheiden. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 1—34. 21/1. 1913. [28/9. 1912.] Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Walther Sorkau, *Über den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Turbulenzreibungskonstante.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **13**. 805; C. **1912**. II. 1175.) Im Gebiete des reibungslosen Durchflusses, d. h. bei ganz hohen Drucken, gilt die früher abgeleitete Beziehung zur D. Bei der Turbulenzreibung, niedrigeren Drucken, ist dagegen das Mol.-Gew. für die Ausflußart maßgebend, so daß die Konstante

wird $C = 12{,}25 \sqrt{M}$ (M = Mol.-Gew.). Die Formeln bewähren sich an den Substanzen: *Butylacetat*, *Propylacetat*, *Äthylacetat*, *Methylpropionat*. Die Reihenfolge der Konstanten ist, wie früher schon bei Chlf., W. und A. beobachtet, für beide Strömungsweisen eine verschiedene, was durch ihre Abhängigkeit von zwei verschiedenen Größen, D und M, verständlich wird. Die Abhängigkeit der Turbulenzreibung vom Mol.-Gew. macht diese Erscheinung zu *Mol.-Gew.-Bestst.* geeignet. (Physikal. Ztschr. **14**. 147—52. 15/2. 1913. [24/10. 1912.] Buenos Aires. Chem. Abt. am Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

H. S. van Klooster, *Normale und abnorme Fälle des spezifischen Volumens von binären Flüssigkeitsgemischen.* Der Schluß von HYDE, S. 241, daß der Fall des spez. Gewichtes von in CS_2 gelöstem p-Nitrotoluol als abnorm anzusehen ist, ist nicht richtig. Ein streng lineares Verhältnis von spezifischem Volumen und Konzentration ist nur bei homologen oder nahe verwandten Substanzen vorhanden. Andererseits ist die Ansicht zu weitgehend, daß sich aus der Abweichung von den streng additiven Eigenschaften auf die Existenz von Verbb. schließen lassen soll. So wurde vom Vf. kein Anzeichen einer angeblichen *Verb. von Chloroform mit Schwefelkohlenstoff* aus dem spez. Gewicht und dem spez. Volumen ihrer Gemische gefunden. Das gleiche gilt für das *Gemisch von p-Nitrotoluol und Schwefelkohlenstoff*, wobei von HYDE unrichtigerweise das spez. Gewicht des festen Nitrotoluols statt seiner D. im fl. Zustand eingesetzt wurde. Einen wirklich abnormen Fall aber liefert das Gemisch *Chloroform-Äthyläther*. Hier ist die Differenz Δv (beobachtetes spez. Volumen — berechnetes spez. Volumen) für alle geprüften Gemische negativ, u. das Minimum hat noch einen relativ hohen Wert (—0,012 bis —0,015). Ebenfalls abnormes Verhalten (mit geringerem Minimum 0,002) zeigt das Gemisch von Chloroform und Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 145—50. Februar 1913. [11/12. 1912.] Anorg.-chem. Lab. Univ. Gröningen Holland.) BLOCH.

J. J. van Laar, *Zur Theorie des osmotischen Druckes.* Im Gegensatz zu STERN (S. 767) weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (z. B. Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 629; C. **1908**. I. 1969), die einzig richtige Gleichung für den osmotischen Druck konz. Lsgg. auf thermodynamischem und kinetischem Wege hergeleitet habe. Dieselbe lautet: $\pi = \frac{1}{v_0}\left[-RT\log(1-x) - ax^2\right]$, wenn x die molekulare Konzentration des gelösten Stoffes und v_0 das molekulare Volumen des reinen Lösungsmittels bedeutet. Diese Formel zeigt ebenso wie die STERNsche, daß der osmotische Druck auch konz. Lsgg. noch wenig von den idealen Gasgesetzen abweicht. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 223—24. 28/1. 1913. [3/12. 1912.].) SACKUR.

P. Walden und **R. Swinne**, *Über die Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie und molaren Kohäsion.* In der ersten Arbeit der Vff. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **79**. 700; C. **1912**. II. 791) wurde in erster Reihe der Einfluß der chemischen Konstitution auf die *Capillaritätskonstanten* hauptsächlich von Estern behandelt. Vorliegende Arbeit bringt weiteres experimentelles Material über den Einfluß der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung, sowie der Chlor und Bromsubstitution an Stelle von H auf die capillaren Größen. Hierauf wird zusammenfassend an dem vorhandenen experimentellen Material die Frage erörtert, wie die *Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie*, sowie der molaren Kohäsion zur Charakteristik der Molekulargröße von Fll. benutzt werden können. Die Arbeitsweise war die frühere. Außer den Messungen der DD. und Steighöhen sind bei mehreren Flüssigkeiten auch *Viscositätsbestimmungen* mit einem Capillardurchflußapp. nach OSTWALD ausgeführt, dieselben sind die

auf W. bezogenen relativen *Viscositätskoeffizienten* und unter Zugrundelegung der Werte von THORPE und RODGER für W. als absolute angeführt. Folgende Stoffe wurden untersucht: *Octin*, C_8H_{14}, $d^{25}{}_4$vac. = 0,7431, $d^{50}{}_4$vac. = 0,7213, $d^{70}{}_4$vac. = 0,7040; innere Reibung η^{25}abs. = 0,00567; capillare Größen, Radiums des Rohres 0,01930; t = 23°, $h$korr. = 3,277, a^2 = 0,06325, γ = 23,12; t = 73,6°, $h$korr. = 2,734, a^2 = 0,05278, γ = 18,15. — *Undecin*, $C_{11}H_{20}$, $d^{25}{}_4$vac. = 0,8666, $d^{50}{}_4$vac. = 0,8465, $d^{70}{}_4$vac. = 0,8302, $d^{90}{}_4$vac. = 0,8143; innere Reibung η^{25}abs. = 0,0200; capillare Größen: r = 0,01930, t = 20,3°, $h$korr. = 3,342, a^2 = 0,06450, γ = 27,56, t = 75,8°, h = 2,882, a^2 = 0,05562, γ = 22,54. Diese beiden KW-stoffe geben ein neues Beispiel ab für die zuerst von DUTOIT und FRIDRICH erkannte Zunahme der Temp.-Koeffizienten der molaren Kohäsion $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und molaren Oberflächenenergie $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, beim Übergang von den niederen Gliedern homologer Reihen zu den höheren. — *Hexaäthylbenzol*, $C_{18}H_{30}$, r = 0,01473, t = 127°, $h$korr. = 3,684, a^2 = 0,05427. — *Muricylalkohol*, $C_{30}H_{62}O$, r = 0,01930, t = 89,2°, $h$korr. = 3,514, a^2 = 0,06783. — *Aconitsäuretriäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$; $d^{25}{}_4$vac. = 1,0961, $d^{50}{}_4$vac. = 1,0722, $d^{70}{}_4$vac. 1,0528, $d^{90}{}_4$vac. = 1,0332; innere Reibung η^{25}abs. = 0,117; capillare Größen: r = 0,01930; t = 20,3°, $h$korr. = 3,207, a^2 = 0,06190, γ = 33,44; t = 90,6°, $h$korr. = 2,714, a^2 = 0,05239, γ = 26,55. — *Sebacinsäurediäthylester*, $C_{14}H_{26}O_4$; $d^{25}{}_4$vac. = 9,575, $d^{50}{}_4$vac. = 0,9364, $d^{70}{}_4$vac. = 0,9197, $d^{90}{}_4$vac. = 0,9031; innere Reibung η^{25}abs. = 0,0542; capillare Größen: r = 0,01930; t = 22,5°, $h$korr. = 3,507, a^2 = 0,06769, γ = 31,88; t = 97,6°, $h$korr. = 2,937, a^2 = 0,05668, γ = 0,8968. — *Sebacinsäurediisoamylester*, $C_{20}H_{38}O_4$; $d^{25}{}_4$vac. = 0,9230, $d^{50}{}_4$vac. = 0,9039, $d^{70}{}_4$vac. = 0,8891, $d^{90}{}_4$vac. = 0,8741; innere Reibung η^{25}abs. = 0,120. Capillare Größen: r = 0,01930; t = 23,5°, $h$korr. = 3,412, a^2 = 0,06585, γ = 29,87; t = 95,1°, $h$korr. = 2,944, a^2 = 0,05683, γ = 24,28. Auch bei diesen beiden Estern ist eine Erhöhung der Temp.-Koeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim Übergang von niederen Gliedern homologer Reihen zu den entspr. höheren zu verzeichnen. — *Brom-n-buttersäure-l-amylester*, $C_9H_{17}O_2Br$; $d^{25}{}_4$vac. = 1,1956, $d^{50}{}_4$vac. = 1,1682, $d^{70}{}_4$vac. = 1,1465, $d^{90}{}_4$vac. = 1,1248. Capillare Größen: r = 0,01930; t = 17,1°, $h$korr. = 2,507, a^2 = 0,04839, γ = 28,6; t = 103,5°; $h$korr. = 1,997, a^2 = 0,03854, γ = 20,81. Auch die Bromsubstitution wirkt ebenso wie die Chlorsubstitution erhöhend auf die beiden Temp.-Koeffizienten. — *Acetylentetrachlorid*, $(CHCl_2)_2$; $d^{25}{}_4$vac. = 1,5869, $d^{50}{}_4$vac. = 1,5482, $d^{70}{}_4$vac. = 1,5167, $d^{90}{}_4$vac. = 1,4848; capillare Größen: r = 0,01930; t = 22,5°, $h$korr. = 2,314, a^2 = 0,04467, γ = 34,88; t = 92,2°, $h$korr. = 1,887, a^2 = 0,03642, γ = 26,48. — *Acetylentetrabromid*, $(CHBr_2)_2$; $d^{25}{}_4$vac. = 2,9529, $d^{50}{}_4$vac. = 2,8970, $d^{70}{}_4$vac. = 2,8522. Capillare Größen: r = 0,1930; t = 19,3°, $h$korr. = 1,724, a^2 = 0,03343, γ = 48,46; t = 100,7° $h$korr. = 1,459, a^2 = 0,02817, γ = 38,49. — *Dichlorbrommethan*, $CHCl_2Br$; $d^{25}{}_4$vac. = 1,9687, $d^{50}{}_4$vac. = 1,9135, $d^{70}{}_4$vac. = 1,8690. Capillare Größen; r = 0,01930; t = 22,5°, $h$korr. = 1,669, a^2 = 0,03222, γ = 31,22; t = 84,5°, $h$korr. = 1,347, a^2 = 0,02600, γ = 23,44. — Vergleicht man die Werte der Temp.-Koeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ von Jodiden mit denjenigen der entsprechenden Bromide, so läßt sich im allgemeinen eine weitere geringe Steigerung der Werte feststellen. Die auf Grund der von DUTOIT und MAJOIN (Journ. de Chim. physique 7. 169; C. **1909**. II. 2) aus capillaren Daten zu berechnenden Mol.-Geww. stimmen innerhalb 5—6% mit denjenigen überein, welche nach der von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 199; C. **1909**. I. 888) abgeleiteten Formel berechnet sind. Die untersuchten Fll. erscheinen somit

normal, während sie nach RAMSAY-SHIELDS, entsprechend ihren hohen Werten von $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ dissoziiert sind.

Vff. diskutieren die allgemeine Gültigkeit des RAMSAY-SHIELDSschen Normalwertes für $\frac{\Delta E_0}{d t}$, sowie die Oberflächenschichtdissoziationshypothese von GUYE. Die Temp.-Koeffizienten $\frac{d Ma^2}{d t}$ und $\frac{d E}{d t}$ sind von additivem Charakter. An dem gesamten vorliegenden experimentellen Material, welches zum Teil von den Vff., zum Teil von anderen Autoren, ermittelt worden ist (316 Fll.) wird dieser additive Charakter geprüft und für normale Fll. folgende Formeln als angenähert brauchbar befunden:

$$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{t = 100^0} = -\left[0{,}000\,27(\Sigma\sqrt{A}) + 0{,}0103\right] \text{ und}$$

$$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{t = 100^0} = -\left[0{,}011(\Sigma\sqrt{A}) + 1{,}90\right].$$

Diese Formeln gestatten die Berechnung der Temp.-Koeffizienten aus der Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten $\Sigma\sqrt{A}$ der die betreffenden Molekel bildenden Atome. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 271—313. Januar 1913. [2/11. 1912.] Riga. Polytechnisches Inst. Phys.-Chem. Lab.) FISCHER.

A. Dumanski, E. Zabotinski und **M. Ewsejew**, *Eine Methode zur Bestimmung der Größe kolloider Teilchen.* Unter Hinzuziehung der Gleichungen von MIE, CHOLODNY und STOKES, welche den *Radius* (*r*) *der kolloiden Teilchen* zu bestimmen gestatten, wenn die Annahme gilt, daß diese Teilchen eine Kugelform besitzen, untersuchen die Vff. einige durch elektrische Zerstäubung präparierten Ag-Hydrosole. Für die Bestimmung des Radius (*r*) nach der Formel von MIE (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 129) diente ein ZEISSsches Spaltultramikroskop, für die Bestimmung von r_h nach STOKES eine Zentrifuge von 2000 Umdrehungen in der Minute. Bei den Konzentrationen des *Ag-Sols*: 1. $60{,}2 \cdot 10^{-6}$ g, 2. $\frac{265}{4} \cdot 10^{-6}$ g u. $\frac{88{,}2}{4} \cdot 10^{-6}$ g wurden folgende Größen für die Radien (r und r_h) der Ag-Sole gefunden (r nach MIE, r_h nach STOKES): 1. $r = 155 \cdot 10^{-7}$ cm, $r_h = 53 \cdot 10^{-7}$ cm, 2. $r = 117 \cdot 10^{-7}$ cm, $r_h = 71 \cdot 10^{-7}$ cm, 3. $r = 105 \cdot 10^{-7}$ cm, $r_h = 45 \cdot 10^{-7}$ cm.

Andererseits läßt sich durch Verknüpfung der Formel von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] **19**. 289; C. **1906**. I. 1075) $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 - \varphi}$, wo η die Zähigkeit des Lösungsmittels, η_0 die Zähigkeit der Lsg. und φ das Volumen der gel. Teilchen bedeuten, und außerdem $\frac{c}{d} = \varphi$ (c = Konzentration, d = Dichte) ist, mit derjenigen von MIE, ableiten, daß: I. $r = \sqrt{{}^3/_4\,\pi \cdot \frac{\varphi}{n}}$. Durch Verknüpfung der Formel von EINSTEIN u. derjenigen von STOKES wird: II. $r_h = \sqrt{{}^9/_2\,\frac{\eta_0\, u\,(\eta - \eta_0)}{\eta\,(d_s - \delta)\,g}}$. In diesem Falle ist $r = r_h$.

Indem Vff. die Anzahl der Teilchen eines nach SCHULZE bereiteten As_2S_3-*Soles* ultramikroskopisch bestimmen und φ das Volumen der gel. Teilchen pykno-

metrisch ermitteln, finden sie nach Formel I. für den Radius des As_2S_3-Teilchens $60 \cdot 10^{-7}$ cm. Um den Radius nach der Formel II. zu ermitteln, wurde für dasselbe As_2S_3 die Geschwindigkeit der Sedimentation in einem langen, senkrecht stehenden Rohre bestimmt. Unter der Wrkg. der Schwerkraft senken sich die Teilchen, und man beobachtet, daß die gefärbte Grenze des Sols allmählich nach unten sich bewegt. Die Beobachtung der Bewegung dieser Grenze gibt unmittelbar die Größe der Geschwindigkeit n für die Formel II. Die entsprechenden Zähigkeitsbestst. sind nach der Durchfließmethode von OSTWALD bestimmt. Für r_h wurde nach dieser Methode gefunden $r_h = 56 \cdot 10^{-7}$ cm. Des weiteren bestimmen die Vff. die Größe der D. der Teilchen mit dem gebundenen Lösungsmittel für verschiedene Konzentrationen des As_2S_3-Sols. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **12**. 6—11. Januar 1913. [2/11. 1912.] Kiew.) FISCHER.

Georg Gehlhoff und **Hans Rukop**, *Elektrizitätslehre I.* Bericht über Fortschritte von April bis Oktober 1912 (Elektrostatik, Elektrizitätsleitung in festen u. fl. Körpern, Thermoelektrizität, Thomsoneffekt usw., Funkenentladung, Erscheinungen in Geißlerröhren, lichtelektrischer Effekt, Ionen und Elektronen, Kanalstrahlen, Röntgenstrahlen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **7**. 1—16. 1/3. Danzig-Langfuhr.) BLOCH.

A. Grumbach, *Verzögerung der Elektrolyse durch eine polarisierende elektromotorische Kraft.* Wenn man eine Elektrode durch eine EMK. polarisiert, die zur Elektrolyse ausreicht, so kann man fragen, ob die Elektrolyse gleichzeitig mit der Einschaltung der EMK. eintritt, oder ob sie erst nach einer bestimmten Zeit t beginnt. Wenn dann im letzteren Falle der Strom eine kürzere Zeit als t geschlossen ist, so darf man keine Gasblasen bemerken, wenn auch die angelegte EMK. bei längerer Dauer eine kontinuierliche Elektrolyse hervorrufen würde. Zur Unters. diente das Ende eines eingeschmolzenen Pt-Drahtes, der in verd. Schwefelsäure eintauchte und mikroskopisch beobachtet wurde. Die Dauer des Stromschlusses betrug 0,12 Sekunden. Es wurde festgestellt, daß eine EMK. m unter diesen Bedingungen keine Gasblasen erkennen ließ, wohl aber bei längerem Stromschlusse. Bei Anwendung einer stärkeren EMK. M traten aber Gasblasen selbst bei einer Stromdauer von 0,12 Sekunden auf. Der Unterschied zwischen m und M hängt von dem Durchmesser des Platindrahtes ab und verschwindet mit abnehmendem Durchmesser. Bei kathodischer Polarisierung wurden m und M gleich 0,95 V, wenn der Durchmesser 0,01 mm betrug; bei anodischer Polarisierung war $m = M = 1{,}21$ V schon für den Durchmesser 0,02 mm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 542—43. [12/2.*].) MEYER.

C. Gutton, *Über die Dauer der Einstellung der elektrischen Doppelbrechung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 1002—5; C. **1912**. I. 312.) Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die zeigt, daß die Änderungen der elektrischen Doppelbrechung in einem elektrischen Felde von variabler Intensität den Änderungen der elektrischen Kraft nicht genau folgen. Die Unters. an *Schwefelkohlenstoff* u. *Bromnaphthalin* zeigte, daß die elektrische Doppelbrechung in der zweiten Fl. schneller vollständig verschwindet, als in der ersten. Ebenso wie Bromnaphthalin verhält sich auch *Nitrobenzol*. Die KERRschen Konstanten dieser Fll. sind größer als die des CS_2. *Benzol*, *Toluol* u. *Cumol* besitzen eine kleinere KERRsche Konstante als CS_2, und ihre elektrische Doppelbrechung stellt sich weniger schnell ein.

Nach einer Theorie von LANGEVIN (Le Radium **7**. 249; C. **1910**. II. 1120) erfordert die Orientierung der Moleküle eine gewisse Zeit von der Größenordnung

der Relaxationszeit MAXWELLs. Diese Orientierung erfolgt um so schneller, je größer das elektrische Moment des Moleküls ist. Für die Geschwindigkeit der Einstellung der elektrischen Doppelbrechung ist die Viscosität nicht von Bedeutung, wohl aber die Größe der KERRschen Konstanten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 387—89. [3/2.*].) MEYER.

E. Pringsheim, *Zur Theorie der Luminescenz.* Durch Anwendung der Quantenhypothese kann man herleiten, daß bei der Luminescenz durch Resonanz gerade wie bei der schwarzen Strahlung sich die maximale Intensität mit steigender Temp. nach der Seite der kurzen Wellen zu verschiebt. Diese Betrachtung gilt für Vorgänge, bei denen Emissions- und Absorptionsvermögen von der Strahlungsdichte unabhängig sind. Für derartige luminescierende Körper wird sich das Verhältnis des Emissions- zum Absorptionsvermögen für sämtliche Wellenlängen, für welche überhaupt infolge der Anwesenheit von Dispersionselektronen Emission auftritt, von einer Spektrallinie zur anderen in der gleichen Weise mit der Wellenlänge ändern, wie das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für eine gewisse andere Temp. Für Fluorescenz und Phosphorescenz, wo die erwähnte Bedingung nicht eintrifft, sind keine Gesetzmäßigkeiten dieser Art zu erwarten, wohl aber etwa bei Elektroluminescenz im Geißlerrohr. (Physikal. Ztschr. **14**. 129—31. 15/2. [15/1.] Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

George K. Burgeß, *Der gegenwärtige Stand der Temperaturskala.* Vf. gibt eine Übersicht über die zurzeit gebräuchlichen Temperaturskalen, ihren theoretischen Charakter, ihr Anwendbarkeitsintervall, ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Die thermodynamische Skala ist das theoretische Ideal, auf das die Gasskalen bezogen werden. Von sekundären Skalen wird besonders das Platinwiderstandsthermometer empfohlen, das weit genauer ist, als die Thermoelemente, bei denen die E.M.K. längs des Drahtes stört. Eine Tabelle der gut bestimmten Fixpunkte wird gegeben und eine internationale Einigung auf eine gemeinsame Temperaturskala angeregt. (Physikal. Ztschr. **14**. 152—58. 15/2. [8/1.] Washington. U. S. A. Bureau of Standards.) BYK.

Pierre Duhem, *Über zwei fundamentale Ungleichungen der Thermodynamik.* (Vgl. S. 980.) Thermodynamische Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 421—24. [10/2.].) MEYER.

Edm. van Aubel, *Über die latente Verdampfungswärme der Metalle.* Es wird die *Regel von Trouton*, nach der das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärme einer Fl. zur absol. Siedetemp. eine Konstante ist, *auf Quecksilber*, *Cadmium*, *Zink*, *Wismut* und *Magnesium* angewendet. Die Verdampfungswärmen sind den Messungen von WEHNELT und MUSCELEANU (Verh. Dtsch. Phys. Ges. **14**. 1034) entnommen. Die TROUTONsche Konstante liegt bei den ersten vier Metallen dicht bei dem normalen Werte 20. Für Mg, dessen Siedetemp. nicht bekannt ist, berechnet sich dieselbe mittels der TROUTONschen Konstanten zu 1792°, während Grüneisen 1810° berechnet hatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 456—57. [10/2.*].) MEYER.

A. C. D. Rivett, *Berichtigung.* In der Abhandlung des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 537; C. **1912**. II. 1519) sind versehentlich falsche Diagramme abgedruckt worden. Jetzt werden die richtigen mitgeteilt. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 253—54. 28/1. 1913. [Nov. 1912.] Melbourne.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Jas. Levis Howe, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.* Zusammenfassung der wichtigsten Veröffentlichungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie während des Jahres 1912. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 184 bis 199. Febr. 1913. [30/12. 1912.].) STEINHORST.

H. Ambronn, *Über die Dispersion der Doppelbrechung in den Mischkrystallen von Strontium- und Bleidithionat.* Vf. löste die Komponenten in gleichen Mengen und überließ die filtrierte Mischung sich selbst, bis sich einige große Krystalle gebildet hatten; letztere wurden dann entfernt, die Lsg. etwas verdünnt und wieder an einen ruhigen Ort gestellt. Von den auf diese Weise erhaltenen Mischkrystallen wurden keilförmige Spaltstücke hergestellt, deren Kante parallel zur Achse verläuft, und die sich zur genaueren Messung der Dispersion der Doppelbrechung gut eignen. Für letztere, also für das Verhältnis der Stärke der Doppelbrechung für bestimmte Wellenlängen im Rot und im Blau oder Violett wird eine Formel aufgestellt, auch wird der Verlauf der Brechungsexponenten und der Gangunterschiede in den Mischkrystallen graphisch dargestellt. Von entsprechenden Unterss. unter Zuhilfenahme genauer chemischer Analysen erwartet Vf. Aufschluß darüber, welche Mischungsregel dem optischen Verhalten am besten entspricht, sowie über den molekularen Aufbau der Mischkrystalle u. der reinen Salze. (Ztschr. f. Krystallogr. **52**. 48—57. 4/3. Jena.) ETZOLD.

Ernst Cohen und **J. F. Kröner**, *Physikalisch-chemische Studien über Tellur. I.* Es wird nachgewiesen, daß Tellur den dynamisch-allotropen Stoffen zuzuzählen ist, daß also seine Eigenschaften in hohem Maße mit seiner Vorgeschichte zusammenhängen. Bestimmt wurde stets die D. der verschiedenen Präparate. Unter anderem wurde festgestellt, daß sich die D. von Präparaten, die während einiger Zeit auf die Schmelztemp. erhitzt worden waren, und die D. von solchen, die in der Nähe der Zimmertemp. dargestellt waren, bei einer dazwischenliegenden Temp. 350° einander nähern. Die Temperaturänderung verursacht eine Verschiebung des Gleichgewichts $Te_A \rightleftharpoons Te_B$. Die in der Literatur bisher angegebenen „Konstanten" des Tellurs mit Ausnahme des Atomgewichts sind zu streichen. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 587—611. 11/3. 1913. [31/12. 1912.] Uttrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

William Cudmore Mc Cullagh Lewis, *Photokinetik von Natriumhypochloritlösungen.* Neutrale und alkal. wss. Lsgg. *von Natriumhypochlorit* werden durch das Licht einer Quecksilberdampfuviollampe hauptsächlich zu NaCl und O zers.; die wirksamen Strahlen sind die sichtbaren, besonders die blauen und violetten und die ultravioletten. Die durch Titrationen mit As_2O_3 gemessene Geschwindigkeit gibt eine Konstante erster Ordnung: bei ca. 25° war $k = 0{,}0685$ für eine neutrale Lsg., als die Lampe mit 4,25 Amp. betrieben wurde. Alkal. Lsgg. sind viel beständiger; der photochemische Effekt durch gewöhnliches Glas ist kleiner; er sinkt ferner bei Abnahme des Stromes in der Lampe. Der Hauptunterschied zwischen Uviolglas und gewöhnlichem Glas besteht darin, daß jenes eine starke Doppellinie ($\lambda = 3144$) durchläßt, die von der Lsg. absorbiert wird. Die Gültigkeit des GROTTHUS-DRAPERschen Gesetzes wird dadurch bewiesen, daß beim Einschalten einer Kaliumferrocyanidlsg., die selbst Zers. erleidet, oder einer zweiten Hypochloritlsg. als Lichtfilter die Geschwindigkeit der Rk. Null wird. Da die Rk. auch im Dunkeln langsam verläuft, wirkt das Licht als Katalysator. *Photokatalyse* kann als Autosensibilisation in den verschiedenen Schichten eines lichtabsorbieren-

den Mediums erklärt werden. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2371—82. Dez. 1912. London. Univ. College. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Koenig und **E. Elöd**, *Über das Nachleuchten in reinem Stickstoff nach Durchgang elektrischer Entladungen.* Die Vff. haben die von STRUTT beschriebenen Verss. (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **85**. 219; C. **1911**. II. 346) wiederholt und können die von STRUTT gemachten Beobachtungen, im Gegensatz zu COMTE (vgl. S. 994) bestätigen. Sie fanden, daß die Intensität und Dauer des Nachleuchtens abhängig vom Gasdruck ist. Je niedriger dieser ist, desto länger dauert die Luminescenz an. Die auffallende Beobachtung COMTEs, daß bei 10 bis 15 mm Druck in Bombenstickstoff ein schön blaues Nachleuchten auftritt, erklären die Vff. durch die Annahme, daß außer Sauerstoff noch andere Verunreinigungen (z. B. kohlenstoffhaltige Gase aus dem Hahnfett) in dem Gase anwesend waren. Denn sehr geringe Spuren von KW-stoffen, die im Spektrum der Entladungsbahn kaum noch erkennbar sind, beeinflussen das Nachleuchten erheblich. Bei fortschreitender Reinigung des Stickstoffs von fremden Gasen, insbesondere von Sauerstoff, wird das Nachleuchten nicht schwächer, sondern stärker u. von immer längerer Lebensdauer. Vff. schließen sich daher der Annahme STRUTTs an, daß das gelbe Nachleuchten mit dem Entstehen von *aktivem Stickstoff* (freien N-Atomen) bei der Entladung zusammenhängt. (Physikal. Ztschr. **14**. 165—67. 15/2. [1/2.] Karlsruhe. Techn. Hochschule. Chem. Inst.) BUGGE.

G. Scagliarini und **A. Casali**, *Anodische Oxydation des Ammoniaks in saurer Lösung in Gegenwart von Silbersalzen.* (Gazz. chim. ital. **43**. I. 30—36. 30/1. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ. — C. **1913**. I. 994.) CZENSNY.

Jean Becquerel, **L. Matout** und **Fräulein W. Wright**, *Über das Hallphänomen beim Antimon.* Wie J. BECQUEREL gefunden hatte (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1795; C. **1912**. II. 591), ist das Hallphänomen des Wismuts bei der Temp. der fl. Luft größer als bei gewöhnlicher Temp. und setzt sich aus zwei Effekten zusammen, die verschiedenen Gesetzen gehorchen. Der eine Effekt ändert sich proportional der Intensität des magnetischen Feldes, der andere erreicht einen Sättigungszustand. Es sollte untersucht werden, ob das Hallphänomen auch bei anderen Metallen als Übereinanderlagerung mehrerer verschiedener Effekte zu betrachten ist. Beim Antimon sind die beobachteten Erscheinungen zwar ebenso eindeutig wie beim Wismut, aber hiervon verschieden und noch nicht aufgeklärt. Der Halleffekt ist bei tiefen Tempp. größer und hängt von der Orientierung der Krystalle des Antimons im Magnetfelde ab. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Potentialdifferenz zweier gegenüberliegender Punkte von der Stärke des magnetischen Feldes darstellen, setzen sich aus zwei Geraden zusammen, die durch eine Wendepunktskurve verbunden sind. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 463—66. [10/2.*].) MEYER.

M. Fort, *Verwitterung von Krystallen unter Wasser.* Der Vf. beschreibt einen Fall von *Krystallwasserabgabe bei Ggw. von überschüssigem Wasser.* Gewöhnliche *Natriumsulfitkrystalle*, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, verwittern beim Aufbewahren; werden die verwitterten Krystalle in überschüssiges W. gebracht, so werden sie klar und durchsichtig. Erhitzt man nun das Reagensrohr gelinde, so werden die klaren Krystalle wieder opak und pulverig und verwittern wieder. Die gravimetrische Best. des Wassergehaltes ergab für die klaren Krystalle annährend 7 Mol. H_2O, nach dem 1 Minuten dauernden Erhitzen unter W. aber hatten die Krystalle etwa $^1/_4$ desselben verloren. Als Ursache davon darf angenommen werden, daß die

Dehydratation der Krystalle infolge der Temperaturerhöhung schneller eintritt, als die Lsg. bewirkt werden kann. Dafür spricht die große Geschwindigkeit der Verwitterung der Krystalle an der Luft bei Temperaturanstieg. Weniger wahrscheinlich ist als Ursache lokale Sättigung mit Ablagerung von wasserfreiem Salz anzunehmen. (Chem. News **107**. 86. 21/2. Bradford. Techn. College.) BLOCH.

Otto Nielsen, *Beiträge zum System Kalk-Phosphorsäure-Kieselsäure.* Vf. bestimmte einige Punkte in den Schmelzdiagrammen $CaO\cdot P_2O_5$ und $SiO_2\text{-}Ca_3P_2O_8$. *Dreibasisches Kalkphosphat*, $Ca_3P_2O_8$ (F. 1550°), ist durch CO nicht reduzierbar; durch Kohle wird es oberhalb 1400° reduziert. Kieselsäure macht aus $Ca_3P_2O_8$ in neutraler Atmosphäre kein P_2O_5 frei, geht aber mit Kalkphosphat oberhalb 1150° chemische Rkk. ein. Im festen Zustande erfolgen Umlagerungen. Die Schmelzkurve $SiO_2\text{-}Ca_3P_2O_8$ zeigt bei 1630° und der Zus. $Ca_3P_2O_8\cdot 3SiO_2$ ein starkes Schmelzpunktsmaximum. Es liegt eine durch Kohle vollständig reduzierbare Verb. vor; Vf. stellt für diese einige hypothetische Konstitutionsformeln auf. F. von *Calciummetaphosphat*, CaP_2O_6, 1020°; von *Calciumpyrophosphat*, $Ca_2P_2O_7$, 1250°. Aus eigenen Schmelzverss. mit P_2O_5 und SiO_2, sowie Verss. von HÜTTNER (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 216; C. **1908**. II. 927) folgert Vf., daß außer dem einfach Silicylphosphat, $SiO_2\cdot P_2O_5$, *zweifach Silicylphosphat*, $2SiO_2\cdot P_2O_5$, und *dreifach Silicylphosphat*, $3SiO_2\cdot P_2O_5$, existieren. Die beiden ersteren spalten beim Erhitzen P_2O_5 ab, das letztere schm. unzers. in der Knallgasflamme. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 97—112. 8/1.) GROSCHUFF.

A. Sénéchal, *Über die violetten Chromisulfate.* Man nimmt im allgemeinen die Existenz von zwei violetten Chromisulfaten an: $Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ u. $Cr_2(SO_4)_3\cdot 15H_2O$. Das *Chromisulfat* enthält immer *Alaun*, welches aus den zu seiner Darst. benutzten Materialien stammt. Auf Zusatz von A. zur Lsg. des rohen Salzes fällt der Alaun zuerst aus, dann scheidet sich das reine Chromisulfat in violetten, perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche je nach der Temp. und Konzentration der Lauge zwischen 16 und 17,5 Mol. H_2O enthalten. Die basischen Salze sammeln sich in den letzten Teilen an. — Die so erhaltenen Sulfate hinterlassen beim Stehen in trockener Luft ein *Hydrat* $Cr_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$. Der Dampftension, sowie der scheinbaren Dehydratationsgeschwindigkeit nach läßt sich auch die Existenz definierter *Verbb.* $Cr_2(SO_4)_3\cdot 17H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3\cdot 16H_2O$ und $Cr_2(SO_4)_3\cdot 15H_2O$ annehmen. Ihre Lösungswärmen bei 14° sind in Tabelle I. angegeben. Das Sulfat $Cr_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$

I.			II. $[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3$
$Cr_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$	10,13	Cal.	$[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3\cdot 2H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3\cdot 15H_2O$	8,30	1 mol g	$[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3\cdot 3H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3\cdot 16H_2O$	7,49	in 24 l	$[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3\cdot 4H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3\cdot 17H_2O$	6,35	Wasser	$[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3\cdot 5H_2O$

gibt im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam W. ab. Bei etwa 30° beginnt eine tiefgehende Veränderung desselben; im Vakuum bei 40° wird es grün und verwandelt sich in ein komplexes Sulfat, dessen Ionen (SO_4) teilweise maskiert sind. Die Dehydratationsgeschwindigkeit scheint zuerst konstant zu bleiben und nimmt plötzlich ab im Moment, wo das Salz die Zus. $Cr_2(SO_4)_3\cdot 12H_2O$ überschreitet. Die Menge des gebildeten grünen Komplexsalzes ist dann sehr gering. Die Umwandlung des violetten Salzes in grünes Salz und die Dehydratation des Sulfats $Cr_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$ sind zwei verschiedene Erscheinungen, welche unter den gleichen Bedingungen mit verschiedener Geschwindigkeit stattfinden. Die zweite Erscheinung läßt das *violette Sulfat* $Cr_2(SO_4)_3\cdot 12H_2O$ entstehen, und dieses sehr un-

beständige Salz hat die Tendenz, sich schon bei 30° im Vakuum in das *grüne Komplexsalz* umzuwandeln. In Übereinstimmung mit den Ansichten WERNERS ist das violette Sulfat das weniger hydratisierte und enthält 12 Mol. Konstitutionswasser. Die verschiedenen Chromisulfate können im festen Zustande auch durch die in Tabelle II. angeführten Konstitutionsformeln ausgedrückt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 552—55. [17/2.*].) BLOCH.

Fritz Klein, *Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in I. A.* ($\lambda = 7228$ *bis* $\lambda = 2088$). Die durch die Beschlüsse der Internationalen Assoziation für Sonnenforschung geforderte Neubest. der Spektrallinien, bezogen auf die rote Cd-Linie, wird hier für Pb ausgeführt. Im Bogen befand sich das Pb auf Kohleelektroden, die nach Möglichkeit vom Spalt abgeblendet wurden; bei den Funkenaufnahmen verwandte Vf. Pb-Stäbe. Vergleichsspektrum war das von Fe. Die vom Vf. selbst frisch bereiteten rotempfindlichen Platten, sensibilisiert mit einem Gemisch von Pinaverdol, Dicyanin, Pinacyanol, Homocol, waren außerordentlich empfindlich. Das Spektrum wurde von $\lambda = 600$ bis $\lambda = 250$ $\mu\mu$ in zweiter Ordnung photographiert, der Rest in erster Ordnung. Dadurch, daß jede Platte, die 500 Angströmeinheiten faßte, das Gebiet der anschließenden zur Hälfte überdeckte, wurde eine kontinuierliche Linienreihe von $\lambda = 2088$ A bis $\lambda = 4340$ A erzielt. Eine Lücke bis zur Linie $\lambda = 5005$ wurde in der Weise überbrückt, daß Pb direkt im Fe-Bogen verdampfte, wobei man ziemlich sicher ist, keine Verschiebung der Linien zu erhalten. Den Wert der Platten von 5895 aufwärts bestimmte Vf. in der Weise, daß er für die Na-Linien den richtigen Wert erhielt. Sie stimmten bis auf 0,003 A. Im kurzwelligen Gebiet wurden die Pb-Linien 2237 und 2189 als neue Normalen benutzt. Die Funkenlinien ergaben geringere Genauigkeit als die Bogenlinien, weil sie stärker abschattiert sind. Die gemessenen Linien sind in Tabellen vereinigt und daneben die Werte von EDER und VALENTA, THALÉN, EXNER und HASCHEK, KAYSER und RUNGE gestellt. Die von KAYSER und RUNGE bemerkte gesetzmäßige Lagerung der Pb-Linien, daß sich eine Gruppe von 10 Linien dreimal mit gleichen Schwingungsdifferenzen wiederholt, wird hier an dem genaueren, vom Vf. gewonnenen Material geprüft. Die Linien der Verunreinigungen des Pb und der Kohle sind besonders zusammengestellt, ebenso die Luftlinien im Funkenspektrum. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **12**. 16—30. Februar. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

V. Kohlschütter und **Theodor Toropow**, *Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle I. Über das schwarze Silber.* Unter gewissen Bedingungen entsteht das durch den elektrischen Strom abgeschiedene oder durch Reduktionsmittel gefällte Ag nicht in der bekannten krystallinischen weißen, sondern in einer mehr oder weniger schwarzen Form. Diese ist nicht beständig, sondern wandelt sich je nach der Natur der Lsgg. etc. in die weiße Form um. Zahlreiche Beobachtungen machen es den Vff. wahrscheinlich, daß es sich hierbei nicht um eine allotrope Umwandlung handelt, sondern daß das schwarze Silber ebenfalls krystallinisches Ag in sehr feiner Verteilung ist, so daß es eine Mittelstellung zwischen dem krystallinischen und dem kolloidalen Zustand darstellt. Da es unbeständig ist, so wurde es während der Entstehung u. Umwandlung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden Elektrolysen in verschiedenen Ag-Salzlösungen zwischen einer kleinen Kathode und einer großen Anode bei wechselnden Spannungen u. Stromstärken ausgeführt. Es ergab sich, daß das Auftreten der schwarzen Form eng zusammenhing mit einem scharfen Maximum der Kurve Spannung/Stromstärke, die offenbar durch eine Verarmung der die Elektrode berührenden Lsg. an Ag-Ionen bedingt ist. Ein Gehalt der Lsg. an S. beschleunigt die Umwandlung in die weiße

Form, ein Gehalt an OH-Ionen hemmt sie. Bei Stromunterbrechung wandelt sich die schwarze Form sehr rasch in die weiße um, was offenbar mit capillarelektrischen Erscheinungen zusammenhängt. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 161—68. 15/2. 1913. [3/12. 1912.] Bern. Anorgan. Chem. Lab. der Univ.) SACKUR.

V. Kohlschütter, Th. Toropow und W. Pfander, *Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle II. Über das durch Metalle gefällte Silber.* (Vgl. vorst. Referat.) Bei der Ausfällung des Silbers durch Metalle entstehen je nach der Natur des fällenden Metalles und der Lsg. mehr oder weniger schwarze Modifikationen. Es wurde erkannt, daß unter bestimmten Bedingungen auch ganz bestimmte Formen und Färbungen erhalten werden können, und zwar ist maßgebend für die Form des ausgefällten Metalles die Geschwindigkeit, mit der das fällende Metall sein Potential gegen die Lsg. ändert. Je langsamer diese Potentialänderung erfolgt, um so länger scheidet sich das schwarze Silber ab. Unedlere Metalle fällen schwärzeres Silber als edlere. Außer der elektrischen Natur des fällenden Metalles ist jedoch auch die etwaige B. von kolloidalen Hydroxyden von Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des gefällten Silbers. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 169—72. 15/2. 1913. [3/12. 1912.] Bern.) SACKUR.

V. Kohlschütter und Hermann Schacht, *Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle. III. Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Abscheidung von Silber.* (Vgl. vorst. Referat.) Wenn eine ammoniakalische Silberlsg. in Ggw. fremder Metallsalze elektrolysiert wird, so ändert sich die Form des ausgeschiedenen Ag in ganz charakteristischer Weise, je nach der Natur des zugesetzten Metalles. Zur Unters. dieser Erscheinung wurde in einen kleinen Glastrog elektrolysiert, in welchem die Kathode durch ein seitlich angebrachtes Mikroskop beobachtet werden konnte. Die erhaltenen Niederschläge werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Der Kathodennd. ist etwas schwerer als dem FARADAYschen Gesetz entspricht; er enthält mehr Ag, als theoretisch berechnet wird, aber nur ganz geringe Mengen des zugesetzten Metalles. Wahrscheinlich bilden sich kolloidale Metallhydroxyde, die als Keime für die Krystallisation des Ag wirken. Dementsprechend hängt das Aussehen der Ndd. auch von dem Alter der benutzten Lsg. ab. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 172—81. 15/2. 1913. [3/12. 1912.] Bern.) SACKUR.

V. Kohlschütter, *Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle. IV. Die Abscheidung des Silbers aus Lösungen komplexer Salze.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu älteren Anschauungen stellt Vf. die Hypothese auf, daß das Entstehen festhaftender Ag-Ndd. aus stark komplexen Salzlsgg., z. B. aus KCN, auf das Vorhandensein geringer Mengen kolloidaler Ag-Verbb. zurückzuführen ist, die primär von der Elektrode adsorbiert werden. Tatsächlich gelang es bei sehr kurz dauernder Elektrolyse, auf Pt-Kathoden farbige Schichten zu erhalten, die große Ähnlichkeit mit den sog. Photohaloiden besitzen, u. zwar aus verschiedenen komplexen Salzen des Ag, besonders bei Ggw. geringer Mengen von Alkali. Taucht man diese Kathoden dann in ammoniakalische oder neutrale $AgNO_3$-Lsgg. und elektrolysiert weiter, so erhält man ebenfalls festhaftende Ndd., wie sie sonst nur in den stark komplexen Salzlsgg. erhalten werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 181—84. 15/2. 1913. [3/12. 1912.] Bern.) SACKUR.

Ad. Sieverts und E. Bergner, *Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in flüssigen Kupferlegierungen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **74.** 277; C. **1910.** I. 1680.) In der vorliegenden Arbeit wurde die *Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Legierungen des Kupfers mit Gold (Silber, Platin), mit Sauerstoff und mit Schwefel* gemessen. Die

Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temp. ist von derselben Art, wie bei reinem Kupfer: zunehmende Löslichkeit mit steigender Temp., Proportionalität zwischen gel. Menge und der Quadratwurzel des Gasdruckes. Bei den stark sauerstoffhaltigen Legierungen scheint eine Annäherung an das HENRYsche Gesetz stattzufinden. Sauerstoff und Schwefel vermindern das Lösungsvermögen des Kupfers für Schwefeldioxyd in weit höherem Grade als das Gold. Die Ergebnisse lassen sich qualitativ durch die Annahme erklären, daß das Schwefeldioxyd in der Lsg. teilweise unter B. von Cu_2S und Cu_2O zerfällt. Die experimentell gefundene Beziehung zwischen Gasdruck u. gel. Menge $m = kp^{1/2}$ deutet zwar auf einen Zerfall von SO_2-Molekülen in der Lsg., wird aber durch die Annahme einer teilweisen Umwandlung der SO_2-Moleküle in Kupferoxydul u. Kupfersulfür nicht ausreichend erklärt. Silber beeinflußt die Löslichkeit von SO_2 in Cu am wenigsten, Platin am meisten; Gold liegt in der Mitte. — Die bei den Absorptionsverss. mit SO_2 schon früher regelmäßig beobachteten SO_2-Verluste werden verursacht durch eine Verschlackung von Kupferoxydul durch das Porzellan der Gefäße; die entsprechende Schwefelmenge bleibt im Kupfer gelöst.

Durch Zusatz von Gold, Silber oder Platin wird das Absorptionsvermögen des Kupfers weit mehr für Schwefeldioxyd herabgesetzt als für Wasserstoff. — *Silber* spratzt in SO_2 nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 257—70. 14/2. 1913. [20/11. 1912.] Lab. f. angew. Chem. Univ. Leipzig.) BLOCH.

F. Lehmann, *Über Wasserstoffübertragung durch Osmiumdioxyd.* (Vgl. K. A. HOFMANN, S. 227.) Osmiumdioxyd läßt sich mit Vorteil zum Härten von Fetten benutzen, indem es H auf die ungesättigten Fettsäuren überträgt u. Stearinsäure, bezw. Stearin erzeugt. Das Osmiumdioxyd stellt man in der Reaktionsfl. selbst dar, indem man die ungesättigte Fettsäure, z. B. Ölsäure, oder das fl. Fett, z. B. Olivenöl, mit einer geringen Menge Osmiumtetroxyd anreibt und die M. so lange erhitzt, bis eine klare, tiefbraune Lsg. von kolloidalem Dioxyd entstanden ist. Nach der Behandlung mit H läßt sich dem Fett das Osmiumdioxyd durch Tierkohle leicht wieder entziehen. — Die *Fetthärtung* läßt sich als *Vorlesungsversuch* zeigen, wenn man 0,1 g Osmiumtetroxyd mit 10 g Olivenöl anreibt, die M. im Reagensrohr bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt und in die h., klare Lsg. unter ständigem Erwärmen über kleiner Flamme $^1/_2$ Stde. lang H einleitet. Beim Abkühlen der Fl. erstarrt das Fett. (Arch. d. Pharm. **251**. 152—53. 22/2. Königsberg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. N. Pring und **D. M. Fairlie**, *Die Synthese von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen und Drucken.* Die in näher beschriebenem App. ausgeführten Verss. ergaben folgendes Resultat: Unter Anwendung von Kohle in Form von kompakten Stäben oder Röhren verläuft die *Rk. zwischen C u. H* mit oder ohne Katalysator so, daß bei 1200—1300° und 30—50 Atm. Druck nach 2 Stdn. Gleichgewicht eintritt, oberhalb 1400° tritt bei demselben Druck nach $^1/_4$ Stde. Gleichgewicht ein, bei 200 Atm. Druck verläuft die Rk. fast augenblicklich. Sie ist exothermisch. Die relative *Ausbeute an CH_4* wächst mit dem Druck bis zu dem Gleichgewicht, welches der Formel $C + 2H_2 = CH_4$ entspricht. Daraus folgt, daß der Wert $\frac{p - CH_4}{p - (H_2)_2}$ bei jeder Temp. gleich ist. Die Ausbeute an CH_4 bei normalem Druck aus Graphit und H beträgt bei 1200° 0,24%, bei 1500° 0,07%. Bei amorphem C betrugen die korrespondierenden Werte für dies metastabile Gleichgewicht 0,36,

resp. 0,18%. (Journ. of Ind. and. Engin. Chem. **4**. 812—18. November [September*] 1912. Manchester.) GRIMME.

Elisabeth Róna, *Über die Geschwindigkeit der gegenseitigen Wirkung des Broms und der einwertigen, gesättigten aliphatischen Alkohole in wässeriger Lösung.* Es sollte die Wrkg. des Broms auf die Anfangsglieder der aliphatischen Alkohole geprüft werden, um bestimmen zu können, nach welcher Richtung hin der Verlauf der Rk. von der Konstitution der Alkohole, von der Zahl der Methylengruppen u. von der Verzweigung der Kohlenstoffkette beeinflußt wird. In den Kreis der Unters. gezogen wurde *Propylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Isopropylalkohol, Sekundärer Butylalkohol, Trimethylcarbinol und Methylalkohol.* Außerdem wurde zum Vergleich auch die Unters. BUGARSZKYs über die Einw. von Brom auf Äthylalkohol (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 705; C. **1910**. I. 1667) benutzt. Der Methylalkohol zeigt eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit, was seinem sonstigen von dem der übrigen Alkohole stark abweichenden Verhalten entspricht. Die Geschwindigkeitskonstante der nebeneinander liegenden Alkohole der homologen Reihe wächst langsam mit der Zunahme der Äthylengruppen. Bei den sekundären Alkoholen ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten größer. Sehr groß ist der Unterschied zwischen den primären und sekundären Alkoholen; die Konstante des Isopropylalkohols ist rund 10-mal, die des sekundären Butylalkohols rund 15-mal größer als die des entsprechenden primären A. Das bedeutet, daß den größten Einfluß auf das Verhalten des Alkohols die Lage der Hydroxylgruppe hat. Das Trimethylcarbinol zeigt in Übereinstimmung mit seiner Konstitution eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit; da keine Oxydation erfolgen kann, muß ein Zerfall des Moleküls eintreten, was sich bei der verhältnismäßig niedrigen Temp. und der geringen Bromkonzentration nur langsam vollzieht. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 225 bis 248. 28/1. 1913. [17/10. 1912.] Budapest. Tierärztl. Hochschule.) LEIMBACH.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Einwirkung von Calciumpermanganat auf Äthylalkohol.* Wird auf mit *Äthylalkohol* angefeuchtete poröse Tonstückchen Calciumpermanganat getropft, so tritt momentan eine Funkenzerstäubung ein, worauf das Permanganat langsam und stetig glimmt. Das Glimmen dauert ca. 5 Minuten an u. wird begleitet von Dämpfen, die zu Tränen reizen, u. wahrscheinlich aus Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein bestehen. Methylalkohol und Aceton geben keine ähnliche Rk. Isoamylalkohol reagiert etwas weniger lebhaft als A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 219. Februar.) STEINHORST.

Tom Sidney Moore, Donald Bradley Somervell und **John Newton Derry**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumchloracetat und einigen aliphatischen Aminen.* Wenn das bei Einw. eines Amins auf *Kaliumchloracetat* in W. enstehende Prod. nach dem Grade der Substitution des Aminstickstoffs noch weiter mit dem Chloracetat reagieren kann, so wird man nach Gleichung I nur dann eine Konstante erhalten, wenn die zweite und die weiteren Rkk. mit relativ sehr kleiner Geschwindigkeit verlaufen. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so muß k mit der Zeit abnehmen, was jedoch nur beim Methylamin beobachtet wurde; in diesem Falle wurden für den Anfang der Rk. angenäherte Werte für zwei Konstanten nach II erhalten, wo $a = k/(k + k')$, und wie in I A und B die Anfangskonzentrationen des Chloracetats und Amins, x die Abnahme der titrimetrisch bestimmten Alkalinität der Lsg. in der Zeit t sind. Daß die wegen der Kleinheit der Konstanten (SENTER, Journ. Chem. Soc. London **91**. 461; C. **1907**. I. 1784) und der Konzentration sicher sehr geringe Wrkg. der OH′ tatsächlich vernachlässigt werden kann, folgt aus dem Fehlen eines Zusammenhangs zwischen der Konzentration der

OH′ (MOORE, WINMILL, Journ. Chem. Soc. London **101**. 1660; C. **1912**. II. 2045) und den bei 25° gefundenen Werten von k: NH_3 : 0,00038; CH_3NH_2 : 0,0069 (k' = 0,0017); $C_2H_5NH_2$: 0,0042; $(CH_3)_2NH$: 0,025; $(C_2H_5)_2NH$: 0,0030; $(C_3H_7)_2NH$: 0,0020; $(CH_3)_3N$: 0,035; $(C_2H_5)_3N$: 0,00045.

$$\text{I.}\quad \frac{1}{A-B}\log\frac{B}{A}\cdot\frac{A-x}{B-x}=kt. \qquad \text{II.}\quad \frac{1}{A-aB}\log\frac{aB}{A}\cdot\frac{A-x}{aB-x}=(k+k')t.$$

Die Reihenfolge dieser Konstanten stimmt nun fast ganz mit der von MENSCHUTKIN (Ztschr. f. physik. Ch. **17**. 193) für die Rkk. zwischen Aminen und Alkylhalogeniden in Bzl. bei 100° gefundenen überein. Aber auch wenn man von Unstimmigkeiten in den Resultaten MENSCHUTKINs absieht, die durch eine Kritik der Berechnung der Konstanten entdeckt wurden, und die wohl nur durch eine Nachprüfung der Verss. aufgeklärt werden können, wird man aus dieser immerhin auffallenden Übereinstimmung doch nicht den Schluß ziehen können, daß in der wss. Lsg. das nichthydratisierte Amin wirkt, weil man bei einer Korrektur der Konstanten auf die wahre Konzentration der Amine in W. unter Benutzung der Hydrationskonstanten (l. c.) nicht für die Amine, sondern für die Ammoniumhydroxyde in W. annähernde Übereinstimmung mit der MENSCHUTKINschen Reihe findet. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, da natürlich kein Grund für den Parallelismus der Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine in Bzl. u. der Ammoniumhydroxyde in W. einzusehen ist. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2459—67. Dez. 1912. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.) FRANZ.

A. Künkler, *Die Zersetzung der Fettsäuren.* Vf. verfolgte die weitmöglichste Abspaltung von W. neben CO_2 aus Fettsäure durch Wärme unter gewöhnlichem Luftdruck und erhielt aus je 100 Tln. *Handelsolein* von 191, bezw. 192 Säurezahl 6,06, bezw. 6,20% W. und 7,95% CO_2-haltiges Gas. Das Abbauprod. ist ein Gemisch hochmolekularer, teils O-haltiger Körper, nimmt nur Spuren von Alkali auf, ist hochviscos und bei Zimmertemp. kaum flüssig. Eine weitere Abspaltung von W. erfolgt weder durch Wärme, noch in Ggw. mineralischer Substanzen, dagegen schon durch Wärme allein eine weitere Abspaltung von CO_2 unter B. der Endzersetzungsprodd. (KW-stoffe). Die Reaktionstempp. sind bei dem technischen Fettsäuregemisch schwankend. Die Menge des hochmolekularen Abbauprod. betrug 70,3% des Ausgangsmaterials. Jedenfalls lassen sich die Fettsäuren durch Wärme bei gewöhnlichem Luftdruck vollständig abbauen. Das erste hochmolekulare Abbauprod. ist in allen Fällen O-haltig; das hochmolekulare Abbauprod. des Kalksalzes wird (bei möglicher Umlagerung) bei gewöhnlichem Luftdruck und Wärme durch die Ggw. des Kalkes zers. unter erheblicher energischer Gasentw. (CO_2 und brennbare Gase), welche der Ölbildung vorausgeht. (Seifensieder-Ztg. **40**. 17. 1/1.) ROTH-Cöthen.

G. Calcagni, *Basizität von organischen Säuren, die alkoholische Hydroxyle enthalten.* Zusammenfassung der zwei Arbeiten, über welche S. 17 und C. **1912**. II. 1617 bereits referiert worden ist. (Gazz. chim. ital. **43**. I. 12—26. 30/1.) CZENSNY.

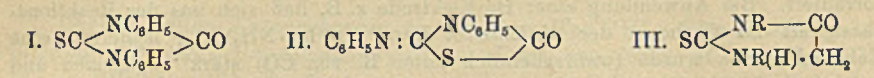
Hans von Halban und **Alexander Kirsch**, *Über die Xanthogensäure und die Kinetik ihres Zerfalls.* (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2418; C. **1912**. II. 1331.) Nachzutragen ist: Die Kinetik des Zerfalls der Xanthogensäure wurde in acht Lösungsmitteln (CS_2, Lg. [Hexan], Chlf., Bzl., Nitrobenzol, Ä., Aceton u. A.) studiert. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier weit größer als in allen bisher untersuchten Fällen. Zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln und deren Dielektrizitätskonstanten besteht keine Beziehung. Dagegen scheint auch hier, wie beim Zerfall

der Sulfin- u. Ammoniumsalze (v. HALBAN, Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 129; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 57; C. **1907**. I. 953; **1909**. II. 1186) die Hydroxylgruppe eine besondere Rolle zu spielen. Jedoch verläuft der Zerfall der Xanthogensäure, im Gegensatz zu den erwähnten Rkk., in Lösungsmitteln, deren Formel eine Hydroxylgruppe enthält, schneller als in anderen. Der Zerfall verläuft in Lösungsmitteln, in denen er rasch erfolgt, nach der ersten Ordnung. In Lösungsmitteln, in denen die S. langsam zerfällt, zeigen die Konstanten erster Ordnung steigenden Gang; in extremen Fällen entsteht so ein typisch autokatalytischer Verlauf. Außer dem A. und seinen Homologen wirken noch verschiedene Stoffe (Methyl-, Propylalkohol, Eg., Aceton, Tribromphenol u. Triphenylcarbinol) bereits in sehr kleiner Konzentration beschleunigend auf den Zerfall der S. — Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ist viel kleiner als bei anderen monomolekularen Rkk.; sie läßt sich durch die ARRHENIUSsche Formel gut wiedergeben. Zur Verfolgung der Rk. wurde die Titrationsmethode von RUPP u. KRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4157; C. **1903**. I. 202) geeignet befunden. — Das *Mol.-Gew. der Xanthogensäure* wurde in Bzl. kryoskopisch, in CS_2 ebullioskopisch ermittelt. Die S. verhält sich in beiden Lösungsmitteln im Gegensatz zu Carbonsäuren normal.

Gelegentlich wird gerügt, daß der Ausdruck *„beständig“* vielfach noch für Systeme gebraucht wird, welche sich innerhalb der in Betracht kommenden Zeit praktisch nicht verändern, ohne Rücksicht darauf, ob sich solche Systeme im Gleichgewicht befinden oder nicht. Man sollte hier besser die Bezeichnung *„haltbar“* verwenden. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 325—60. 14/2. 1913. [14/10. 1912.] Chem. Inst. Univ. Würzburg.) BLOCH.

Augustus Edward Dixon und **John Taylor**, *Über die Konstitution und Reaktionen von Thioharnstoffen.* Die Vff. suchten Antwort auf folgende Fragen zu erhalten: 1. Hat eines der sogenannten *Thiocarbamide*, $NR_2 \cdot CS \cdot NR_2$ (worin R = H oder ein Substituent), die statische Konfiguration einer *Imidothiocarbaminsäure*, $NR_2 \cdot C(:NR) \cdot SR$? 2. Wenn nicht, erleiden Thiocarbamide, wenn sie in Derivate der Imidothiocarbaminsäure, $H_2N \cdot C(:NH) \cdot SH$, übergehen, vorher eine tautomere Umlagerung, und wenn eine solche nicht stattfindet, durch welchen Mechanismus wird ein Thioharnstoff, $[NH_2 \cdot C(SH):NH]$, hervorgebracht? Zu diesem Zweck treten sie a) in eine Diskussion der hauptsächlichen synthetischen Methoden ein, nach welchen Thiocarbamide, $NR_2 \cdot CS \cdot NR_2$, erhalten werden, b) in ein vergleichendes Studium ihrer Eigenschaften (Refraktion), Basizität und der Eigenschaften verwandter Verbb. von bekannten Konstitution; c) in Verss., deren Ergebnisse unten mitgeteilt sind. Das Ergebnis der Diskussion, welche in Kürze nicht wiedergegeben werden kann, ist das folgende: Thiocarbamid und seine monohydrischen Substitutionsderivate, welche KW-stoffradikale nicht an den Schwefel gebunden enthalten, haben die symmetrische Konfiguration $H_2N \cdot CS \cdot NH_2$, so lange wenigstens, als diese Verbb. unter statischen Bedingungen bleiben. Überdies ist es sehr wahrscheinlich, wenn auch nicht so sicher, daß die entsprechenden Acylderivate ähnlich konstituiert sind. Jedoch enthalten viele Einwirkungsprodd. derselben zweifellos den Atomkomplex $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot SH$, in substituierter Form. In einem solchen Falle muß die Stammsubstanz jedenfalls sich verhalten haben, als ob sie ein Thioharnstoff wäre. So z. B. bei der *Einw. von Carbonylchlorid* auf *Thiocarbanilid;* das zu erwartende Reaktionsprod. ist Carbonylthiocarbanilid (I.); aber das erhaltene Prod. (II.) ist, obwohl es den gleichen Namen trägt, ein Isomeres davon, indem sich das *Diphenylthiocarbamid* wie ein Diphenylthioharnstoff verhält. Ähnlich liefert ein monosubstituiertes Thiocarbamid, $RNH \cdot CS \cdot NH_2$, bei Behandlung mit Chloressigsäure oder Chloracetylchlorid nicht das Thiohydantoin (III.), sondern das Isothiohydantoin (IV.). Da viele Thiohydantoine dieser Art beständig sind u.

keine Tendenz zum Übergang in Isothiohydantoine zeigen, so muß das Ausgangsthiocarbamid als Thioharnstoff reagiert haben.



Experimenteller Teil. *Thiocarbanilid und Benzoylchlorid.* Molekulare Anteile, in Aceton gelöst, reagieren miteinander unter B. eines *Additionsprod.*, $C_{20}H_{17}ON_2ClS$; fast weißer, fester Körper; F. 112—113° unter HCl-Entw.; auch durch Erhitzen mit A. und durch Zusatz von W. zur Acetonlsg. wird HCl abgespalten, und es entsteht *Benzoyldiphenylthiocarbamid*, $C_{20}H_{16}ON_2S$; hellcitronengelbe Prismen; schm. bei 113° unter Zers. in Benzanilid und Phenylsenföl; die gleiche Zers. erfolgt beim Kochen mit W. (die Zersetzungsprodd. vereinigen sich aber nicht zum Benzoyldiphenylthiocarbamid); mit 1 Äquiv. k. verd. Alkali in alkoh. Lsg. sind die Prodd. Phenylsenföl, Thiocarbanilid und Benzanilid; konz. HCl zers. zu Thiocarbanilid und Benzoesäure. Der im Additionsprod. aus Thiocarbanilid und Benzoylchlorid enthaltene organische Komplex dürfte nicht Benzoyldiphenylthiocarbamid selbst, sondern eine isomere Form des letzteren sein, und ihrer basischen Eigenschaften wegen dürfte die Benzoylgruppe direkt am S-Atom des Ausgangskörpers (Thiocarbanilid) sitzen (vgl. V.). — Mit *Acetylchlorid* liefert *Thiocarbanilid Acetylthiocarbanilid;* anscheinend rhombische Prismen (aus A.); F. 90—90,5° (korr.); unl. in W.; zers. sich beim Kochen damit zu Phenylsenföl und Acetanilid; zll. in h. A.; die alkoh. Lsg. liefert mit alkoh. Silbernitrat einen weißen Nd.; beim Erwärmen tritt Lsg. desselben und Entschweflung ein; in alkoh. Silbernitratlsg. wird der Nd. jedoch kaum angegriffen. — Aus *Benzoylchlorid* und *Benzoyl-a,b-diphenylthiocarbamid* mit Pyridin entsteht *Dibenzoyldiphenylthiocarbamid*, $C_{27}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5CO \cdot NC_6H_5)_2CS$; vgl. DENINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28.** 1322; C. **95.** II. 94); orangegelbe Nadeln (aus A.); F. 161—162° (korr.); zers. sich mit Na-Äthylat zuerst zum Monobenzoyldiphenylthiocarbamid, hierauf zu Benzanilid u. Phenylsenföl (bezw. Phenylthioharnstoff). — Die aus Acetylchlorid u. Benzoyldiphenylthiocarbamid mit Pyridin entstehende Acetylverb. ist sehr unbeständig. — Aus Dibenzoyldiphenylthiocarbamid u. *Chloracetylchlorid* in Acetonlsg. bilden sich Benzoylchlorid u. *Diphenylisothiohydantoin* (VI.). — *a,b-Diphenyl-a-methylthiocarbamid*, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CS \cdot NHC_6H_5$, und Benzoylchlorid, gel. in Aceton, ergeben eine molekulare *Additionsverb.* $C_{21}H_{19}ON_2ClS$; weißer, amorpher, fester Körper; schm. bei 98—99° unter HCl-Entw.; unl. in W.; beim Umkrystallisieren aus A. geht es unter HCl-Abspaltung über in *Benzoyldiphenylmethylthiocarbamid*, $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5CO \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$; cremeweiße Prismen (aus h. A.); F. 130—131°.

Es werden weiter theoretisch behandelt die *Einw. von Alkyl- und Arylhaloiden auf ein Thiocarbamid*, die *Einw. von Carbonylchlorid auf Thiocarbanilid, pentasubstituierte Dithiobiurete* und *Verbb. von halogensubstituierten Thiocarbimiden mit Basen* und *Verbb. von halogensubstituierten Basen mit Thiocarbimiden.* Darüber sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 2502—28. Dezember 1912. Chem. Abt. Univ.-Coll. Cork.) BLOCH.

Fr. Fichter, Karl Stutz und Fritz Grieshaber, *Über die elektrolytische Bildung von Harnstoff und von Acetamidinnitrat.* (Vgl. FICHTER, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 647; C. **1912.** II. 1185.) Vff. haben Lsgg. von *Ammoniumcarbaminat* und NH_3 in W. unter den verschiedensten Bedingungen mit Gleichstrom elektrolysiert u. dabei folgendes festgestellt. Das Ammoniak wird zu Hydroxylamin oxydiert, welches

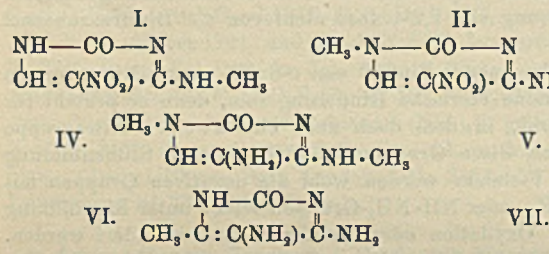
seinerseits das Carbaminat zu *Formamid* reduziert. Das Formamid wird in Ggw. von NH_3 zu *Harnstoff* oxydiert. Dabei werden angreifbare Elektroden merklich korrodiert. Bei Anwendung einer Hg-Elektrode z. B. ließ sich aus der Reaktionsflüssigkeit das Carbonat der *Millonschen Base*, $(O \cdot Hg_2 \cdot NH_2)CO_3$, isolieren, eine Kohlenelektrode wurde (wahrscheinlich unter B. von CO) stark angegriffen und lieferte auch die höchsten Ausbeuten an Harnstoff. Parallel der Harnstoffbildung verläuft bei der Elektrolyse ein Vorgang der Harnstoffzerstörung. Letzterer läßt sich vermeiden, wenn man der Lsg. Methylalkohol zusetzt, doch übt der Alkohol keine eigentliche Schutzwrkg. aus, sondern beteiligt sich selbst an der Rk., wahrscheinlich durch B. von CO, das weiterhin in *Formamid* übergeht. Ähnlich wirken andere oxydable anorganische Stoffe. Außerdem wird ein Teil des NH_3 durch den Strom oxydiert unter B. von Hyponitrit, Stickoxydul, bezw. Nitrit und N und endlich von Nitrat.

Bei Verwendung von *A.* statt $CH_3 \cdot OH$ wird *Acetamidinnitrat* gebildet, das sich auch auf chemischem Wege durch Oxydation von *Aldehydammoniak* mit $Ca(MnO_4)_2$, H_2O_2 und Ammoniumpersulfat über das Acetamid erhalten läßt. Die Umwandlung von *Acetamid* in Acetamidinnitrat läßt sich durch 12 Stdn. langes Erhitzen mit Ammoniumnitrat in fl. NH_3 im Rohr auf 95° erzielen. *Propylalkohol*, in ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlsg. elektrolysiert, ergibt entsprechend *Propionamidinnitrat*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2 \cdot HNO_3$, Krystalle aus A.; F. 126 bis 127°; ll. in W. und in A., das Chloroplatinat (F. 199—200°) ist identisch mit der Verb. von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 178). Ebenso erhält man aus *Butylalkohol Butyramidinnitrat*. Bei den höheren Homologen nimmt die Amidinbildung mit steigendem Mol.-Gew. ab, bei den aromatischen Alkoholen bleibt sie vollständig aus. Zu Vergleichszwecken haben Vff. ferner *Formamidinnitrat* durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit $AgNO_3$ dargestellt, Nadeln aus absol. A., F. 89°; viel weniger hygroskopisch als das HCl-Salz. *Nitrobenzol* in DIVERSscher Fl. (Ammoniumnitrat durch Einleiten von NH_3-Gas in Kältemischung verflüssigt) ließ sich glatt und in guter Ausbeute zu *Azoxybenzol* reduzieren. (Verhandlungen der Naturf.-Ges. Basel **23**. 221—63. 14/1. 1913. [Oktober 1912.] Basel. Anorg. Abt. d. Chem. Anst. Sep. v. Vf.) CZENSNY.

A. P. Lidow, *Die Herstellung von Oxan und die Eigenschaften der Salze des α- und β-Oxans.* Eine Reihe von Verss. hat ergeben, daß ein reines von Peroxan freies *Oxan* erhalten wird, wenn Holzkohle mit N_2O erhitzt wird. Wird Holzkohle mit NO erhitzt, so tritt nicht die B. von α-Oxan, sondern von β-Oxan ein. α-Oxan (O—C≡N) wird im Gegensatz zu β-Oxan (O—N≡C) beim Erhitzen mit Platinasbest nicht zersetzt. Die Salze unterscheiden sich auf ähnliche Weise. α-Oxan zeigt infolge seines Säurecharakters große Analogie mit CO_2, u. erweist sich in wss. Lsg. als schwächere S. wie CO_2. Das Na-Salz des α-Oxans ist hitzebeständig, während das Na-Salz des β-Oxans beim Erwärmen explodiert. Das Ag-Salz der α-Verb. ähnelt dem Carbonat, und erweist sich als nicht lichtbeständig, während dasjenige der β-Verb. lichtbeständiger ist. Das Fe-Salz des α-Oxans aus dem α-Natriumoxanat und $FeCl_3$ ähnelt dem Eisencarbonat, es wird unter Gasentw. zersetzt. Das Fe-Salz des β-Oxans bildet einen intensiv roten, voluminösen Nd. Nach dem Trocknen tritt bei Erwärmung Explosion ein. — Die Ca-Salze des α- und β-Oxans sind amorphe, gelatinöse Substanzen, die in W. löslicher als $CaCO_3$ sind. Mit $MnCl_2$ und α-Natriumoxanat erhält man einen weißen Nd.; das Na-Salz des β-Oxans tritt nicht in Rk. $AlCl_3$ gibt in gleicher Weise mit α-Salz ein Salz, welches sich unter Gasentw. zersetzt. Das β-Salz tritt auch hier nicht in Rk. Beim längeren Aufheben der Salze vermindert sich das Vermögen unter Gasentw. in Zers. über-

zugehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 132—34. Februar 1913. [16/12. 1912.] Charcow. Techn. Inst.) STEINHORST.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine.* Teil VIII. *Über 2,8-Dioxy-1,9-dimethylpurin und 2-Oxy-6,9-dimethylpurin.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **12**. 91; C. **1912**. II. 817.) Erwärmt man eine Lsg. von *2-Oxy-5-nitro-6-methylaminopyrimidin* (I.) in KOH mit CH_3J auf 100°, so entsteht *2-Oxy-3-methyl-5-nitro-6-methylaminopyrimidin* (II.), farblose Krystalle, F. 203°, ll. in h. W., k. Chlf., wl. in Bzl. Bei der Hydrolyse durch Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf 160—170° liefert diese Verb. *2,6-Dioxy-3-methyl-5-nitropyrimidin* (III.), F. 255°; durch Reduktion mit NH_3 u. $FeSO_4$-Lsg. wird sie übergeführt in *2-Oxy-3-methyl-5-amino-6-methylaminopyrimidin* (IV.), harte M., unl. in Ä., Bzl., sll. in A., W. — Pikrat, $C_6H_{10}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen, F. ca. 200° unter Zers., ll. in h. W. — Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methyl-5-amino-6-methylaminopyrimidin mit Harnstoff auf 180° erhält man *2,8-Dioxy-1,9-dimethylpurin* (V.), Platten aus sd. W., die bei 320° noch nicht schm.,



fast unl. in Bzl., wl. in A. — Das durch Reduktion von 2-Oxy-4-methyl-5-nitro-6-aminopyrimidin mittels frisch gefällten $Fe(OH)_3$ zu gewinnende *2-Oxy-4-methyl-5,6-diaminopyrimidin* (VI.) gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein aus h. W. in Nadeln oder Prismen krystallisierendes Diacetylderivat. Löst man dasselbe in KOH, dampft zur Trockne und erhitzt das resultierende K-Salz auf 220—240°, so entsteht *2-Oxy-6,9-dimethylpurin* (VII.), Prismen, die sich bei 315° bräunen, wl. in W., unl. in Bzl., l. in verd. NH_3. (Journ. of Biol. Chem. **14**. 1—7. Februar. YALE University.) HENLE.

A. C. D. Rivett, *Zur Dynamik der Umlagerung: Acetchloranilid ⟶ p-Chloracetanilid bei Gegenwart von Säuren.* Es wurde die Geschwindigkeit der *Umlagerung Acetchloranilid ⟶ p-Chloracetanilid* bei 25° in wss. Lsg. mit verschiedener Konzentration von *Salzsäure als Katalysator* bestimmt und gezeigt, daß nur HCl in dieser Rk. als Katalysator wirkt. Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Konzentration C der HCl wird am besten durch die folgende Gleichung ausgedrückt: $k = (1 - \alpha) C (A + B \alpha C)$, wo α den Dissoziationsgrad bedeutet, und $A = 0{,}050$, $B = 0{,}22$. Aus Unterss. zwischen 0 und 30° bestätigt sich, daß das Verhältnis zwischen Geschwindigkeitskonstante u. absol. Temp. eine Konstante ist. Bei den Tempp. 0,04, 19,98 und 30,04° ist die Geschwindigkeitskonstante, bezw. 0,000613, 0,00694 und 0,02141. Schließlich wurden noch die viel langsamer verlaufenden *Umlagerungen des Acetchloranilids in Ggw. von reinem W. u. wss. Lsgg. von Essigsäure, Oxalsäure, Trichloressigsäure u. Schwefelsäure* bei 60° untersucht. (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 201—16. 28/1. 1913. [Sept. 1912.] Melbourne. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Arthur George Green und **Frederick Maurice Rowe**, *Die alkalischen Kondensationen von Nitrohydrazoverbindungen.* Teil III. *Der Einfluß von o-Gruppen auf ihre Bildung und Kondensation* (vgl. S. 521). Da eine negative o-Gruppe im

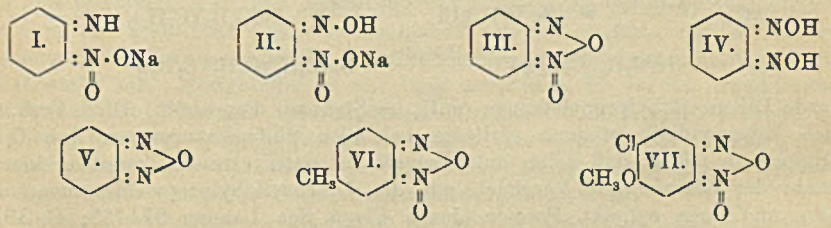
p-Nitrotoluol die Stilbenbildung sehr erleichtert, so sollte man bei der sonst bestehenden Analogie aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure durch Oxydation mit NaOCl leicht die Dinitroazobenzoldisulfosäure erhalten können. Die Rk. scheint jedoch nicht einzutreten. Ebenso konnte die entsprechende Hydrazoverb. aus 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure und Hydrazin nicht erhalten werden, da das Hydrazin nur einseitig reagierte. Die Verss. einer Kondensation der Chlornitrobenzolsulfosäure mit Hydroxylamin oder einer direkten Sulfonierung des Dinitroazobenzols waren gleichfalls ergebnislos. Diese Unmöglichkeit, eine o-Sulfosäure zu erhalten, zeigte sich auch bei Verss. zur Darst. von 4,2',4'-Trinitrohydrazobenzol-2-sulfosäure oder 4,4'-Dinitrohydrazobenzol-2-monosulfosäure aus den entsprechenden Hydrazinen und Chlorbenzolen. Ähnliche Schwierigkeiten bestehen bei der analogen B. von Polynitrohydrazobenzolen insofern, als das symm. Tetranitrohydrazobenzol nicht erhalten werden konnte, während allerdings Pikrylchlorid mit Nitrophenylhydrazinen reagiert. Das 2,4,2',4'-Tetranitrohydrazobenzol wurde schließlich durch Reduktion der Azoverb. gewonnen, die durch Oxydation von Dinitroanilin unter geeigneten Bedingungen oder durch Nitrierung von 2,2'-, aber nicht von 4,4'-Dinitroazobenzol dargestellt wurde.

Der zweifellos bestehende hemmende Einfluß von o-Sulfo- oder o-Nitrogruppen bei diesen Rkk. dürfte nun keine sterische Hinderung sein, denn er besteht für das reaktionsfähige Pikrylchlorid, in dem doch noch eine zweite o-Nitrogruppe hinzukommt, nicht; auch haben diese Gruppen bei der analogen Stilbenbildung gerade eine fördernde Wrkg. Vielmehr werden wohl die negativen Gruppen mit den benachbarten basischen NH_2- oder $NH \cdot NH_2$-Gruppen leicht unter Ringbildung in Rk. treten, wodurch dann Oxydation oder Kondensation verhindert werden. Danach wäre es auch verständlich, daß o-Nitroanilin nur unter besonderen Be-Bedingungen wie die p-Verb. zu Dinitroazobenzol, durch alkal. NaOCl aber zum o-Dinitrosobenzol (ZINCKE, SCHWARZ, LIEBIGS Ann. **307**. 28; C. **99**. II. 303) oxydiert wird, das nach dieser Bildungsweise wohl besser als ein Furazanoxyd (Oxadiazoloxyd) (vgl. das folgende Ref.) aufzufassen ist. Beim o-Chlor-p-nitroanilin müßte aber eine solche Ringbildung unmöglich sein; tatsächlich läßt sich dieses auch zu Dichlordinitroazobenzol oxydieren. Die o-Nitrogruppen vermindern auch die Beständigkeit der blauen chinoiden Alkalisalze der Nitrohydrazoverbb.; die schnelle Entfärbung derselben beruht wahrscheinlich auf der Umwandlung in Aziminoxyde (GRANDMOUGIN, GUISAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4205; C. **1907**. II. 2047); durch weitere Nitrogruppen wird die Beständigkeit der blauen Verbb. wieder hergestellt.

Experimentelles. *p-Nitrophenylhydrazin-o sulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)(SO_3H) \cdot NH \cdot NH_2$, aus 25 g 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure und 13,7 g Hydrazinsulfat bei 2-stdg. Kochen mit 17,5 g Natriumacetat in W.; das Na-Salz, $Na \cdot C_6H_6O_5N_3S$, bildet orangegelbe Nadeln aus W., ll. in W. — *2,4-Dinitrophenylhydrazin*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH_2$, aus 20,25 g Chlordinitrobenzol u. Hydrazin (aus 13 g Sulfat) beim Kochen mit 8,25 g Natriumacetat in wss.-alkoh. Lsg. in 5 Minuten, orange Krystalle, F. 198°. — *2,2'-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ [konnte nach dem Verf. von MEIGEN, NORMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2715; C. **1900**. II. 949) nicht erhalten werden], aus 5 g o-Nitroanilin in 100 ccm k. Methylalkohol und k., wss., mit Essigsäure neutralisierter (Phenolphthalein) Lsg. von NaOCl, gelbe Nadeln aus A., F. 197°, ll. in Aceton, Bzl., Eg. — *2,2'-Dinitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_{10}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 2,2'-Dinitroazobenzol und farblosem $(NH_4)_2S$ (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1967; C. **1912**. I. 411) beim Kochen in 2 Minuten, Oktaeder mit Krystallflüssigkeit aus Aceton, die beim Trocknen zu einem gelbbraunen Krystallpulver, F. 188°, zerfallen; die Lsg. in Aceton wird durch alkoh. KOH vorübergehend violettblau gefärbt.

2,4,6,4'-Tetranitrohydrazobenzol, $C_{12}H_6O_8N_6 = C_6H_3(NO_2)_3 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 3,15 g p-Nitrophenylhydrazin und 5 g Pikrylchlorid in A. beim Kochen mit 2 g gefälltem Kalk in 5 Minuten, gelbe Prismen aus Essigsäure, F. 214°, ll. in Aceton, A., wl. in Bzl., Ä.; die alkal. Lsg. ist blau, die Lsg. in H_2SO_4 orangerot. — *2,4,2',4'-Tetranitroazobenzol*, $C_{12}H_6O_8N_6 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus 6 g 2,4-Dinitroanilin in 90 ccm h. Tetrachloräthan und mit Essigsäure neutralisiertem wss. NaOCl bei ca. 70° oder aus 1 g 2,2'-Dinitroazobenzol beim Auflösen in 5 g konz. H_2SO_4 und 5 g rauchender HNO_3, blaßorange Nadeln aus Aceton + A., F. 220°. — *2,4,2',4'-Tetranitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_8O_8N_6 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus der Azoverb., in W. suspendiert, und H_2S bei langsamem Erhitzen zum Sieden, gelbe Oktaeder aus Aceton + A., F. 250°, l. in Eg., unl. in Bzl.; die alkal. Lsg. ist blau. — *2,4,6,2',4'-Pentanitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_7O_{10}N_7 = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus 6 g Pikrylchlorid und 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin bei 2-stdg. Kochen mit A. und gefälltem Kalk, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 228° (Zers.), ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl. — *2,2'-Dichlor-4,4'-dinitroazobenzol*, $C_{12}H_6O_4N_4Cl_2 = NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$, aus 15 g o-Chlor-p-nitroanilin, in 1,5 l k. W. suspendiert, und alkal. NaOCl, braunrote Prismen aus Solventnaphtha, F. 274°, ll. in Bzl., wl. in Eg., swl. in Aceton, unl. in A. — *2,2'-Dichlor-4,4'-dinitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_8O_4N_4Cl_2 = NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$, aus der Azoverb. durch Reduktion mit farblosem $(NH_4)_2S$, gelbliche Nadeln aus A. + Aceton, F. 214—215°, ll. in Aceton, l. in Eg., wl. in A., unl. in Bzl.; die alkal. Lsg. ist blau. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2443—52. Dezember 1912. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.) FRANZ.

Arthur George Green und **Frederick Maurice Rowe**, *Die Existenz chinoider Salze von o-Nitroaminen und deren Umwandlung in Oxadiazoloxyde.* Die Oxydation des *o-Nitroanilins* durch alkal. NaOCl zum sogenannten *Dinitrosobenzol* (vgl. vorsteh. Ref.) macht es sehr wahrscheinlich, daß in der alkal. Lsg. ein aci-Salz des o-Nitroanilins (I.) vorhanden ist, dessen Existenz bisher nur aus Resultaten physikalischer Unters. erschlossen worden ist. Das Dinitrosobenzol ist nun wegen der B. von o-Benzochinon bei der Reduktion u. wegen der Analogie mit Dioximperoxyden sicher eine chinoide Verb.; und da ferner eine Verschiebung eines O von einem N zum anderen sehr unwahrscheinlich ist, so wird es wohl die Formel III. haben,



nach welcher es Benzisooxadiazoloxyd oder Benzfurazonoxyd zu nennen ist; zur Erklärung seiner B. aus I. kann das Zwischenprod. II. angenommen werden. Auch die B. aus o-Nitrodiazobenzolimid (ZINCKE, SCHWARZ, LIEBIGS Ann. **307**. 28; C. **99**. II. 303) stimmt gut mit III. überein, die jedenfalls besser als die Dioximperoxydformel (FORSTER, FIERZ, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1943; C. **1908**. I. 526) die Beständigkeit dieser Verbb. gegen SS., Reduktions- und Oxydationsmittel zum Ausdruck bringt (vgl. auch WIELAND, SEMPER, LIEBIGS Ann. **358**. 36; C. **1908**. I. 649). Beim 2,4-Dinitroanilin tritt bei ähnlicher Behandlung in Methylalkohol oder A. ein Ersatz der p-NO_2-Gruppe durch Methoxyl, bezw. Äthoxyl und Einführung eines Cl ein.

Experimentelles. *Benzisooxadiazoloxyd* (Benzfurazanoxyd, Dinitrosobenzol, o-Benzochinondioximperoxyd) (III.), aus o-Nitroanilin in alkoh. oder h. wss. Alkali und NaOCl bis zum Verschwinden der roten Farbe, weiße Nadeln aus W., F. 72°; wird durch alkal. Hydroxylamin zu *o-Benzochinon* (IV.), bräunlichgelbe Nadeln aus W., F. 145° (Gasentw.), Beizenfarbstoff, reduziert, das bei Behandlung seiner alkal. Lsg. mit Wasserdampf in *Benzisooxadiazol* (Benzfurazan) (V.), weiße Nadeln aus A., F. 55°, ll. in den meisten Fll., übergeht. — *5-Methylbenzisooxadiazoloxyd* (Tolufurazanoxyd, Dinitrosotoluol, o-Toluchinondioximperoxyd) (VI.), aus 10 g m-Nitro-p-toluidin in 200 ccm konz. alkoh. KOH beim Schütteln mit so viel NaOCl, daß die rote Farbe verschwindet, weiße Nadeln aus W., F. 97°, ll.; wird durch alkal. $NH_2 \cdot OH$ zu *3,4-Toluchinondioxim*, gelbe Nadeln, F. 128° (Zers.), reduziert, woraus man *5-Methylbenzisooxadiazol* (Tolufurazan), Nadeln aus verd. A., F. 37°, ll., erhält. — *6-Chlor-5-methoxybenzisooxadiazoloxyd* (Chlormethoxybenzfurazanoxyd), $C_7H_5O_3N_2Cl$ (VII.), aus 10 g 2,4-Dinitroanilin in 350 ccm Methylalkohol, 75 ccm konz. methylalkoh. KOH und wss. NaOCl bei 50° bis zur Entfärbung, gelbliche Nadeln aus A., F. 80,5°, ll. in A., Eg., Bzl., unl. in W.; wird in A. durch alkal. $NH_2 \cdot OH$ zu *Chlormethoxy-o-benzochinondioxim*, $C_7H_7O_3N_2Cl$, bräunlichgelbe Prismen aus verd. A., F. 152°, ll. in A., Eg., wl. in W., Bzl., reduziert, das bei der Dest. seiner alkal. Lösung mit Dampf *6-Chlor-5-methoxybenzisooxadiazol* (Chlormethoxybenzfurazan), $C_7H_5O_2N_2Cl$, Nadeln aus A., F. 76°, ll., liefert. — *6-Chlor-5-äthoxybenzisooxadiazoloxyd* (Chloräthoxybenzfurazanoxyd), $C_8H_7O_3N_2Cl$, aus 10 g 2,4-Dinitroanilin in 600 ccm A., 80 ccm konz. alkoh. KOH bei 50° und NaOCl bis zur Entfärbung, gelbe Prismen aus A., F. 55°, ll. in A., Eg., Bzl., unl. in W.; wird in A. durch alkal. NH_2OH zu *Chloräthoxy-o-benzochinondioxim*, $C_8H_9O_3N_2Cl$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 136°, ll. in A., Eg., wl. in W., Bzl., reduziert, aus dessen Lsg. in wss. Alkali Wasserdampf *6-Chlor-5-äthoxybenzisooxadiazol* (Chloräthoxybenzfurazan), $C_8H_7O_2N_2Cl$, gelbliche Prismen, F. 48°, ll., übertreibt. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2452 bis 2459. Dezember 1912. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.) FRANZ.

Thomas Alfred Smith und **Frederic Stanley Kipping**, *Eine Untersuchung einiger organischen Zinnverbindungen mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zu den entsprechenden Siliciumverbindungen.* Nach dem Schema:

$$SnCl_4 \xrightarrow{C_7H_7MgCl} Sn(C_7H_7)_3Cl \xrightarrow{C_2H_5MgBr} Sn(C_2H_5)(C_7H_7)_3 \xrightarrow{J}$$

$$Sn(C_2H_5)(C_7H_7)_2J \xrightarrow{C_3H_7MgBr} Sn(C_2H_5)(C_3H_7)(C_7H_7)_2$$

wurde Dibenzyläthylpropylstannan (SnH_4 = Stannan) dargestellt. Diese Verb. wie auch Dibenzyldiäthylstannan verlieren bei allen Sulfonierungsverss. ihre C_7H_7-Gruppen so leicht, daß keine Sulfoderivate dargestellt werden konnten; hiermit wurde der beabsichtigte Vergleich mit der Dibenzyläthylpropylsilicanmonosulfosäure und ihren opt.-akt. Formen (Journ. Chem. Soc. London **97**. 755; C. **1910**. I. 2083) unmöglich. — *Tribenzylzinnchlorid*, $C_{21}H_{21}ClSn = Sn(C_7H_7)_3Cl$, aus 100 g $SnCl_4$ in 10 Volumina Ä., 28 g Mg-Pulver und 150 g Benzylchlorid; letzteres läßt man in ca. 2 Stdn. zutropfen, erhitzt dann das Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert Ä. ab und erhitzt 2 Stdn. auf 100°; Prismen aus Eg., F. 143—145°, sll. in Aceton, Bzl., Chlf., l. in Ä., A., unl. in W. — *Dibenzylzinnchlorid*, $C_{14}H_{14}Cl_2S = Sn(C_7H_7)_2Cl_2$, entsteht als Nebenprod. von Tribenzylzinnchlorid; zur Darst. läßt man 1 Mol. Jod in kleinen Portionen auf 1 Mol. Tribenzylzinnchlorid in w. CCl_4 einwirken; das entstehende Jodid wird mit konz. wss. NH_3 in das Oxyd u. dieses in das Chlorid verwandelt; Nadeln aus Eg., F. 163—164°, ll. in Aceton, A., Ä., CCl_4, Chlf., wl. in h. PAe. $C_{14}H_{14}Br_2Sn$, farblose Nadeln aus PAe., F. 130°.

$C_{14}H_{14}J_2Sn$, gelbe Nadeln aus Ä. + PAe., F. 86—87°. Acetat, $C_{18}H_{20}O_4Sn$ = $Sn(C_7H_7)_2(O_2C \cdot CH_3)_2$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 136—137°, ll. in Aceton, A., Bzl., Chlf. — *Tetrabenzylstannan*, $C_{28}H_{28}Sn$ = $Sn(C_7H_7)_4$, aus 1 Mol. $SnCl_4$ in Ä., 4 Atome Mg und 4 Mol. Benzylchlorid; nach dem Abdestillieren des Ä. erhitzt man 2—3 Stdn. auf 100°; Prismen aus PAe., F. 42—43°, ll. in organischen Fll. außer PAe.

Tribenzyläthylstannan, $C_{23}H_{26}Sn$ = $Sn(C_2H_5)(C_7H_7)_3$, aus Tribenzylzinnchlorid und überschüssigem äth. C_2H_5MgBr; man destilliert den Ä. ab u. erhitzt 2—3 Stdn. auf 100°; farblose Tafeln aus A. + PAe., F. 31—32°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in A., wl. in PAe. — *Dibenzyldiäthylstannan*, $C_{18}H_{24}Sn$ = $Sn(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2$, aus Dibenzylzinnchlorid u. C_2H_5MgBr, farbloses Öl, $Kp._{20}$ 223—224°, mischbar mit organischen Fll. — *Dibenzyläthylpropylstannan*, $C_{19}H_{26}Sn$ = $Sn(C_2H_5)(C_3H_7)(C_7H_7)_2$, Öl, $Kp._{15}$ 220—225°, mischbar mit organischen Fll., erhält man bei 1-stünd. Erhitzen von Propylmagnesiumbromid mit dem bei Einw. von 1 Mol. Jod auf 1 Mol. Tribenzyläthylstannan in CCl_4 entstehenden Dibenzyläthylzinnjodid auf 140°. — *Äthylpropylzinnchlorid*, $C_5H_{12}Cl_2Sn$ = $Sn(C_2H_5)(C_3H_7)Cl_2$, aus den Prodd. der Einw. von H_2SO_4 oder Chlorsulfonsäure auf Dibenzyläthylpropylstannan bei Behandlung mit konz. NH_3 und dann mit HCl, Nadeln aus PAe., F. 57—58°, ll. in Ä., A., W. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2553—63. Dezember 1912. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

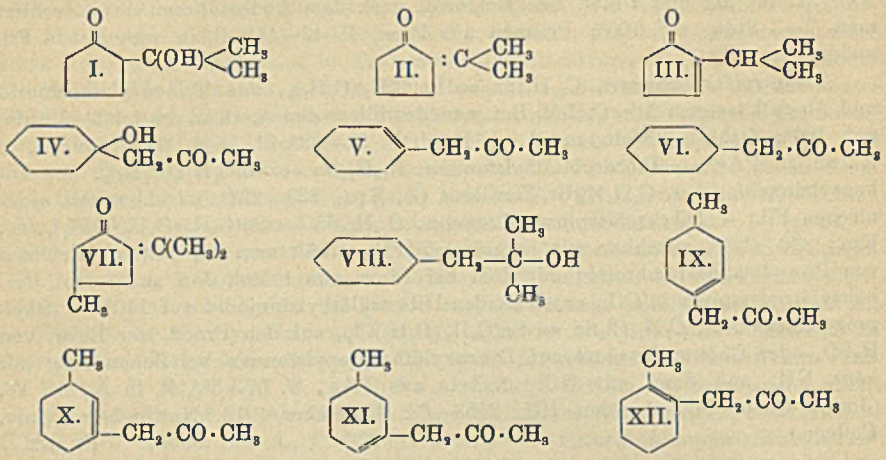
O. **Wallach**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* Abhandlung CXII. Mitbearbeitet von **Wolfgang von Rechenberg**. *Über die Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit Aceton.* Die Rk. zwischen Aceton und cyclischen Ketonen spielt sich keineswegs bei allen Ringsystemen in demselben Sinne ab; bei Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel reagieren pentacyclische Ketone mit Aceton so, daß beim Wasseraustritt die Äthylenbindung sich zunächst immer in die semicyclische Lage II. begibt. Inwieweit dann eine Isomerisation der Verbb. vom Typus II. in solche vom Typus III. erfolgen kann, ist zurzeit noch nicht entschieden. Aceton bildet mit Cyclopentanon primär die Verb. I., die direkt nur in II. oder III. übergehen kann.

Im Gegensatz dazu reagieren hexacyclische Ketone unter denselben Bedingungen so, daß der O des cyclischen Ketons mit H des Acetons austritt. Primär bildet sich eine Aldolverb. IV., die immer nur unter Verlegung der Äthylenbindung in den Ring in Verbb. vom Typus V. übergehen. Es ist möglich, daß bei höheren Homologen der Ketone auch die Art der Substituenten für den Reaktionsverlauf ins Gewicht fällt. Festgestellt ist nur, daß wenn man die bei der Kondensation von Aceton mit Cyclopentanonen entstehenden ungesättigten Ketone reduziert, daß man dann homologe Isopropylpentanone erhält. Aus den Cyclohexanonen gelangt man zu extracyclischen Ketonen vom Typus des Cyclohexylacetons VI., wodurch für diese Verbb. eine neue Darstellungsmethode gewonnen ist.

Suberon, ein heptacyclisches Keton, reagiert viel träger als Cyclopentanon und -hexanon. Unter den substituierten Cyclohexanonen verläuft die Rk. bei dem 1—2-Methylhexanon erheblich langsamer und unvollständiger als wie bei dem 1,3- und dem 1,4-Methylcyclohexanon. Die Kondensationsprodd. des Pentanons zeigen eine gegen die berechneten Werte erhöhte Molekularrefraktion, während sie bei den Hexanonverbb. normal ist. Auch der Siedepunktsabfall vom ungesättigten zum gesättigten Keton ist in Fünfringreihe (fast 20°) bedeutend größer als in der Sechsringreihe (2—4°), was dadurch bedingt ist, daß die Stellung des Carbonyls in einem Fall intracyclisch, im andern extracyclisch ist.

Experimenteller Teil. Die Versuchsbedingungen waren immer dieselben. Das cyclische Keton wurde mit 1 Mol.-Gew. Aceton gemischt und unter starker

Na-Äthylatlsg. hinzugefügt. Die Fl. wurde dann noch einige Stunden bei 0°, später 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen. Durch Zusatz von W. scheidet sich das Kondensationsprod. ab.



1. Kondensation von Cyclopentanon mit Aceton. Das *ungesättigte Keton*, $C_8H_{12}O$, besteht im wesentlichen aus II., dem die *Verb.* III. beigemischt sein kann. Es zeigt Kp. 195—199°; D.^{20} 0,9565; n_D^{20} = 1,4932; zl. in W.; *Semicarbazon*, F. 215—218°; *Oxim*, F. 77°.

2. *1,2-Isopropylpentanon*, $C_8H_{14}O$. B. aus dem eben beschriebenen ungesättigten Keton durch Reduktion mit Pd und H. Kp. 176,5—177,5°; D.^{21} 0,9000; n_D^{20} = 1,4419. *Semicarbazon*, F. 197°; *Monobenzylidenverb.*, F. 79—80°; farblose Krystalle.

3. Kondensation von i-1,3-Methylpentanon mit Aceton (VII.). Das *inaktive 1,3-Methylpentanon*, $C_6H_{10}O$, hatte Kp. 144—144,5°; D.^{22} 0,913; n_D = 1,4329. *Kondensationsprodd. des i-1,3-Methylpentanons* mit *Benzaldehyd*, F. 157°; mit *m-Nitrobenzaldehyd*, F. 174°; mit *Anisaldehyd*, F. 197—198°; mit *Piperonal*, F. 166—167°; mit *Zimtaldehyd*, F. 148° (über die entsprechenden aktiven Verbb. vgl. C. **96**. II. 247). Das Kondensationsprod. mit Aceton, $C_9H_{14}O$, zeigte Kp. 203—205°; D.^{21} 0,9315; n_D = 1,4846; *Semicarbazon*, F. 210°; *Oxim*, F. 89°.

4. *1-Methyl-4-isopropylcyclopentanon-3*, $C_9H_{16}O$. Wird aus dem ungesättigten Keton VII. durch Reduktion nach Paal erhalten. Kp. 186—187°; D.^{20} 0,8950; n_D^{20} = 1,4392. *Semicarbazon*, F. 179°; *Oxim*, F. 66°. Das gesättigte Keton lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst eine *Ketosäure*, $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, die bei weiterer Oxydation in *β-Methylglutarsäure*, F. 85—86°, übergeht. — *Semicarbazon der Ketosäure*, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, F. 164°. — *Oximsäure*, F. 76—77°. Durch die B. von β-Methylglutarsäure ist die Formel VII. bewiesen.

5. Kondensation von Cyclohexanon mit Aceton. Die hierbei erhaltene Verb. V. zeigte Kp. 203—204°; D.^{19} 0,9375; n_D^{20} = 1,4736; *Semicarbazon*, F. 144 bis 145°; daneben eine in Ä. l. Verb., F. 137°. *Oxim*, Fl., Kp.$_{20}$ 135°. Das durch Reduktion erhaltene *Cyclohexylaceton*, $C_9H_{16}O$ (VI.), hatte Kp. 200°, D.^{20} 0,9050; n_D^{20} = 1,4514. *Semicarbazon*, F. 171—172°, aus Methylalkohol. Durch Einw. von Magnesiumjodmethyl auf Cyclohexylaceton wird *Cyclohexyltrimethylcarbinol*, $C_{10}H_{20}$ (VIII.), erhalten; Fl. die terpineolartig riecht. Kp. 208°; D.^{20} 0,902; n_D^{20} = 1,4627.

6. Kondensation von 1,4-Methylcyclohexanon mit Aceton. Das hierbei entstehende *1,4-Methylcyclohexenaceton* (IV.) ist bereits früher beschrieben

(vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1912**. 442; C. **1912**. II. 924); ebenso das zugehörige Reduktionsprod.

7. Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton. Dem dabei gebildeten *1,3-Methylcyclohexenaceton* kommt die Formel X. oder XI. zu. *Semicarbazon* aus der inaktiven Verb. F. 150—151°, aus der aktiven F. 144° (vgl. LIEBIGS Ann. **300**. 269; C. **98**. I. 204). Durch Reduktion entsteht *1,3-Methylcyclohexylaceton* (vgl. LIEBIGS Ann. **300**. 269; C. **98**. I. 204). Durch Behandlung mit Magnesiumjodmethyl entsteht *1,3-Methylcyclohexyltrimethylcarbinol*, $C_{11}H_{22}O$, die der Verb. VIII. analog ist. Kp.$_{20}$ 117°. — *Phenylurethan*, F. 126°. Aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung entsteht ein *KW-stoff*, $C_{11}H_{20}$; Kp. 186,5—187,5°; D.^{20} 0,8126; n_D^{20} = 1,4546.

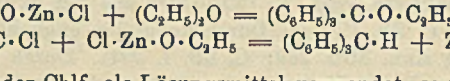
8. Die Kondensation von 1,2-Methylcyclohexanon mit Aceton gelingt erst nach wochenlangem Stehen. Das *1,2-Methylcyclohexenaceton*, $C_{10}H_{16}O$ (XII.), zeigte Kp. 216—217°; D.^{19} 0,936; n_D^{19} = 1,4778. *Semicarbazon*, F. 173—174°, aus Methylalkohol. Die Reduktion zu dem gesättigten *1,2-Methylcyclohexylaceton*, $C_{10}H_{18}O$, nach PAAL ging in diesem Fall sehr langsam vor sich. Das mit $KMnO_4$ von ungesättigter Verb. befreite Präparat hatte Kp. 212—214°; D.^{21} 0,9050; n_D^{21} = 1,4546. *Semicarbazon*, F. 179°. Bei der Oxydation mit NaOBr entsteht 1-Methylcyclohexylessigsäure; Säureamid, F. 160—161°. (LIEBIGS Ann. **394**. 362—84. 27/12. [9/11.] 1912. Göttingen. Univ.-Lab.) ALEFELD.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethyl.* XXII. *Äther und Oxyde der Triphenylmethanreihen.* (XXI. siehe S. 271.) Verbb. des Hexaaryläthantyps dissoziieren in Lsgg. spontan in zwei freie Triarylmethylradikale. Diese Dissoziation tritt auch ein, wenn die beiden Triarylmethylgruppen durch eine einfache Gruppe, z. B. CO_2, verbunden wird. Nach ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. **359**. 196; C. **1908**. I. 1546) zerfällt der Triphenylmethylester der Triphenylessigsäure in CO_2 u. Triphenylmethyl. Eine ähnliche Zerlegung tritt bei dem Triphenylmethylazobenzol, welches in N_2 u. Triphenylmethyl zerfällt, ein. Bei der Behandlung mit molekularem Ag gibt Triphenylmethylacetylchlorid nicht ein Orthodiketoderivat, sondern CO u. Triphenylmethyl (SCHMIDLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1140; C. **1910**. I. 1831). Eine Vereinigung von CO und Triphenylmethyl tritt nicht ein (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3154; C. **1900**. II. 1275). Auch bei der Einw. von $Ni(CO)_4$ auf Triphenylchlormethan wird Triphenylmethyl gebildet (SCHLENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1176; C. **1911**. I. 1839). Aus der ersten Arbeit des Vfs. über Triphenylmethyl geht hervor, daß durch Oxydation das Peroxyd entsteht, sich aber beim Umkrystallisieren umlagert. Nach WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2550; C. **1911**. II. 1451) entsteht bei 140° o-Diphenylbenzpinakon. Da aus Diarylcarbinolen eine Reihe von Oxyden, bezw. Äthern hergestellt sind, hat Vf. versucht, analoge Verbb. der Triphenylmethanreihe herzustellen.

Die erhaltenen Oxyde sind von ungefähr der gleichen Stabilität wie die Peroxyde. Die Einw. von Luft, sowie Erhitzen auf Tempp. unter den F. führen nicht zur Zers., ebensowenig wie W. oder verd. Alkalien (selbst nicht bei 100°). Beim Kochen mit verd. SS., A., Eg., Acetylchlorid, wie auch mit HCl in Bzl. tritt Hydrolyse zu den entsprechenden Carbinolen ein. In keinem Falle ist die B. von Triarylmethylradikalen beobachtet worden. Bei dem F. tritt auch Zers. ein. Das Studium der Zersetzungsprodd. ist noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Einw. von Ag_2O auf Triphenylchlormethan.* Es wird nicht, wie erwartet, das zugehörige Oxyd gebildet, sondern es entsteht *Diphenylchinomethan*, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ (BISTRZYCKI, HERBST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2333; C. **1903**. II. 440), neben einer großen Zahl von amorphen, teils in SS., teils in Alkalien, teils in anderen Lösungsmitteln l. Verbb. — *Einw. von ZnO.* Tri-

phenylchlormethan wird bei Ggw. von $ZnCl_2$ in absol. oder gewöhnlichem Ä. fast quantitativ zu Triphenylmethan reduziert. Es entsteht als Nebenprod. Acetaldehyd. Die Rk. verläuft daher folgendermaßen:



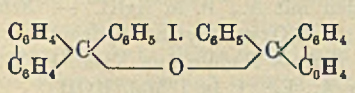
$$(C_6H_5)_3C\cdot Cl + ZnO = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot Zn\cdot Cl$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot Zn\cdot Cl + (C_2H_5)_2O = (C_6H_5)_3\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 + Cl\cdot Zn\cdot OC_2H_5$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot Cl + Cl\cdot Zn\cdot O\cdot C_2H_5 = (C_6H_5)_3C\cdot H + ZnCl_2 + C_2H_4O.$$

Wird Bzl. oder Chlf. als Lösungsmittel verwendet, so tritt selbst nach Monaten kaum eine Rk. ein. Die Einw. von $ZnCl_2$ und Ä. auf Triphenylchlormethan kann gut zur Herst. des Triphenylmethans Verwendung finden, da die Ausbeuten gut sind. Diese Rk. kann der Reduktion von Triphenyl- und Tritolylcarbinol mit HJ an die Seite gestellt werden (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1834; Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1520; C. **1904**. I. 1648). KAUFFMANN und PANNWITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 766; C. **1912**. I. 1459) reduzieren Triarylcarbinol zum KW-stoff mittels A. u. HCl und GUYOT u. KOVACHE (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 121; C. **1912**. I. 726) mittels Ameisensäure. — Die Einw. von CdO, PbO, Ni_2O_3, Co_2O_3, MgO ist von fast gar keiner Einw. auf das Triphenylchlormethan, wenn das Reaktionsgemisch in Bzl. mehrere Monate geschüttelt wird.

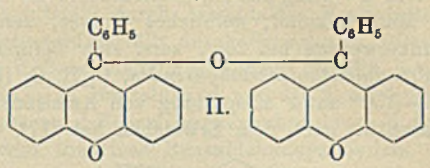
Einw. von Quecksilberoxyd. In guter Ausbeute können mit HgO verschiedene Triaryloxyde hergestellt werden. Das Verf. ist folgendes: Triphenylchlormethan wird am besten in absolut trocknem Bzl. gel., es kann auch Ä., Chlf. u. CS_2 Verwendung finden, und in 2—3 Portionen die nötige Menge von gut getrocknetem HgO zugefügt werden. Die von jeder Luftfeuchtigkeit gut abgeschlossene Mischung wird einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht u. dann in einem gut verschlossenen Gefäß einige Tage mittels Maschine geschüttelt. Die von dem Metalloxyd sorgfältig abgegossene Fl. (Filtration ist wegen des Luftzutritts zu vermeiden) wird in einem Scheidetrichter mit sehr verdünnter HCl durchgeschüttelt zur Entfernung von HgO u. $HgCl_2$. Ein Überschuß an S., sowie eine zu lange Berührung ist zu vermeiden, da sonst Hydrolyse des Äthers eintritt. Die vom Bzl. befreite Verb. wird zur Entfernung von noch vorhandenem Carbinol mit trocknem Ä. gewaschen. Die erhaltenen Oxyde können durch Umkrystallisieren aus Ä. + Bzl. gereinigt werden. Die Ggw. von A. ist zu vermeiden. — *Triphenylmethyloxyd*, $C_{38}H_{30}O$. Weiße, schöne, krystallinische, dem Carbinol ähnliche Verb. Das Rohprod. zeigt den F. 195—210° (unter Zers.). Nach völliger Reinigung ist der F. nie konstant, meist schmilzt der letzte Teil, nach viel früherem Erweichen und Schmelzen eines Teiles bei 235—237°. 1 : 25 in Bzl. bei Zimmertemp. l., 1 : 5 l. in kochendem Bzl. 1 g in 11 ccm CS_2 l., 1 g in 325 ccm gewöhnlichem Ä. l. Sll. in PAe., mit A., Eg. u. SS. tritt Hydrolyse ein, die zum Carbinol führt; gibt mit HCl in Bzl. oder Acetylchlorid Triphenylchlormethan, mit Acetylbromid das Acetylbromid des Carbinolbromids. — *Diphenylenphenylmethyloxyd*, $C_{38}H_{28}O$ (I.). Eine Verb. dieser Konstitution ist von KLIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 291; C. **1905**. I. 615) aus dem Carbinol und Eg. + H_2SO_4 erhalten. Vf. findet einen anderen F. und andere Löslichkeitsverhältnisse. Analog dem vorstehenden Oxyd herstellbar. Aus Bzl. + PAe., weiße Krystalle vom F. 232—233°. In 6,5 Tln. Bzl., sowie 100 Tln. Ä. l. Die Hydrolyse tritt mit SS. wie üblich ein. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid erhält man quantitativ das Chlorid des zugehörigen Carbinols vom F. 79°, aus dem Chlorid wird das von GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2969; C. **1906**. II. 1498) beschriebene und bei 193° schmelzende Peroxyd erhalten und nicht das von SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1348; C. **1912**. I. 1901) erhaltene Peroxyd vom F. 204°.

Phenylxanthenoloxyd, $C_{38}H_{28}O_3$ (II.). Aus dem Phenylxanthenolchlorid herstellbar, aus dem Hydrochlorid (GOMBERG, CONE, LIEBIGS Ann. **370**. 155; C. **1910**. I. 1255)

welches erhalten wird, u. HgO. F. der sehr wenig gelb gefärbten Verb. 250—252°. 1 g in 12 ccm k. und 5 ccm h. Bzl. l.; 1 g in 100 ccm Ä. l., mit SS. zu dem zugehörigen Carbinol hydrolysierbar, mit trockner HCl in Bzl. und mit Acetylchlorid in das Chinocarboniumsalz, das Hydrochlorid des Chlorids, überführbar (l. c.). —



I.



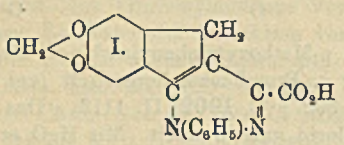
II.

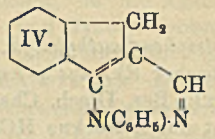
p-Methoxytriphenylmethyloxyd, $C_{40}H_{34}O_3$. p-Methoxytriphenylcarbinol wird mittels GRIGNARDscher Rk. aus p-Anissäureester u. Brombenzol hergestellt (vgl. BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges **35**. 3027; C. **1902**. II. 1112). Das Carbinol wird leicht durch trockne HCl in das Chlorid umgewandelt. Mit HgO erhält man das Oxyd. Die Isolierung gestaltet sich etwas schwierig, da das Oxyd übersättigte Lösungen bildet. In Bzl. wl., aber einmal gelöst, krystallisiert es sehr schwer aus. F. 212° 1 g in 25 ccm k. Bzl. l., in h. Bzl. leichter l.; wl. in Ä., swl. in PAe. Durch Kochen einer benzolischen Lsg. des Oxyds mit einer 5%ig. Lsg. von H_2SO_4 für 2—3 Stdn. tritt völlige Hydrolyse zum Carbinol ein. — *p-Acetoxytriphenylmethyloxyd*, $C_{42}H_{34}O_5$. Das zur Herst. des Oxyds benötigte Carbinol, das p-Hydroxytriphenylcarbinol wird aus dem Methoxycarbinol und $AlCl_3$ in Bzl. erhalten. Das Carbinol wird nach BISTRZYCKI und HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3074; C. **1902**. II. 1209) aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Durch Acetylieren des Hydroxycarbinols erhält man das Acetoxycarbinol, aus welchem mittels HCl das Chlorid vom F. 85—86° erhalten wird. Das Oxyd, welches auf dem üblichen Wege erhalten wird, zeigt nach der Umkrystallisation aus Bzl. + Ä. schöne, weiße Nadeln vom F. 123—124° (unter Zers.). BISTRZYCKI u. HERBST (l. c.) beschreiben ebenfalls ein Oxyd von obiger Zus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 200—10. Febr. 1913. [28/12. 1912.] Ann Arbor. Michigan.) STEINHORST.

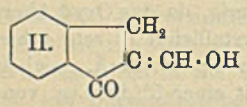
Siegfried Ruhemann und **Stanley Isaac Levy**, *Studien über cyclische Ketone.* Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1729; C. **1912**. II. 1812.) *5,6-Methylendioxy-1-phenyl-4,5-indenopyrazol-3-carbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_4N_2$ (I.), aus 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon-2-oxalsäure in h. W. und Phenylhydrazinhydrochlorid, farblose Nadeln aus Eg., wird bei 235° dunkel und zers. sich bei 255° völlig. — *1-Hydrindon-2-oxanilid*, $C_{17}H_{13}O_3N$, aus Hydrindon-2-oxalsäureäthylester in Ä. und Anilin, gelbe Nadeln aus Xylol, F. 228° nach dem Erweichen bei 223°, wl. in sd. A., $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelbraun. — *1-Hydrindon-2-oxalsäureäthylesteroxim*, $C_{13}H_{13}O_4N$, farblose Prismen aus Ä. + PAe., F. 156° nach dem Erweichen bei 148°, l. in A., zl. in Ä., ll. in wss. Na_2CO_3.

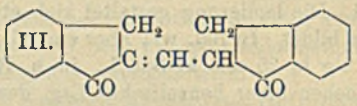
2-Oxymethylen-1-hydrindon, $C_{10}H_8O_2$ (II.), aus 6,6 g 1-Hydrindon und 3,8 g Ameisensäureäthylester in Ä. in Ggw. von trocknem Natriumäthylat; man zers. mit Eis und säuert mit verd. Essigsäure an; Prismen aus A. + W., F. 112—113°, wl. in k. W.; ll. in verd. Alkali, Alkalicarbonat und NH_3 mit roter Farbe; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tief rotviolett. $Cu(C_{10}H_7O_2)_2$, olivgrüne Tafeln aus A., zers. sich bei ca. 225°. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{12}O_3 = C_9H_6O:CH\cdot O_2C_6H_5$, Nadeln aus PAe., F. 156—157°, unl. in k., verd. KOH. — *Anilid*, $C_{16}H_{13}ON = C_9H_6O:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus 0,5 g 2-Oxymethylen-1-hydrindon in k. A. und 0,3 g Anilin in verd. Essigsäure, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 217—218°. — *o-Aminoanilid*, $C_{16}H_{14}ON_2 = C_9H_6O:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, aus 2-Oxymethylen-1-hydrindon und o-Phenylendiamin in A., gelbe Nadeln aus A., wird bei 186° dunkel und verkohlt

bei 194°. — *Phenylpyrazol*, $C_{16}H_{12}N_2$ (IV.), aus 2-Oxymethylen-1-hydrindon in A. und 1 Mol. Phenylhydrazin in 60%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade, farblose Nadeln aus verd. A., F. 124—126°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_9H_7O \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus 1 g Semicarbazidoxalat in W. u. 1 g 2-Oxymethylen-1-hydrindon in Methylalkohol, gelbliches Pulver, zers. sich bei 211° (Gasentw.) nach dem Dunkelwerden bei 205°, zers. sich beim Erhitzen mit A., ll. in KOH. — *Ketohydrindylmethylenketohydrinden*, $C_{19}H_{14}O_2$ (III.), aus 2-Oxymethylen-1-hydrindon bei 120—130° unter Abspaltung von Ameisensäure, tiefrote Nadeln aus Xylol, F. 232° (Gasentw.) nach dem Erweichen bei 217°, wl. in A., Eg., l. in 1 Mol. KOH.









V. $HO \cdot CH : C < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CO \text{———} CH \end{matrix} > C \cdot CH_3$ VI. $HO \cdot CH : C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}$

2-Oxymethylen-5,6-methylendioxy-1-hydrindon, $C_{11}H_8O_4 = CH_2 < (O)_2 > C_9H_4O : CH \cdot OH$, aus 8,8 g Methylendioxy-1-hydrindon und 3,8 g Ameisensäureäthylester in Bzl. und 3,4 g trocknem Natriumäthylat; nach 1 Tag schüttelt man mit Eiswasser und macht die wss. Lsg. essigsauer; farblose Nadeln aus A. + W., F. 175° (Gasentw.) nach dem Dunkelwerden bei 168°, wl. in A., l. in verd. KOH, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv grün. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_6O_3 : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 2-Oxymethylen-5,6-methylendioxy-1-hydrindon in A. und Anilin in verd. Essigsäure, gelbe Nadeln aus A., wird bei 245° dunkel und verkohlt bei 279—280°. — *Ketomethylendioxyhydrindylmethylenketomethylendioxyhydrinden*, $C_{21}H_{14}O_6 = C_{10}H_6O_3 : CH \cdot C_{10}H_7O_3$, aus 2-Oxymethylen-5,6-methylendioxy-1-hydrindon bei 160—170° unter Abspaltung von Ameisensäure, rotes Pulver, zers. sich bei 254°, verkohlt bei 264°, unl.

6-Oxymethylen-1,3-dimethyl-Δ^3-cyclohexen-5-on, $C_9H_{12}O_2$ (V.), aus 3,7 g Ameisensäureäthylester und 6,2 g 1,3-Dimethyl-Δ^3-cyclohexen-5-on in Ä. u. 3,4 g Natriumäthylat, gelbes Öl, Kp.$_{15}$ 124—125°, ll. in A.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotviolett; die gelbe Lsg. in Na_2CO_3 wird bald rot; $Cu(C_9H_{11}O_2)_2$, olivgrüne Prismen aus Methylalkohol + W., F. 156—157°, ll. in Methylalkohol. — *5-Oxymethylen-3-methylcyclopentan-1-on*, $C_7H_{10}O_2$ (VI.), aus Ameisensäureäthylester u. 3-Methylcyclopentan-1-on in Ggw. von Natriumäthylat in Ä., weiße Krystalle, F. 57—58°. Kp.$_{12}$ 77°, sehr leicht flüchtig; die Lsg. in Na_2CO_3 ist citronengelb. — *Anilid*, $C_{13}H_{15}ON = C_6H_8O : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 5-Oxymethylen-3-methylcyclopentan-1-on in A. und Anilin in verd. Essigsäure, gelbliche Nadeln aus A. + W., F. 118—119°, ll. in h. A., unl. in verd. KOH. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2542—52. Dez. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

L. Rosenthaler, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin.* (4. Mitteilung.) Nach V. K. KRIEBLE (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 716; C. **1912**. II. 122) wird Amygdalin unter dem Einfluß gewisser Emulsine unter B. von l-Benzaldehydcyanhydrin zerlegt. Die vom Vf. zur Aufklärung dieser Beobachtung unternommenen Verss. ergaben einerseits, daß die Enzympräparate der Kirschen-

und Quittensamen gleichfalls *l-Benzaldehydcyanhydrin* lieferten, u. daß andererseits die B. des letzteren auf eine a. Spaltung des sekundär entstandenen inaktiven Benzaldehydcyanhydrins zurückzuführen ist. Für die Vorgänge im System Amygdalin-Emulsin ergibt sich damit, wenn man von der B. des Glucosecyanhydrins absieht, folgendes Gesamtbild: 1. Aus Amygdalin entsteht durch Amygdalase Mandelnitrilglucosid und Glucose. — 2. Mandelnitrilglucosid zerfällt durch Prunase in d-Benzaldehydcyanhydrin und Glucose. — 3. d-Benzaldehydcyanhydrin zerfällt durch d-Oxynitrilase in Benzaldehyd und HCN. — 4. Benzaldehyd und HCN vereinigen sich unter dem Einfluß einer d-Oxynitrilese zu d-Benzaldehydcyanhydrin. — 5. Aus Benzaldehyd und HCN entsteht außerdem inaktives Benzaldehydcyanhydrin. — 6. Inaktives Benzaldehydcyanhydrin kann unter dem Einfluß von d-Oxynitrilase a. unter B. von l-Benzaldehydcyanhydrin aufgespalten werden. Bei Emulsinpräparaten, die reich an diesem Enzym sind, kann infolgedessen das bei der Amygdalinspaltung entstehende Benzaldehydcyanhydrin nach links drehen. (Arch. d. Pharm. **251**. 85—89. 22/2.) DÜSTERBEHN.

Sidney Nirdlinger, F. M. Rogers und **S. F. Acree**, *Über die Reaktion von Äthyljodid mit 1-Phenyl-3-thiourazolnatrium.* (13. Mitteilung über Katalyse; vgl. BRUNEL, ACREE, Amer. Chem. Journ. **43**. 505 u. ACREE, Amer. Chem. Journ. **48**. 352; C. **1910**. II. 472; **1912**. II. 2040). Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen 1-Phenyl-3-thiourazolnatrium, $Na \cdot C_6H_5N_3C_2OHS$ (krystallisiert mit $3H_2O$), u. Äthyljodid wurde in Lsgg. gemessen, welche zwischen $^{0,3}/_1$-n. u. $^{0,025}/_1$-n. variierten. Die Ionisation des Na-Salzes wurde bei den gleichen Konzentrationen durch die Leitfähigkeitsmethode gemessen. Die erhaltenen Daten wurden in die Gleichung $K_n = K_i \cdot \alpha + K_m(1 - \alpha)$ eingesetzt, u. für K_i u. K_m wurden befriedigende Konstanten erhalten: $K_i = 0{,}43$; $K_m = 0{,}17$. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in diesem Fall als Funktion der Konzentrationen sowohl der Urazolionen als auch des nichtionisierten Urazolsalzes hinstellen. Dieser Schluß steht in Übereinstimmung mit Resultaten, welche bei Verss. mit Äthylaten, Phenolaten, Nitrilen und anderen Verbb. erhalten wurden. (Amer. Chem. Journ. **49**. 116—27. Febr. 1913. [1/5. 1908.] JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

E. K. Marshall jr. und **S. F. Acree**, *Über die reversible Addition von Alkoholen an Nitrile und deren Katalyse durch Äthylate. I.* Unter Mitwirkung von **Julia P. Harrison** und **C. N. Myers**. (*14. Mitteilung über Katalyse*; 13. vgl. vorsteh. Ref.) Es wird gezeigt, daß Nitrile bei Ggw. von Natrium-, Kalium- u. Lithiumäthylaten Äthylalkohol reversibel addieren. Bei Abwesenheit von Äthylat oder SS. wird kein A. addiert. Der Prozentgehalt des vorhandenen *Iminoäthers* ist, wenn das Gleichgewicht erreicht ist, praktisch der gleiche, ob man vom Nitril oder vom Iminoäther ausgeht. Der Gleichgewichtspunkt ist sehr verschieden bei den einzelnen Nitrilen; der Prozentgehalt an Iminoäther beträgt, in Ggw. von Natriumäthylat erhalten, bei Benzonitril etwa 14,0, bei p-Tolunitril 6,8, bei m-Nitrobenzonitril 78, bei p-Nitrobenzonitril 62,0, bei m-Brombenzonitril 38,0, bei p-Brombenzonitril 27,2, bei p-Chlorbenzonitril 25,85, bei Acetonitril 2,50, bei Propionitril 1,75, bei Butyronitril 0,90, bei *Diisoamylcyanamid* (bei 100°) 98,0. — Aus manchen Verss. ergibt sich auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt werden kann als eine Funktion der Konzentration sowohl der Äthylationen, als auch der nichtionisierten Äthylatsalze (vgl. auch STIEGLITZ, SCHLESINGER, Amer. Chem. Journ. **39**. 738; C. **1908**. II. 1087). Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert beträchtlich bei den einzelnen Nitrilen; so reagiert p-Nitrobenzonitril sehr rasch, o-Tolunitril addiert A. überhaupt kaum.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: *Benzonitril* hat Kp. 186,5 bis 187°. — *p-Nitrobenzonitril*; Krystalle (aus h. A. + W.); F. 115,5—116°; mäßig

l. in k. A. — *p-Brombenzonitril*; dargestellt mittels der SANDMEYERschen Rk.; F. 112,5°. — *o-Brom-p-methylbenzonitril*; die Rk. mit A. erfolgt sehr langsam. — *p-Chloracetonitril*; hier wird nicht nur A. addiert, sondern zugleich das Chlor gegen Äthoxy ausgetauscht, unter B. des Iminoäthers $C_2H_5OCH_2 \cdot C(:NH)OC_2H_5$. (Amer. Chem. Journ. **49**. 127—58. Februar 1913. [1/12. 1912.] JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

M. Scholtz, *Die Alkaloide der Pareirawurzel.* (Forts. von S. 432.) Eine nochmalige Nachprüfung der Zus. des *Bebeerins*, *Isobebeerins* und *β-Bebeerins* — am besten eignen sich hierzu die Jodmethylate — führte zu einer erneuten Bestätigung der ersten Formel $C_{18}H_{21}O_3N$. Isobebeerin krystallisiert aus Chlf. mit Krystallchloroform, welches selbst durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 140° noch nicht völlig entfernt werden kann. — Das bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid auf Bebeerin (Arch. d. Pharm. **236**. 534; C. **98**. II. 983) entstehende amorphe Prod. ist ein Triacetyloxybebeerin und durch gleichzeitige Aufspaltung des N-haltigen Ringes im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O(O \cdot CH_3)(OH)(N \cdot CH_3) + 2(CH_3CO)_2O = C_{16}H_{14}O(O \cdot CH_3)(OCOCH_3)_2[N(CH_3) \cdot COCH_3] + CH_3COOH$$

gebildet worden. Diese Rk. führt beim d- und l-Bebeerin und beim *β*-Bebeerin zu demselben opt.-inakt. (rac.) Triacetyloxybebeerin. Das Isobebeerin liefert dagegen bei dieser Rk. 2 verschiedene Verbb., von denen die *α*-Verb. dem Triacetyloxybebeerin in Aussehen und Löslichkeit gleicht, aber opt.-akt. ist, während die *β*-Verb. krystallinisch ist, höher schm. und in A. nahezu unl. u. opt.-inakt. (wahrscheinlich rac.) ist. Die Ausbeute an beiden Verbb. ist einigermaßen von der Dauer des Erhitzens abhängig. Beide Triacetyloxyisobebeerine lösen sich in konz. H_2SO_4 mit äußerst intensiver rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Blauviolett übergeht, während die Triacetylverb. des Bebeerins u. *β*-Bebeerins mit konz. H_2SO_4 eine orangerote Lsg. gibt, die beim Verdünnen mit W. entfärbt wird. Durch alkoh. Kalilauge werden 2 Acetylgruppen verseift unter B. von Acetyloxybebeerin, bezw. Acetyloxyisobebeerin, $C_{16}H_{14}O(OCH_3)(OH)_2[N(CH_3)COCH_3]$. Hierbei liefern die beiden Triacetyloxyisobebeerine wiederum 2 Acetyloxyisobebeerine, die sich durch den F. und die Löslichkeit unterscheiden u. mit konz. H_2SO_4 dieselben Färbungen wie die Triacetylverbb. geben. Benzoesäureanhydrid bildet mit Bebeerin und Isobebeerin lediglich Monobenzoylverbb.

Experimenteller Teil. Bebeerinmethyljodid, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot CH_3J$ (l. c.), F. 268°, ll. in W., scheidet sich aus letzterem wasserhaltig ab. — Isobebeerin, $C_{18}H_{21}O_3N$, kleine Nadeln aus der h. Pyridinlsg. auf Zusatz von W., F. 297° unter Zers. $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HJ$, prismatische Krystalle aus W., zll. in W., ohne eigentlichen F. $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl$, farblose Nadeln, besitzen keinen bestimmten F. $C_{18}H_{21}O_3N \cdot CH_3J$, große, prismatische, wasserhaltige Krystalle aus W., F. der wasserfreien Verb. 275° unter Aufschäumen. — *β*-Bebeerinmethyljodid, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot CH_3J$, schwach gelbliche, krystallwasserhaltige Blättchen aus W., F. 80°, F. der wasserfreien Verb. 258—259° unter Zers.

Triacetyloxyisobebeerin, $C_{24}H_{29}O_7N$. Durch 6-stdg. Kochen von 3 g Isobebeerin, gel. in 10 g Eg. mit 20 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, Eingießen der M. in W. und Versetzen der Fl. mit einem Elektrolyten erhält man einen weißen, flockigen Nd., der aus einem Gemisch der *α*- u. *β*-Verb. besteht. Die *α-Verb.* ist amorph, F. 130—140°, sll. in A., $[\alpha]_D^{20} = +68,1°$ (0,3070 g, gel. in Pyridin zu 19,88 ccm), unl. in verd. SS. und Alkalien. Die *β-Verb.* krystallisiert aus Pyridin auf Zusatz von W. in feinen, opt.-inakt. Nadeln, F. 291°, unl. in A. u. den übrigen Lösungsmitteln, zwl. in Pyridin, unl. in verd. SS. und Alkalien. — *α-Acetyloxyisobebeerin*, $C_{20}H_{25}O_5N$, feine Nadeln, F. 280°, unl. in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln und verd. SS., ll. in Alkalien, l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — *β-Acetyloxyisobebeerin*, mkr. Nädelchen, F. 330—332°, gleicht im übrigen der α-Verb. — Das aus Bebeerin u. β-Bebeerin erhältliche *Triacetylderivat*, $C_{24}H_{29}O_7N$, gleicht im Aussehen und in der Löslichkeit dem α-Triacetyloxyisobebeerin, schm. aber etwas niedriger (bei 127—135°), ist opt.-inakt. u. gibt mit konz. H_2SO_4 eine orangerote Färbung. Die B. einer zweiten Verb. wie beim Isobebeerin findet hier nicht statt. Die Triacetylverbb. des Bebeerins und β-Bebeerins sind ohne Zweifel identisch. — Benzoylisobebeerin, $C_{25}H_{25}O_4N$, durch 2-stdg. Erhitzen von 1 g Isobebeerin mit 5 g Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade, gelbe Blättchen aus A., F. 215°. (Arch. d. Pharm. **251**. 136—51. 22/2. Greifswald. Pharm. Abt. des chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Philip Adolph Kober, *Nephelometrie bei der Untersuchung von Proteasen und Nucleasen. I.* Um die *Änderung der Aktivität eines Fermentes* während einer Unters. festzustellen, kann man die von dem Fermente nicht verbrauchte Menge eines gel. Substrates ausfällen u. nephelometrisch bestimmen. Es wird beabsichtigt, auf diesem Wege die Wrkg. des Pepsins auf Edestin, des Erepsins und Trypsins auf Casein u. von Nucleasen auf Hefenucleinsäure zu untersuchen. Das Nephelometer wurde aus einem DUBOSCQschem Colorimeter konstruiert, erlaubt, mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen auszukommen, und ist weit genauer als das Nephelometer von RICHARDS und WELLS. Wenn s die Höhe einer bekannten Vergleichslsg., y die Höhe der Lsg. unbekannter Konzentration und x das Verhältnis der Konzentrationen beider Lsgg. ist, so ist nicht $y = \frac{s}{x}$, sondern:

$$y = \frac{s}{x} - \frac{s\,(1 - x)\,k}{x^2},$$

wo k eine Konstante ist, deren Wert bei der Ausfällung des gelösten *Edestins* durch Kochsalz 0,12 ist. (Journ. of Biol. Chem. **13**. 485—98. Januar 1913. [1/12. 1912.] HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT-Hospital. New-York.) MEYER.

T. Yabuta, *Über Kojisäure, eine neue organische, durch Aspergillus Oryzae erzeugte Säure.* Die von SATTO isolierte *Kojisäure*, $C_{10}H_8(OH)_4(CO_2H)_2$, wird erhalten, wenn man Aspergillus Oryzae auf gedämpftem Reis bei 30—35° kultiviert, den Reis nach 2—3 Wochen bei niedriger Temp. trocknet, pulverisiert und mit Ä. auszieht. Oder man extrahiert gepulvertes Koji mit siedendem A., dampft zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, fällt die Lsg. mit basischem Pb-Acetat unter Vermeidung eines Überschusses, filtriert, entbleit das Filtrat mittels H_2S, neutralisiert nach dem Verjagen des H_2S die Lsg. mit Na_2CO_3 und fällt die S. mittels $CuSO_4$. Prismen oder Nadeln, F. 152° (unkorr.), ll. in A., Methylalkohol und W., wl. in Ä. und Chlf., unl. in PAe., Lg., Bzl. und CCl_4; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ weinrot und nimmt Br auf. Wird in Alkalien oder Alkalicarbonat durch $KMnO_4$ oxydiert. Die wss. Lsg. schmeckt etwas sauer, während die Krystalle einen bitteren Geschmack besitzen. — $Cu \cdot C_{12}H_{12}O_8$. Hellgrüne rhombenförmige Krystalle, unl. in W., A., Ä., l. in verd. Mineralsäuren und in Essigsäure; l. in verd. NH_3 mit blauer Farbe. — *Tetraacetylderivat*, $C_{12}H_{10}O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. Aus der S. mittels Acetanhydrid allein oder in Ggw. von Na-Acetat oder mittels Acetylchlorid. Nadeln aus A., F. 102°; ll. in Essigester, etwas weniger l. in A., wl. in W. — *Dibenzoylderivat*, $C_{12}H_{10}O_4(OH)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus der S. mittels Benzoylchlorid in sd. absolutem Ä. Nadeln aus A. + W., F. 137°, wl. in k. W. und Ä., leichter in A. — *Tetrabenzoylderivat*, $C_{12}H_{10}O_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_4$. Aus der S. mittels Benzoylchlorid und NaOH unter Kühlung. Platten aus HCl-haltigem A., F. 135°,

kaum l. in W., ll. in A. und Eg. — Verschiedene Varietäten von Aspergillus Oryzae scheinen unter gleichen Bedingungen verschiedene Ausbeuten an Kojisäure zu geben. Außer Asp. Oryzae erzeugen auch Asp. albus, Asp. candidus u. Asp. nidulans die S. Als Nährboden für den Pilz können auch einige Cerealien, z. B. Mais, Weizen, sowie süße Kartoffeln Verwendung finden. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 51—58. 24/10. 1912.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Jacob Rosenbloom, *Neue Methode zum Trocknen von Geweben und Flüssigkeiten.* Das zu trocknende Material wird in ein Porzellangefäß gebracht, welches in Eis eintaucht, und mit fein verriebenem Calciumcarbid vermengt. (Journ. of Biol. Chem. **14**. 27—28. Februar. Pittsburgh, Pennsylvania. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. Tschirch und **M. Ruszkowski**, *Über einen neuen Rhabarber vom Altai.* In dem fraglichen Rhabarber wurden gefunden: 1. *Rhaponticin.* — 2. Eine *methoxylhaltige Chrysophansäure* vom F. 175°, die durch Verseifung mittels konz. H_2SO_4 bei 160°, bezw. durch fraktionierte Krystallisation aus Chlf. + A. in Chrysophanol u. Emodinmonomethyläther, hellgelbe, mkr. Krystallschuppen, F. 200—202°, zerlegt werden konnte. — 3. Emodin vom F. 250°. — 4. Tannoglucoside u. Anthraglucoside, welche bei der Hydrolyse Rheumrot, bezw. Rheonigrin liefern. — 5. d-Glucose. — Die Wertbest. des Altairhabarbers ergab einen Gehalt von 3,2% Anthrachinonen. (Arch. der Pharm. **251**. 121—36. 22/2. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. G. Langguth Steuerwald, *Adsorptionsvermögen von Rohrgummi und Rohrfaserstoff. Adsorptionswasser in Ampas.* Es wurde ermittelt, in welcher Weise die Dampfspannung von mit H_2O gesättigtem Rohrgummi sich ändert, wenn man demselben das H_2O entzieht. Die Beststt. lehren, daß Rohrgummi chemisch gebundenes Konstitutionswasser nicht enthält, daß vielmehr die Adsorption von H_2O durch Rohrgummi als eine rein physikalische Erscheinung anzusprechen ist. Ferner wurde Rohrgummi von verschiedenem Wassergehalt in Zuckerlsgg. eingebracht, u. es wurde ermittelt, wieviel H_2O durch das Gummi aufgenommen wird. Im Mittel wurden von dem Gummi bei gewöhnlicher Temp. ca. 28% seines Gewichtes an H_2O adsorbiert. — Verss. betreffend das Adsorptionsvermögen des Rohrfaserstoffes ergaben Werte zwischen 15,4 und 28,8%; der Durchschnittswert betrug 22,4%. Das in dem Faserstoff enthaltene Adsorptionswasser läßt sich auspressen; in einem Vers. sank der Wassergehalt unter Einw. eines Druckes von 300 Atmosphären von 22,4 auf 16,5%. — Mühlenampas erwies sich als adsorptionswasserhaltig; die Mengen des Adsorptionswassers waren abhängig von dem Druck, welcher auf den Ampas ausgeübt worden war. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. **1912**. 715—36. Pekalongan. Sep. v. Vf.) HENLE.

J. J. Hazewinkel, *Theoretische Betrachtungen über das sogenannte Kolloidwasser im Faserstoff des Zuckerrohrs.* Erörterungen über Kolloid- und Adsorptionswasser, über die Wasseraufnahme durch Ampas und über die bei einschlägigen Angaben auszuführenden Berechnungen. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. **1912**. 737—56. Sep. v. Vf.) HENLE.

G. H. Hillen, *Über Kautschuk- und Guttaperchaharze.* 1. Harz des Pontianakkautschuks. Stammpflanze: Dyera costulata Hook. Das Harz besteht aus Lupeolacetat, α- und β-Amyrinacetat und einem Resen. — 2. Harz des

Lewakautschuks aus Deutsch-Ostafrika. Stammpflanze: Manihot Glaziovii Müller Arg. Das Harz besteht aus einem swl., grünen amorphen Körper, Isocholesterinacetat und einer dunkelgrünen, balsamartigen Harzmasse. — 3. Harz des Guayulekautschuks. Stammpflanze: Parthenium argentatum Gray. Das Harz enthält keine phytosterinartigen Körper und besteht möglicherweise in der Hauptsache aus den in der Pflanze vorkommenden verharzten Anteilen des von ALEXANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2320; C. **1911**. II. 1820) näher untersuchten äth. Öles. — 4. Bestimmung des Harzgehaltes der Kautschuksorten des Handels und Untersuchung der Harze auf phytosterinartige Körper. Es wurden neun verschiedene Handelssorten von Kautschuk untersucht und dabei Harzmengen von 2,1—79,8% gefunden. — 5. Harz der Malabuwaiguttapercha. Stammpflanze: Alstonia grandifolia Miq. Das Harz besteht aus α- und β-Amyrinacetat, einem ölartigen Körper und Spuren eines gelben Resens. — 6. Harz der Guttapercha aus Deutsch-Neuguinea. Stammpflanze: Palaquium Gutta. Das Harz besteht der Hauptsache nach aus Lupeolcinnamat u. einem ölartigen Körper neben geringen Mengen eines Resens. (Arch. der Pharm. **251**. 94—121. 22/2. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Über die Verbreitung emulsinartiger Enzyme.* Es wurden aus einer größeren Zahl von Pflanzenteilen und Pflanzen Enzympräparate hergestellt u. dieselben daraufhin untersucht, ob sie ähnliche Wrkgg. wie das Mandelemulsin entfalten, nämlich ob sie Amygdalin bis zum Auftreten von HCN zers., ob sie weiter beim synthetischen Vers. und bei der Nitrilspaltung nach K. FEIST optischaktive Nitrile liefern. Die Ergebnisse waren folgende. — Amygdalin wird gespalten durch die Enzympräparate aus dem Samen von: 1. Ricinus communis L., 2. Cydonia vulgaris Pers., 3. Eriobotria japonica Lindl., 4. Pirus malis L., 5. Pirus communis L., 6. Prunus amygdalus Stokes var. amara u. sämtlicher anderen untersuchten Prunusarten, 7. Phaseolus lunatus L., 8. Physostigma venenosum Balf., 9. Vicia sativa L., 10. Cucurbita pepo L., den Früchten von: 11. Cannabis sativa L., 12. Foeniculum vulgare Miller, 13. Carum carvi L., 14. Anethum graveolens L., 15. Conium maculatum L., 16. Oenanthe phellandrium Lmk., 17. Petroselinum sativum L., 18. Sorbus aucuparia L., 19. Dolichos Lablab L., den Fruchtstielen von: 20. Prunus cerasus L., den Blüten von: 21. Prunus spinosa L., 22. Crataegus oxyacantha L., 23. Achillea millefolium L., 24. Matricaria chamomilla, den Narben von: 25. Zea mays L., den Blättern und Kräutern von: 26. Fumaria officinalis L., 27. Taraktogenos Blumei Hssk., 28. Sambucus nigra L., 29. Aquilegia vulgaris L., den Rinden von: 30. Prunus Padus L., den unterirdischen Organen von: 31. Sambucus ebulus L., den Keimpflanzen von: 32. Linum usitatissimum L., dem Sklerotium von: 33. Secale cornutum.

Nicht mit den Enzympräparaten, aber mit dem Material selbst trat Amygdalinspaltung ein bei den Samen von: 34. Strophantus Kombe Oliver u. hispidus D. C., 35. Sinapis alba L., den Früchten von: 36. Pimpinella anisum L., 37. Coriandrum sativum L., den Blüten von: 38. Lamium album L., den Blättern u. Kräutern von: 39. Juglans regia L., 40. Rubus idaeus L., 41. Prunus laurocerasus L., 42. Pulmonaria officinalis L., 43. Atropa belladonna L., den unterirdischen Organen von: 44. Arum maculatum L., 45. Triticum repens L., dem Fruchtkörper von: 46. Polyporus sulfureus Fries.

Der synthetische Vers. verlief positiv mit den Enzympräparaten aus den Samen von: 47. Pangium edule Reinw., 48. Hydnocarpus Wightiana Bl., 2., 3., 4., 5., 6., den Früchten von: 37., 18., den Blüten von: 21., 22., 23., den Narben von: 25., den Blättern und Kräutern von: 27., 41., 28., den Rinden von: 30. und 49. Prunus virginiana L., den unterirdischen Organen von: 31. — Die Nitrilspaltung verlief

positiv mit den Enzympräparaten aus den Samen von: 47., 48. und sämtlichen untersuchten Pomaceen und Prunaceen, den Früchten von: 36., 12., 37., 50. Cuminum cyminum L., 14., 17., 18., den Blüten von: 21., 22., 23., den Blättern und Kräutern von: 41., 29., den Rinden von: 30., 49.

Die Verss. zeigen, daß optisch-aktivierende Enzyme oder *Asymmetrasen*, also Enzyme, die, sei es durch unsymm. Synthese oder durch unsymm. Spaltung, optisch-aktive Körper bilden können, im Pflanzenreich nichts seltenes sind, wenn sie auch anscheinend nicht so verbreitet sind, wie die amygdalinspaltenden Enzyme. Da die Wirksamkeit dieser Enzyme, soweit bekannt, auf die Addition oder Abspaltung von HCN beschränkt ist, so ist es auffallend, daß sie auch in Pflanzen vorkommen, in denen HCN bisher nicht nachgewiesen ist. — Weiter zeigen die Verss. mit Bestimmtheit, daß die amygdalinspaltenden Enzyme im engeren Sinne (zum mindesten die Amygdalase) nicht identisch sind mit den Asymmetrasen. Quantitativ durchgeführte Verss. mit den Enzymen der Prunaceen- u. Pomaceensamen zeigen ferner, daß von irgendwelchem bestimmten Verhältnis der Enzymwrkgg. und damit von einer Identität der Enzyme nicht die Rede sein kann.

Besonders bemerkenswert ist noch, daß in den Blättern von Taraktogenos Blumei ein Enzym vorkommt, das beim synthetischen Vers. nicht d-Benzaldehydcyanhydrin liefert, wie die Enzyme der Prunaceen, sondern die l-Form, und demgemäß als *l-Oxynitrilese* bezeichnet werden kann. Vielleicht kommt dasselbe Enzym auch in den Blüten von Achillea millefolium vor. — Ein Enzym, das aus unsymm. Ketonen u. HCN optisch-aktive Nitrile synthetisiert, konnte nicht gefunden werden. — Von dem Enzym der Blätter von Taraktogenos Blumei wurde festgestellt, daß es in W. nicht, wohl aber in Salzlsgg. l. ist. (Arch. der Pharm. **251**. 56—84. 25/1. und 22/2. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power und **Henry Browning jun.**, *Die Bestandteile der Taraxacumwurzel.* Die Wurzel von Taraxacum officinale enthält eine sehr geringe Menge eines Amygdalin spaltenden Enzyms. Bei der Behandlung des alkoh. Extraktes der Wurzel mit Wasserdampf geht eine kleine Menge eines äth. Öles über, das die Furfurolrk. gibt; im Destillationsgefäß bleibt eine dunkle Lsg. und ein weiches Harz. Der eingeengten Lsg. entzieht Ä. *p-Oxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_3$, Nadeln aus Essigester, F. 144—146°, Amylalkohol einen sehr bitteren Sirup, der ein Glucosid zu enthalten scheint, und der beim Erhitzen mit wss. KOH etwas p-Oxyphenylessigsäure und *3,4-Dioxyzimtsäure* liefert. Der bittere Geschmack der Wurzel ist früher dem *Taraxacin* zugeschrieben worden; dieses dürfte aber ebenso wie das *Taraxacerin* ein Gemisch gewesen sein. Nach dem Fällen mit Bleiacetat, wobei etwas 3,4-Dioxyzimtsäure, aber kein Tannin gefällt wird, findet man in dem mit H_2S entbleiten Filtrat einen stark linksdrehenden Zucker, wohl nur Lävulose, und etwas *Cholin.*

Der PAe.-Extrakt des Harzes enthält als freie Fettsäuren Palmitinsäure, Öl- und Linolsäure, u. in den Fetten *Melissinsäure*, $C_{30}H_{60}O_2$, Krystalle aus Essigester, F. 87,5—88,5°, *Cerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_2$, Nadeln aus Essigester, F. 82—84°, Palmitin-, Öl- und Linolsäure. Das Unverseifbare wird acetyliert, aus Essigester und A. fraktioniert krystallisiert u. wieder hydrolysiert. Man erhält so einen einwertigen Alkohol, Taraxasterin und ein niederes Homologes desselben, Homotaraxasterin. — *Taraxasterin*, $C_{29}H_{48}O = C_{29}H_{47}\cdot OH$, farblose Nadeln mit $2^1/_2 H_2O$ aus A., F. 221 bis 222°, $[\alpha]_D = +96,3°$ (0,4343 g wasserfreie Substanz in 20 ccm Lg. in Chlf.); ist dem Androsterin (MOORE, Journ. Chem. Soc. London **95**. 739; C. **1909**. II. 42) homolog. — *Acetyltaraxasterin*, $C_{31}H_{50}O_2$, hexagonale Tafeln aus Essigester, F. 251 bis 252°, $[\alpha]_D = +122,2°$ (0,2046 g in 20 ccm Lg. in Chlf.). — *Monobromacetyltaraxasterin*, $C_{31}H_{49}O_2Br$, aus Acetyltaraxasterin in Chlf. u. Brom, farblose Nadeln

aus Essigester, F. 233—234°. — *Benzoyltaraxasterin*, $C_{36}H_{52}O_2$, aus Taraxasterin u. Benzoylchlorid bei kurzem Erhitzen mit etwas Pyridin, Blättchen aus A. + Chlf., F. 232°. — *Homotaraxasterin*, $C_{25}H_{40}O = C_{25}H_{39}\cdot OH$, Nadeln aus verd. A., F. 163 bis 164°, Kp.$_{25}$ 335—340°, $[\alpha]_D = +25,3°$ (0,0989 g in 20 ccm Lg. in Chlf.). — *Acetylhomotaraxasterin*, $C_{27}H_{42}O_2$, farblose Nadeln aus Essigester + A., F. 219—220°, $[\alpha]_D = +28,1°$ (0,0888 g in 20 ccm Lg. in Chlf.). — Benzoylderivat, Nadeln aus A. + Chlf., F. 202°.

Der in Ä. wl. Anteil des äth. Harzextraktes enthält *Cluytianol* (TUTIN, CLEWER, S. 636), $C_{29}H_{50}O_5 = C_{29}H_{46}O(OH)_4$, farblose Krystalle aus verd. Pyridin, F. 297° (Zers.). — *Tetraacetylcluytianol*, $C_{37}H_{58}O_9$, Nadeln aus A., F. 161°, $[\alpha]_D = -20,2°$ (0,1976 g in 20 ccm Lg. in Essigester). — *Tetrabenzoylcluytianol*, $C_{57}H_{66}O_9$, farblose Nadeln aus Chlf. + A., F. 196°. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2411—29. Dez. 1912. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Y. **Okuda**, *Quantitative Bestimmung von Kreatin, Kreatinin und Monoaminosäuren in einigen Fischen, Mollusken und Crustaceen.* Der Vf. hat quantitativ das Kreatin, das Kreatinin, den Monoaminosäurestickstoff, die verschiedenen Formen der Proteine und die verschiedenen Formen des Stickstoffs im frischen Fleisch einiger Fische, Crustaceen und Mollusken bestimmt. Während die untersuchten Fische verhältnißmäßig viel Kreatin und Kreatinin (s. Tabelle) enthalten, finden sich in den Mollusken [Tintenfisch (Sepia esculenta), Muscheln (Cytherea meretrix)] nur Spuren dieser Verbb., und ist ihr V. in Crustaceen [Languste (Palinurus japonicus), Krabbe (Neptunus pelagicus)] zweifelhaft. Im allgemeinen findet sich in frischem Fischfleisch mehr Kreatin als Kreatinin.

	In 100 Tln. frischen Fleisches		
	Wasser g	Kreatin g	Kreatinin g
Bonito (Gymnonsarda affinis)	72,165	0,649	0,134
Thunfisch (Thunnus Schlegeli)	72,402	0,497	0,064
Lachs (Oncorhynchus tshawytscha) . .	63,300	0,560	0,067
Barsch (Pagrus major)	77,340	0,754	0,070
Karpfen (Cyprinus carpio)	79,160	0,421	0,077
Haifisch	79,800	0,655	0,134

In allen untersuchten Seetieren ist der organische Basenstickstoff bedeutend höher als der Monoaminosäurenstickstoff; der Betrag des letzteren ist bei Fischen im allgemeinen sehr gering, etwas höher bei den Krebsen u. beim Tintenfisch. Die meisten Proteine sind in verd. Alkalien l., auch die in 10%ig. NaCl-Lsg. l. Proteine sind reichlich vorhanden; diese Tatsache muß bei dem Präservieren der Fische berücksichtigt werden. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**. 25—31. 24/10. 1912.) SCHMIDT.

L. **Popielski**, *Die Ungerinnbarkeit des Blutes und Vasodilatin (Pepton Witte).* Intravenös eingeführtes Vasodilatin ruft ein kompliziertes Bild von Erscheinungen hervor (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **126**. 405; C. **1909**. I. 867). Ein Vers. zeigte, daß die Ungerinnbarkeit des Blutes in vitro die Folge der Einw. eines vom Vasodilatin verschiedenen Körpers ist. Es entstand die Frage, ob die die beiden Erscheinungen, Ungerinnbarkeit des Blutes u. Blutdruckerniedrigung, hervorrufenden Stoffe des Peptons verschieden oder identisch sind, und in welchen Organen das Blut die Eigenschaft der Ungerinnbarkeit gewinnt. Die Verss. führten zu folgenden Resultaten: Wird reines Vasodilatin dem aus Arterien entnommenen Blute hinzugefügt, so bewirkt es keine Verlangsamung der Blutgerinnbarkeit; Vasodilatin be-

wirkt nur bei direkter Einführung ins Blut des Tieres die Ungerinnbarkeit. Diese verläuft immer parallel zur Blutdrucksenkung, und beide Erscheinungen lassen sich auf chem. Wege nicht voneinander scheiden. Durch Eliminierung der Gefäße, besonders des Darmtractus und der Leber, erhält man nach Vasodilatin nur eine Blutdrucksenkung ohne Ungerinnbarkeit des Blutes. Die Nichtgerinnbarkeit entsteht infolge der Einw. von Vasodilatin auf das Endothelium der erweiterten Blutgefäße des Darmtractus, der Leber und der Extremitäten. Die Erweiterung der Blutgefäße allein, durch Reizung des Nervus depressor oder durch β-Iminazotyläthylamin hervorgerufen, bewirkt keine Ungerinnbarkeit des Blutes.

Die Erscheinung der Immunisierung gegen Vasodilatin beruht auf Beseitigung eines gewissen Körpers, eines Vermittlers, mit dessen Hilfe Vasodilatin seine Wrkg. äußert. Die Resistenz der Kaninchen und Katzen gegen Vasodilatin hängt von gewissen Eigenschaften des Blutes ab, in deren Ggw. der wirksame Stoff durch Verb. mit Vasodilatin nicht entsteht.

Vosodilatin ist ein chemisch einheitlicher Körper; es ist weder Cholin, noch β-Iminazotyläthylamin, noch entsteht es durch Zerfall von Cholin. Es unterscheidet sich von Hirudin, das zu den Antithrombinen gezählt wird, welche vor allem in vitro wirksam sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912**. [Reihe B.] 1177—96. Nov. und Dez. [14/10.*] 1912.) PROSKAUER.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über die durch Proteosen herbeigeführte Anaphylaxie.* Die aktive und passive Anaphylaxie werden beim Meerschweinchen und Kaninchen durch die drei sog. „primären" Proteosen (Hetero-, Proto- u. Synalbumose) erzielt; weder die Thioalbumose, noch die anderen, „sekundären" Proteosen, noch das SIEGFRIEDsche Pepsinfibrinpepton β, noch die Gesamtheit der durch Pepsin-, Trypsin-, Erepsinverdauung des Fibrins dargest. abiureten Stoffe erzeugen Anaphylaxie. Bei den mittels der primären Proteosen vorbehandelten Tieren wird der anaphylaktische Shock durch Einspritzen von Hetero-, Protoalbumose, von Acidalbumin oder von Ochsenserum hervorgerufen, nicht aber durch Synalbumose, von Thioalbumose, von den sekund. Proteosen, von Pepsinfibrinpepton β, und der durch Verdauung des Fibrins (vgl. oben) erhaltenen abiureten Stoffe oder von Pferdeserum. Die Hetero- und Protoalbumose wirken also sensibilisierend und anaphylaktisch, während die Synalbumose nur zu sensibilisieren vermag. Daher scheint der anaphylaktische Shock nicht von der Ggw. derselben Aminosäure oder Aminosäurengruppe abzuhängen, wie die Sensibilisierung. Bei den mittels der prim. Albumosen vorbehandelten Tieren ist der anaphylaktische Shock meist nicht so ausgeprägt, wie bei den mit Serum empfindlich gemachten. Wird 8—25 oder 30 Tage nach der den anaphylaktischen Shock bewirkenden Reinjektion von Hetero- oder Protoalbumose eine neue intravenöse Einspritzung derselben Proteose angestellt, so erzielt man statt des anaphylaktischen Shocks einen Ananaphylaxie- oder Antianaphylaxiezustand. Läßt man unter geeigneten Bedingungen Serum mittels Heteroalbumose oder Protoalbumose vorbehandelter Tiere auf die bei der Sensibilisierung benutzte Proteose einwirken, so erhält man eine Fl., die bei einem nicht vorbehandelten Tiere den anaphylaktischen Shock auszulösen vermag. (Zschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 580—619. 17/2. 1913. [21/11. 1912.] Brüssel. Therapeut. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Erich Leschke, *Über die Bildung eines akut wirkenden Überempfindlichkeitsgiftes aus säurefesten Bakterien und aus dem Neutralfette der Tuberkelbacillen.* Aus säurefesten Bakterien, sowohl pathogener wie nichtpathogener Natur, kann man durch Einwirkenlassen von frischem n. Serum ein akut tödlich wirkendes Gift, ein Anaphylatoxin, herstellen. Seine intravenöse Einverleibung tötet die Versuchs-

tiere unter den Erscheinungen der akuten Überempfindlichkeit. Die Anaphylatoxinbildung gelingt nicht nur aus Eiweißkörpern, sondern auch aus reinem Neutralfett. Aus dem Tuberkelbacillenfett (Tuberkulonastin) läßt sich durch Einw. von n. Serum oder Immunserum ein gleiches akut wirkendes Überempfindlichkeitsgift herstellen wie aus Bakterieneiweiß. Seine intravenöse Einverleibung läßt die Versuchstiere unter den gleichen Erscheinungen der Überempfindlichkeit zugrunde gehen. Das Fett der Tuberkelbacillen wurde in der Weise gewonnen, daß die Bacillen in 1% Milchsäure bei 56° aufgel. wurden; aus dieser Lsg. wurden die Fettsäuren und Lipoide mit A. und danach das Neutralfett durch Ä. ausgezogen. Dieses Fett blieb dann mit frischem Meerschweinchenserum oder Tuberkuloseimmunserum bei 37° 20—24 Stdn. stehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 619—26. 17/2. 1913. [27/11. 1912.] Inst. f. experim. Therap. d. Eppendorfer Krankenhauses.) PROSKAUER.

Erich Leschke, *Über leukocytenauflösende Immunstoffe.* Durch intravenöse Vorbehandlung mit Leukocyten verschiedener Tierarten lassen sich artspezifische antileukocytäre Immunkörper erzeugen, die Agglutination, Komplementbindung u. Leukocytenauflsg. geben. Jedoch ist die Leukocytenauflsg. ebensowenig eine vollständige, wie die Hämolyse der roten Blutkörperchen, da nur bestimmte Stoffe aus Kern und Protoplasma austreten, während ein ungel. Stroma übrig bleibt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 627—32. 17/2. 1913. [27/11. 1912.] Inst. f. experim. Therap. d. Eppendorfer Krankenhauses.) PROSKAUER.

Rosowsky, *Das Verhalten der durch Äther getrennten Serumbestandteile bei Immunitätsreaktionen.* Nach der Zerlegung von Tuberkuloseserum in Ätherextrakt und Eiweißrückstand ergibt sich bei der Prüfung gegen die Partialantigene der Tuberkelbacillen folgendes: Die äth. Extrakte liefern niemals eine ausgesprochene Komplementbindungsrk.; die Eiweißrückstände scheinen die Antikörper gegen die Antigene zu enthalten. Danach würden nicht nur die Antikörper gegen Tuberkelbacilleneiweiß, sondern auch gegen das Fettsäurelipoid, besonders aber gegen das Tuberkelbacillenneutralfett an die Eiweißrückstände gebunden sein. Manchmal geht die Rk. des Eiweißrückstandes parallel der Komplementbindungsrk. des Vollserums, hin und wieder werden aber auch mit dem Eiweißrückstande mehr positive Rkk. erhalten als mit den Vollseris. Die Reaktionsfähigkeit des Eiweißrückstandes ist um so bemerkenswerter, als er in 10—20-fach geringerer Dosis als das Vollserum zur Verwendung kam.

Bei der Prüfung von Luesseris gegen alkoh. Luesextrakt erwies sich die Reaktionsfähigkeit ebenfalls an das Eiweiß geknüpft. Auch die hämolytische und agglutinierende Fähigkeit von Immunseris sind an den Eiweißrückstand gebunden. Die baktericide Kraft erlischt in beiden Komponenten im Serum, da das Komplement bei dem Verf. zugrunde geht. — Die baktericide Kraft des Plasmas bleibt im Eiweißrückstande gegenüber denjenigen Erregern erhalten, die durch Plasma u. nicht durch Serum abgetötet werden. Die Plasmastoffe wirken ohne Komplement; in dem Verhalten der Eiweißrückstände hat man ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung der Plasma- und Serumbaktericidine.

Bei der Cobragifthämolyse hemmen die Eiweißrückstände, ebenso wie die Vollsera, wogegen die Ätherextrakte dies nicht taten. Bei der Saponinhämolyse hemmen dagegen beide Serumbestandteile. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 632—43. 17/2. 1913. [27/11. 1912.] Inst. f. experim. Therap. d. Eppendorfer Krankenhauses.) PROSKAUER.

Alfons Rothacker, *Präcipitation bei Fleischvergiftung, nebst Beobachtung über Auftreten von Hämolysinen gegen Hammelblutkörperchen in Paratyphus-B-Gärtner-*

Antiseris. Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit einer Mischung von Paratyphus B- und Gärtnerbacillen gelingt es, Antisera zu gewinnen, die mit Extrakt aus Paratyphus B- und Gärtnerbacillen (Gemisch) sowohl, als auch mit Extrakt aus Tieren, die an Fleischvergiftung gestorben waren, deutliche Präcipitation geben. Die besten Resultate lieferten Aceton-NaCl-Fleischextrakte; gekochte Fleischextrakte riefen ebenfalls deutliche, wenn auch schwächere Präcipitation hervor. — Die Komplementbindungsreaktion eignete sich nicht zur direkten Feststellung von Paratyphus- und Gärtnerbacillen im Fleisch. — Durch die Vorbehandlung mit Paratyphus B und Gärtnerbacillen trat im Blute von allen daraufhin untersuchten Kaninchen eine bedeutende Steigerung der schon n. vorhandenen Hämolysine gegen Hammelblutkörperchen auf. Diese hämolytischen Antikörper richten sich nur gegen Hammelblutkörperchen — in geringem Maße auch gegen die artverwandten Ziegenblutkörperchen —, aber nicht gegen Rinder-, Meerschweinchen- und die eigenen Blutkörperchen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 491—503. 17/2. 1913. [20/11. 1912.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. an d. Univ.) PROSKAUER.

Charles Krumwiede jr. und **Josephine Pratt**, *Die Säureagglutination sensibilisierter Bakterien.* Sensibilisierte Typhusbacillen werden in einer Lsg. von 5 ccm n. NaOH und 7,5 ccm n. Essigsäure in 87,5 ccm W. agglutiniert. Diese Veränderung tritt in den meisten Fällen mit höheren Serumverdünnungen hervor als die gewöhnliche Serumagglutination. In einigen Fällen zeigt n. Serum die gleiche Wrkg. in Verdünnungen bis zu 1 : 1000, in anderen Fällen wiederum hemmt es die Säureagglutination selbst in höheren Verdünnungen. Um eine spezifische Rk. zu erzielen, können daher nur hochwertige Sera verwendet werden. Vff. halten es für möglich, daß Bakterien, welche eine gleichartige Säure- oder Serumagglutination besitzen, durch die Säure-Serumagglutination differenziert werden können. — Die Wrkg. von n. Serum müßte streng kontrolliert werden; vom Standpunkte der physikalischen Theorie der Agglutination ist die Ggw. einer nichtspezifischen Wrkg. durch n. Serum von Interesse. Diese Wrkg. verdient Beachtung bei theoretischen Schlußfolgerungen bezüglich der Wrkg. von Immunsera auf die Rk. von Bakterien gegenüber physikalischen Einflüssen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 517—23. 17/2. 1913. [22/8. 1912.] New York. Lab. des Gesundheitsamtes.) PROSKAUER.

J. Bańkowski und **Z. Szymanowski**, *Anaphylaktische Studien. Zur toxischen Wirkung des menschlichen Blutserums.* Die den anaphylaktischen Shock auslösende Dosis menschlichen Blutes, welche man einem Meerschweinchen intravenös injiziert, wird geringer, wenn das Blut von Menschen herrührt, die mit Infektionskrankheiten behaftet sind. Das menschliche fötale Blutserum ist für Meerschweinchen nahezu atoxisch. Das Serum von graviden Frauen weicht in seiner Toxizität nur wenig vom n. menschlichen Serum ab. Die toxische Wrkg. des menschlichen Serums ist von der Wrkg. der in demselben enthaltenen Antikörper auf das Eiweiß des injizierten Tieres, das in diesem Fall als Antigen fungiert, abhängig. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912**. [Reihe B.] 1124—25. Oktober [14/10.*] 1912. Krakau. Veterinärinst. u. Hygien. Inst. der JAGELLONIschen Univ.) PROSKAUER.

J. Dunin-Borkowski und **M. Gieszczykiewicz**, *Über Bindung der hämolytischen Amboceptoren durch rote Blutkörperchen.* Vom Mechanismus der Amboceptorbindung ist Bestimmtes noch nicht bekannt. Auf Grund eines spärlichen Materials kommen MORGENROTH u. a. zu dem Ergebnis, daß die Bindung des Amboceptors nach dem Gesetz der Absorption erfolgt. Da sich aber die Absorptionstheorie von

ARRHENIUS mit den experimentellen, die hämolytische Wrkg. der anorganischen Substanzen betreffenden Daten nicht in Einklang bringen ließ (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**. Reihe B. 608; C. **1911**. I. 825), wurden neue Verss. angestellt, die ergaben, daß die Bindung des Amboceptors mit den Blutkörperchen kein rein chemischer Prozeß ist. Durch die Absorptionstheorie läßt sich diese Erscheinung nicht erklären, weil sich die Koeffizienten mit der Konzentration des Serums ändern, und weil die Bindung ein irreversibler Prozeß ist. Der Verlauf der Bindung des Amboceptors mit den Blutkörperchen läßt sich durch die Adsorptionsgleichungen ausdrücken. Die Adsorption des Amboceptors ist nicht typisch; die gebundene Menge strebt besonders in den Grenzen der stärkeren Konzentrationen einem konstanten Werte zu. Die Agglutination spielt in der Gesamtheit der Wirkung der hämolytischen Amboceptoren eine hervorragende Rolle; je stärker agglutinierend das Serum auf die Blutkörperchen wirkt, desto größere Mengen werden gebunden.

Der Einfluß der Temp. auf die Bindung des Ambozeptors ist von der Konzentration desselben abhängig; bei schwächeren Konzentrationen wird die Adsorption durch eine Erhöhung der Temp. gesteigert, bei höheren Konzentrationen wird sie herabgesetzt. Diese Erscheinung läßt sich erklären durch den Einfluß der Hämagglutination auf die Adsorption.

Der Mechanismus der Amboceptorbindung läßt sich mit Hilfe der anomalen Adsorption erklären; mit BILTZ verstehen Vff. darunter diejenigen Adsorptionsprozesse, in denen die Adsorptionskurve in gewissen Punkten parallel zur Achse verläuft. Die mathematische Entw. des Begriffes der anomalen Adsorption führt zu dem Schlusse, daß diese Erscheinungen deutliche Eigenschaften eines chemischen Prozesses zeigen müssen. Die Analyse der mit W. gesprengten Verb. des Amboceptors mit den Blutkörperchen bestätigt einigermaßen die Richtigkeit dieser Annahme. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912**. [Reihe B.] 1159—76. November. [4/11.*] 1912.) PROSKAUER.

Liefmann, *Komplementwirkung und Katalyse.* Vf. bespricht eine Anzahl neuerer Arbeiten über das Komplement und die Schlußfolgerungen, die aus ihnen über die Art der Wirksamkeit des letzteren gezogen werden müssen. Es existieren starke Bedenken gegen die von EHRLICH, BORDET, LANDSTEINER u. v. EISLER, v. LIEBERMANN vertretenen Anschauungen. Die Fermenthypothese wird den neueren Erfahrungen am besten gerecht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **16**. 503—16. 17/2. 1913. [21/11. 1912.] Berlin. Bakteriol. Abt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) PROSKAUER.

Victor C. Myers und **Morris S. Fine**, *Der Kreatingehalt des Muskels unter normalen Bedingungen. Die Beziehung desselben zum Harnkreatinin.* Es wurde der Kreatingehalt von Kaninchen-, Hunde- und Katzenmuskeln und in 2 Fällen auch von frischen menschlichen Muskeln bestimmt, und es wurde der Kreatiningehalt des Harns von Kaninchen ermittelt und verglichen mit dem Kreatingehalt des Körpers dieser Tiere. Der Kreatingehalt der Muskeln erwies sich bei den einzelnen Tierspezies als recht konstant; im Durchschnitt wurden in der Muskulatur des Kaninchens 0,52%, in der des Hundes 0,37%, in der der Katze 0,45%, in der des Menschen 0,39% Kreatin gefunden. Die Kreatininausscheidung durch den Harn beim Kaninchen war um so bedeutender, je höher der Gesamtkreatingehalt des Körpers des betreffenden Tieres war; diese Beobachtung spricht für die Richtigkeit der Auffassung, daß Kreatinin ein Abbauprod. des Muskelkreatins ist. (Journ. of Biol. Chem. **14**. 9—26. Febr. New York Post-Graduate Medical School.) HENLE.

Y. Okuda, *Chemische Studien über die Reifung von „Shiokara“.* Für die Herst. von „Shiokara“ sind die Autolyse und die Wrkg. von Mikroben zwei unerläßliche

Faktoren. Die saure Rk. des „Shiokara“ ist hauptsächlich durch Milchsäure bedingt. Die Autolyse vollzieht sich in frisch bereitetem „Shiokara“ und nimmt mit vorschreitender Reifung ab. An Enzymen wurden Diastase, Lipase und Trypsin nachgewiesen. Letzteres wirkt nicht nur in schwach alkal. Lsg., sondern auch in neutraler oder schwach saurer. Mikroorganismen spielen bei dem Reifungsprozeß auch eine wichtige Rolle. Die vorherrschenden Mikroben scheinen in den verschiedenen Stadien der Reifung verschieden zu sein. Großen Einfluß auf die Wrkg. der Enzyme und Mikroben übt auch die Temp. aus. Während der Reifung wird ein Wachsen der Trockensubstanz, des Nicht-Eiweißstickstoffs, insbesondere des Monoaminosäurestickstoffs und eine Abnahme des Proteins, der organischen Basen, des Kreatins, des Kreatinins und der Purinbasen beobachtet. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**. 43—50. 24/10. 1912.) SCHMIDT.

K. George Falk und **Marston L. Hamlin**, *Studien über Enzymwirkungen.* Teil III. *Die Einwirkung von Manganosulfat auf Ricinuslipase.* (Teil II: FALK, NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 828; C. **1912**. II. 724.) Nach HOYER Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 414; C. **1907**. I. 646 und TANAKA (S. 667) vergrößert Manganosulfat die Wrkg. der *Lipase* am stärksten. Es muß nach den Vff. angenommen werden, daß Manganosulfat als Sauerstoffüberträger wirkt. TANAKA (S. 666) zeigte, daß die S. bei der lipolytischen Hydrolyse nicht das Wesentlichste ist. Aus den Verss. der Vff. folgt, daß das *inaktive Zymogen* der *Lipase* aus *Ricinussamen* in das aktive Enzym durch Oxydation umgewandelt wird, die Ggw. eines Sauerstoffüberträgers, bezw. Katalysators ist dabei von Vorteil. Gleichzeitig tritt bei der Rk. zuweilen Hydrolyse ein, was jedoch ohne Bedeutung ist. Das aktive Enzym wird durch Hydrolyse in das inaktive Prod. umgewandelt, bei niederen Tempp. tritt diese Umwandlung in wss. Lsg. langsam ein, wird jedoch durch Erwärmen bedeutend beschleunigt. Alle Substanzen dieser Rkk., inaktives Zymogen, aktive Enzyme und das inaktive Prod. aus letzterem, besitzen Proteincharakter.

Manganosulfat, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, wird in Mengen die einer molekularen Konzentration von 0,0018—0,0036 in bezug auf Mangan entsprechen, bei der Hydrolyse von Äthylbutyrat mittels Lipase zugesetzt. Direkt tritt keine Beschleunigung der Enzymwirkung ein, doch wird durch Umwandlung eines Teiles des inaktiven Enzyms in das aktive Enzym die Gesamtmenge desselben erhöht. Wird die Reaktionsmischung mit W. erhitzt, so wird das gesamte aktive Enzym in das inaktive umgewandelt, doch wird hierbei nicht das gesamte inaktive Zymogen, welches ursprünglich in der Ricinussamenlipase vorhanden ist, zerstört, denn die Verss. zeigen nach der Erhitzung u. nach der Behandlung mit Manganosulfat geringe Aktivität. Die Verss. haben ergeben, daß die inaktivierten Präparate noch Zymogen enthalten und mittels Manganosulfat aus ihnen wieder aktives Enzym herstellbar ist. Verss. Manganosulfat durch Ferrosulfat, H_2O_2, und Kaliumpersulfat zu ersetzen sind fehlgeschlagen, da dieselben die zur Unters. verwendeten Ester hydrolysieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 210—19. Februar. 1913. [19/11. 1912.] New York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

G. Buglia, *Über den Übergang der Eiweißverdauungsprodukte von der Mutter auf den Fötus.* In die Vena jugularis oder femoralis von Hündinnen im letzten Stadium der Trächtigkeit wurden vorsichtig größere Mengen einer Verdauungsfl. injiziert, die durch 40-tägige Behandlung von Wittepepton mit Trypsin gewonnen war. Die Tiere wurden dann sofort getötet, worauf sowohl im Serum der Mutter wie in dem der Föten der N-Gehalt der durch Tannin fällbaren Proteine, sowie die Menge des im Filtrat der Tanninfällung vorhandenen N (Nichtprotein-N) bestimmt wurde. Als Vergleichswerte dienten die in der gleichen Weise im Blut

der Muttertiere vor der Injektion, sowie in dem normaler trächtiger Hündinnen u. ihrer Föten gefundenen Werte.

In allen Verss. war nach der Injektion der Verdauungsfl. in die Vene der Muttertiere der Gehalt des Fötalblutes an Nichteiweiß-N erhöht; es geht also ein erheblicher Anteil des injizierten Nichtprotein-N in das Blut der Föten über. Der Schluß ist um so mehr berechtigt, als die Injektion einer stark hypertonischen NaCl-Lsg. allein keine wesentliche Änderung im Gehalt an Nichteiweiß-N oder in der Verteilung der beiden N-Fraktionen bewirkt. — Die gleichzeitige Unters. des Harns der Muttertiere, der Allantois- und Amnionsfl. zeigte keine bemerkenswerte Beeinflussung der N-Zahlen durch die Injektion. (Biochem. Ztschr. **48**. 362—72. 11/1. 1913. [28/12. 1912.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Otto Folin und **W. Denis**, *Proteinstoffwechsel vom Standpunkt der Blut- und Gewebsanalyse.* VI. Mitteilung. *Der Gehalt des menschlichen Blutes an Harnsäure, Harnstoff und Gesamt-Nichtprotein-N.* (Forts. von FOLIN und LYMAN, Journ. of Biol. Chem. **12**. 259; C. **1912**. II. 1224.) Es wurde der Gehalt zahlreicher Muster menschlichen Blutes an Gesamt-Nichtprotein-N, Harnsäure und Harnstoff bestimmt, und zwar wurden zu den Unterss. sowohl gesunde Individuen verschiedenen Alters herangezogen, wie auch Patienten, die an verschiedenen Krankheiten litten, insbesondere Nephritiker, Syphilitiker und Geisteskranke. Auch wurde das Blut verschiedener Tiere auf seinen Gehalt an den genannten Substanzen analysiert. Das Blut von Kaninchen, Schafen, Schweinen, vom Pferd und vom Affen enthielt 0,00005% Harnsäure, 0,03—0,06% Gesamt-Nichtprotein-N, 0,013—0,038% Harnstoff-N. Rinder- und Katzenblut enthielt 0,0002% Harnsäure, 0,024—0,067% Gesamt-Nichtprotein-N, 0,014—0,037% Harnstoff-N. Hühner-, Enten- und Gänseblut enthielt 0,0048% Harnsäure, 0,026—0,034% Gesamt-Nichtprotein-N, 0,007—0,008% Harnstoff-N. — Der Harnstoff- und Gesamt-Nichtprotein-N-Gehalt des von gesunden Personen stammenden menschlichen Blutes erwies sich als sehr konstant; der Gehalt an Harnstoff-N betrug 0,011—0,013%, der Gehalt an Gesamt-Nichtprotein-N 0,022 bis 0,026%. Unter pathologischen Bedingungen waren die Grenzen, innerhalb deren die erhaltenen Zahlen schwanken, beträchlich weitere; so betrug z. B. bei Syphilitikern der Gehalt an Harnstoff-N 0,011—0,026%, der Gehalt an Gesamt-Nichtprotein-N 0,023—0,044%. Der Harnsäuregehalt der untersuchten Blutmuster schwankte zwischen 0,0007 und 0,0039%; in einzelnen Fällen (bei Gichtleidenden) betrug er bis 0,0055%. — Beziehungen zwischen dem Gehalt des menschlichen Blutes an Harnsäure und dem an Harnstoff oder Gesamt-Nichtprotein-N wurden nicht aufgefunden. (Journ. of Biol. Chem. **14**. 29—42. Febr. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

A. I. Ringer und **L. Jonas**, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. II. Die Bildung von Glucose aus Valeriansäure und Heptylsäure.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **12**. 511; C. **1912**. II. 1678.) Phlorrhizinisierte Hunde erhielten subcutan Ameisensäure, n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprylsäure, n-Heptylsäure; vor, während und nach der Verabreichung dieser SS. wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N, NH_3, Glucose, Aceton, Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure untersucht. Dabei ergab sich, daß Valeriansäure und Heptylsäure in Glucose umgewandelt wurden und als solche zur Ausscheidung gelangten; als Zwischenprod. wurde offenbar Propionsäure gebildet. Die Verabreichung von Ameisensäure hatte keine Steigerung der Dextroseausscheidung zur Folge, ebensowenig die Verabreichung von Buttersäure oder Caprylsäure; letztere beiden SS. bewirkten aber eine gesteigerte Ausscheidung von Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure. Es scheint demnach, daß Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl Glucose,

solche mit gerader C-Atomzahl Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure im Organismus entstehen lassen. (Journ. of Biol. Chem. **14**. 43—52. Febr. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. der Univ.) HENLE.

R. Inouye, *Ein Beitrag zum Studium der chemischen Zusammensetzung der Seidenraupe in den verschiedenen Stadien ihrer Metamorphose.* Eingehende Unterss. über die Veränderungen, die die chemische Zus. der Seidenraupe in jedem Stadium ihrer Metamorphose erfährt, liegen bisher nicht vor. Der Vf. hat an der Koishimaru genannten Seidenraupenrasse für die Raupen selbst, die Puppen, die Schmetterlinge, die bei der Metamorphose abgestreifte Raupen- u. Puppenhaut, die Cocons und die Exkremente die verschiedenen Stickstofformen ermittelt, sowie den Gehalt an Kohlenhydraten und Fett festgestellt. Er zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse. Die chemische Zus. der Raupe erfährt eine große Veränderung bei der Herst. des Cocons; der Unterschied zwischen Puppe und Schmetterling ist weniger auffallend. Die Seidenraupe gibt während der Metamorphose keinen Stickstoff in Gasform ab. Fett wird bei der Verpuppung aufgespeichert, aber während des Puppen- und Schmetterlingsstadiums größtenteils verbraucht. Der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Stickstoff ist in jedem Stadium der Metamorphose quantitativ größer als der fällbare; besonders in den Cocons findet sich hauptsächlich die erstere Form. Im Puppen- und Schmetterlingsstadium wird die Abnahme des Proteinbestandes durch Aminosäuren ausgeglichen, die letzteren gehen dann zum Teil in NH_3 über. Die Spaltung des Proteins in der Seidenraupe wird durch proteolytische Enzyme bewirkt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**. 67—79. 24/10. 1912.) SCHMIDT.

H. Dold und Sagio Ogata, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der wässerigen Organextrakte.* In Bestätigung der Angaben von BLAIZOT und GLEY (C. r. Soc. de Biol. **1911**. Nr. 34 und 35) konnte festgestellt werden, daß die akut tödliche Wrkg. intravenös injizierter wss. Organextrakte durch vorausgehende oder gleichzeitige Injektion genügender Mengen Hirudin aufgehoben wird. Das *Hirudin* schützt jedoch nicht gegen mehrfach tödliche Dosen der Organextrakte. Vorherige Injektion von 3—10 ccm 10%iger Peptonlsg. entfaltet beim Kaninchen keine sichere Schutzwrkg. gegenüber einer nachfolgenden Injektion von Organextrakt. Die von verschiedenen Forschern geäußerte Erklärung, daß die Giftigkeit der Organextrakte auf der mechanischen Wrkg. kleinster, in der Fl. suspendierter Teilchen beruht, trifft nicht zu. Die nach Injektion maximaler Mengen von Aufschwemmungen korpuskulärer Stoffe, wie Carmin, Tusche, Kaolin und Argill, eintretenden Todesfälle beruhen zwar auch auf intravitalen Blutgerinnungen, aber da letztere durch die heterogensten Mittel erzeugt werden kann, so ist es nicht richtig, daraus auf einen gleichen Mechanismus bei der Organextraktwrkg. zu schließen. Die von einzelnen Autoren nach Injektion subletaler Dosen von Argill beobachtete vermehrte Widerstandsfähigkeit gegenüber den Organextrakten konnten Vff. bei ihren Verss. nicht feststellen. — Extrahiert man einfache und mehrfache letale Mengen von Organextrakten mit Ä. oder Aceton, so läßt sich das giftige Agens nach der Extraktion weder im Auszug, noch im Rückstand mehr nachweisen. Dies spricht für die Enzymnatur des fraglichen Stoffes. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 475—90. 17/2. 1913. [18/11. 1912.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Izar, *Zur Kenntnis der toxischen Wirkung von Organextrakten.* II. Mitteilung. *Psychrogene und pyrogene Wirkung der Extrakte.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **14**. 448; C. **1912**. II. 1382.) Die Arbeit enthält Unterss. über die psychrogene und pyrogene Wrkg. von *Lungenextrakten.*

Die entgiftende Wrkg. gewisser Salze ist dem Kation zuzuschreiben. $CaCl_2$ hemmt auch die temperaturerhöhende, bezw. -herabsetzende Wrkg. der Extrakte. Das Blutserum schwächt ebenfalls diese Wrkgg., und zwar sowohl wenn es Hungertieren entnommen wird, als auch während der Verdauung; die Giftigkeit der Organextrakte wird hingegen viel deutlicher durch Blutserum, das von der Verdauungsperiode stammt, beeinflußt. Gehirnemulsion, Talk, Tierkohle, Reisstärke entgiften Lungenextrakte nur bei Einhaltung gewisser Mengenverhältnisse. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **16**. 557—79. 17/2. 1913. [21/11. 1912.] Catania. Inst. f. spezielle Patholog. inner. Krankh. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Skórczewski und **J. Sohn**, *Über das Verhalten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure im Organismus.* Nach Verabreichung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, dem *Atophan*, konnten Vff. aus dem menschlichen Harn eine *Oxyphenylchinolincarbonsäure*, $C_{16}H_{11}NO_3$, isolieren, gelbe Nadeln aus Ä. mit PAe. gefällt, F. 231—232°, ll. in A., l. in Ä., wl. in W., unl. in PAe. Die Lsg. der neuen S. färbt konz. HCl zeisiggelb, gibt mit Phosphorwolframsäure gelben Nd., färbt sich nach Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. und NH_3 dunkelgrün, gibt mit EHRLICHschem Reagens Diazork. und mit $FeCl_3$ positive Phenolrk. mit grüner Färbung, später einen violetten Nd.; mit MILLONschem Reagens entsteht ein schmutzig orangefarbener Nd. erst nach dem Aufkochen. Die Substanz verursacht die früher (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **11**. 254; C. **1912**. II. 1381) beschriebenen Rkk. des Atophanharnes. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912**. Reihe A. 885—87. November [1/6.*] 1912. Lemberg. Med.-chem. Inst. u. med. Klinik der Univ.) KEMPE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz, *Die Zersetzung von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Glykokoll durch Schimmelpilze.* 3. Mitteilung. Harnstoff konnte von den untersuchten Schimmelpilzen nicht als alleinige C-Quelle verwendet werden. Für Harnsäure und Hippursäure sind die Ergebnisse schon in der 2. Mitteilung (S. 640) mitgeteilt. Glykokoll wurde von sämtlichen untersuchten Schimmelpilzen (unter die S. 640 mitgeteilten ist noch Penicillium brevicaule aufzunehmen) als alleinige gemeinsame C- und N-Quelle unter B. von NH_3 ausgenutzt. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie **2**. 81—83. 1912. Sep. v. Vf.) KEMPE.

Alexander Kossowicz, *Die Assimilation von Guanin und Guanidin durch Schimmelpilze.* 1. Mitteilung. Verss. mit Botrytis Bassiana, Penicillium glaucum, Mucor γ Boidin, Cladosporium herbarum, Phytophthora infestans, Penicillium brevicaule, Aspergillus glaucus, Aspergillus niger, Isaria farinosa u. Fusisporium zeigten, daß Guanin von Schimmelpilzen als C- u. N-Quelle unter B. von NH_3 verwertet werden kann. Guanidin, das als Carbonat, Chlorid, Nitrat oder Rhodanid verwendet wurde, konnte von allen Schimmelpilzen als N-Quelle verwertet werden. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie **2**. 84—86. 1912. Sep. v. Vf.) KEMPE.

W. Omeliansky, *Zur Frage der Cellulosegärung.* Vf. wendet sich gegen die von K. F. KELLERMAN und J. G. MC BETH (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abtlg. **34**. 485; C. **1912**. II. 856) gegebene Auffassung des Cellulosegärungsprozesses, den sie in 2 Phasen teilen und als Resultat der aufeinanderfolgenden Wrkg. zweier Gruppen von Mikroben ansehen. Die eine dieser Gruppen spaltet unter aeroben Bedingungen und ohne Gasentw. Cellulose, während die andere die

hierbei entstandenen Prodd. unter B. von Gasen vergärt. Vf. kann diese Auslegung so lange nicht anerkennen, als die Zugehörigkeit der beschriebenen neuen Bakterienarten zu den Cellulosevergärern noch eine offene ist. Die Beteiligung sporenfreier Bakterien an der anaeroben Cellulosegärung muß schon allein darauf hin ausgeschlossen werden, daß es gelingt, die anaerobe Cellulosegärung durch eine lange Reihe von Generationen hindurch zu erhalten, wobei zur Aussaat jedesmal pasteurisiertes Impfmaterial verwendet wird. Ebenso ist es nicht erklärlich, welche Rolle aerobe Cellulosezerstörer bei streng anaeroben Bedingungen spielen sollten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abtlg. **36**. 472—73. 15/2. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Einwirkung von Eisen-, Mangan-, Zink- und Cadmiumvitriol auf die Vermehrung der Hefe.* Über die Wrkgg. der Fe-, Zn- und Cd-Sulfate ist das Wesentliche schon Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **35**. 118; C. **1912**. II. 1483 mitgeteilt. $MnSO_4$ ist fast unschädlich für Bierhefe; erst 3—5% hindern ihre Vermehrung. $Co(NO_3)_2$ ist sehr giftig, 0,01% hindern die Vermehrung der Bierhefe, aber nicht die Gärung. Vom $NiSO_4$ sind 0,5% tödlich für Bierhefe, 0,1% nicht mehr. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **53**. 223—25. 25/1.) KEMPE.

E. G. Hastings, Alice C. Evans und **E. B. Hart**, *Die Bakteriologie des Cheddarkäses.* Zur Isolierung von Bact. lactis acidi aus Cheddarkäse eignet sich gut Lactoseagar, das gleiche gilt für die Best. der Bakterienzahl. Das erwähnte Bakterium ist die einzige Art, welche sich konstant in großer Anzahl im Cheddarkäse nachweisen ließ; die Funktionen dieser Bakterienart bestehen — mittels ihres Hauptprod., der Milchsäure — darin, das Gerinnen der Milch zu begünstigen. Die Milchbakterien sind zum großen Teil in dem Gerinnsel enthalten; die S. beeinflußt das Austreten der Bakterien aus der Molke und deren Übergang in das Gerinnsel, sie verändert die Natur des Gerinnsels, aktiviert das Pepsin des Labextraktes u. verhindert die Entw. der Fäulnisbakterien im Käse. Das Bact. lactis acidi ist fähig, S. zu bilden bei Abwesenheit der lebenden Zelle; seine Entw. wird durch das Wachstum einer anderen Gruppe von säurebildenden Bakterien, des Bac. bulgaricus, nicht unterbrochen und erreicht das Maximum innerhalb des ersten Monats der Reifung. Von da an spielt sich die Gärung des Zuckers ab, und das Bakterium nutzt eine andere Kohlenstoff- und Energiequelle aus, als den Milchzucker. — Es ist wahrscheinlich, daß die konstant in einer großen Anzahl von Cheddarkäse aufgefundene Kokkenart identisch ist mit den von anderen Forschern aus Käse isolierten Kokken. (U. S. Depart. of Agriculture Bull. **150**. 1—52. 2/10. 1912. Washington.) PROSKAUER.

Lore A. Rogers und **Brooke J. Davis**, *Methoden zur Gruppierung der Milchsäurebakterien.* Vff. besprechen die morphologischen Eigenschaften der Milchsäurebakterien u. ihre sonstigen charakteristischen Eigenschaften, so das Wachstum auf festen Nährböden, in Milch, Fleischbrühe, ihre Fähigkeit, Nitrate und Neutralrot zu reduzieren, sowie Gelatine zu verflüssen, hauptsächlich aber ihr Vergärungsvermögen. Dieses letztere läßt sich mit zur Klassifizierung der Milchsäureerreger verwenden. Raffinose und Glycerin und der „Gelatinetest" sind hierfür wertvoll, während die Saccharose, die bisher zur Unterscheidung herangezogen worden war, weniger von Bedeutung ist. Viele von den Gruppen vergären diese Zuckerart. Während die Feststellung der Vergärung von Raffinose und Glycerin einen Begriff über die Zugehörigkeit einer Kultur zu einer bestimmten Gruppe gibt, ist die Kenntnis von der Vergärung oder Nichtvergärung der Saccharose von geringer Bedeutung. Die für die Verss. ausgewählten Kulturen waren solche, die Lactose vergärten. Vff. ge-

stehen zu, daß die mitgeteilten Verss. noch nicht genügen, um die Stellung der einzelnen Arten von Milchsäurebakterien im bakteriologischen System genau anzugeben, die Verss. geben aber den Weg an, welcher mit zur Systematik führt. (U. S. Depart. of Agriculture. Bull. **154**. 1—28. 17/9. 1912. Washington.) PROSK.

Stephanie Rosenblat-Lichtenstein und **Hans Pringsheim**, *Über ein aerobes, Stickstoff assimilierendes Clostridium.* Das „*Clostridium aerobicum*" genannte neue Bakterium wurde aus Erde gewonnen und gedeiht, wie der Name besagt, bei völligem Luftzutritt. Vff. beschreiben die morphologischen und kulturellen Eigenheiten des Bakteriums. Im Vergleich zum Clostridium americanum bleibt das Aerobicum in seinem bisher beobachteten N-Bindungsvermögen um fast die Hälfte zurück. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **36**. 469—72. 15/2. 1913. [24/10. 1912.] Berlin. Physiolog. u. Chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Conrad Hoffmann, *Der Protein- und Phosphorgehalt von Azotobakterzellen.* Während STOKLASA in Azotobakterzellen, die in 20%ig. Mannitlsgg. gezüchtet waren, 61,25—71,87% Proteingehalt u. 4,93% P_2O_5 fand, stellte Vf. in 1,5—2,0%ig. Mannitlsgg. im Mittel 10,81, bezw. 12,83% Protein u. 2,26, bezw. 2,24% P_2O_5 fest. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **36**. 474—76. 15/2. Agrikult.-bakter. Lab. d. Landw. Vers.-Stat. Madison, Wis.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hugo Kühl, *Über eine Käsevergiftung, verursacht durch eine mit Bacterium lactis aerogenes Escherich übereinstimmende Bakterie.* Durch den Genuß holländischen Käses waren mehrere Personen an Vergiftungserscheinungen erkrankt. Die Unters. der beschlagnahmten Reste des Käses geschah physiologisch, durch Fütterungsverss. an Mäusen, Meerschweinchen und Hunden, und bakteriologisch. Die Verss. ergaben, daß fertig gebildete Gifte im Käse nicht vorhanden waren, daß vielmehr die Wrkg. des Käses der mittelbaren Lebenstätigkeit von Bakterien zugeschrieben werden mußte. In der Tat konnte aus den Käseproben und dem Erbrochenen eines der Erkrankten eine Aerogenesbakterie gewonnen werden, die der von ESCHERICH beschriebenen sehr nahe steht oder diese selbst ist und die gleichen pathogenen Wrkgg. wie der Käse, nur in verstärktem Maße besitzt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 193—204. 15/2. 1913. [31/12. 1912.] Kiel. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Landw.-Kammer f. d. Prov. Schleswig-Holstein. [Vorstand: C. REESE].) RÜHLE.

G. Perrier und **L. Farcy**, *Analyse von Metzgereiprodukten aus den Bezirken L'Ille-et-Villaine, Côtes du Nord und Mayenne.* Bericht über systematische Unterss. von zahlreichen Wurstproben aus genannten Bezirken auf Grund der Verordnung vom 15/4. 1912. Nachstehend die benutzten Analysenmethoden: 1. Probenziehung. Eine reichliche Wurstmenge wird möglichst fein gehackt u. das Hackgut kräftig durchgemischt. — 2. Best. der Feuchtigkeit. 10 g Wurstmasse werden in mit einer genügenden Menge feinen, mit HCl gewaschenen Sand gemischt und 6—7 Stdn. bei 100—110° getrocknet. — 3. Best. des Gehalts an NaCl. Wird ausgeführt mit der Trockensubstanz. Man verkohlt bei dunkler Rotglut. Die Kohle wird mit 10 ccm W. + 1 ccm HNO_3 ausgezogen und auf dem Filter mit W. ausgewaschen. Filtrat mit $CaCO_3$ neutralisieren und titrieren mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$, Indicator Kaliumchromat. Berechnen auf 100 g ursprüngliche Substanz. Der Gehalt an NaCl soll 0,5% nicht übersteigen. — 4. Best. des Fettes. 10 g

Wurstmasse werden mit 3—4 g gewaschenem Sande von Stecknadelkopfgröße gemischt, mit einer genügenden Menge wasserfreiem Na_2SO_4 zu einem trocknen Pulver verrieben und im SOXHLETschen App. mit Ä. extrahiert. — 5. Best. der Stärke. 5 g Wurstmasse werden mit 100 ccm W. + 3 ccm konz. HCl in einem 250 ccm-Kolben 40 Min. im Autoklaven auf 120° erhitzt. Die erkaltete Fl. wird durch Watte filtriert, der Rückstand mit k. W. ausgewaschen und die vereinigten Lsgg. mit 2 ccm konz. HCl u. einer genügenden Menge 20%ig. Phosphorwolframsäurelsg. (meistens genügen 10 ccm) versetzt, auffüllen auf 200 ccm und filtrieren. Bestimmen der Glucose nach BERTRAND. Glucose in 200 ccm $\times \frac{0{,}9 \cdot 100}{5} = \%$ Stärke. (Ann. des Falsifications **7**. 89—94. Februar. Rennes. Städt. Unters.-Amt und Paris. Zentrallab. des Finanzministeriums.) GRIMME.

S. Muramatsu, *Über die Herstellung von Natto. Natto* ist ein im Nordosten Japans als Nachspeise gebräuchliches Nahrungsmittel. Zu seiner Herst. werden kleine, gelblich weiße Soyabohnen eingeweicht u. mäßig weich gekocht. Die noch heißen Bohnen werden in Reisstrohbündel gepackt und zum Fermentieren in einen ca. 40° warmen Keller gebracht. Luftzirkulation ist während der Gärung sorgfältig zu vermeiden. Nach 1—2 Tagen ist die Reifung beendet. Die bakteriologische Unters. von Natto verschiedener Herkunft ergab neben anderen Mikroorganismen das V. von drei, für Natto charakteristischen Bacillen, von denen jeder für sich zur Herst. von Natto Verwendung finden kann. Die auf diese Weise gewonnenen Prodd. besitzen eine verschiedene Qualität, aber stets eine bessere, als sie sich beim gleichzeitigen V. der drei Bacillen erreichen läßt. Der Nährwert von Natto ist größer als der gekochter Soyabohnen, da es infolge der Wrkg. der Mikroorganismen reich an löslichen Stoffen ist. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**. 81—94. 24/10. 1912.) SCHMIDT.

M. und L. Rigotard, *Das Wässern der Nüsse.* Frisch geerntete Nüsse unterliegen oftmals verschiedenen Behandlungen. 1. Waschen. Dient zur Reinigung, zum besseren Ablösen der äußeren Schalen etc. und wird bewerkstelligt, daß die Nüsse in ein Faß mit W. geschüttet werden, hier einige Minuten kräftig verrührt werden u. dann in Trockenvorrichtungen getrocknet werden. — 2. Schwefelung. Behandeln mit SO_2 zum Herstellen einer guten Farbe. — Beide genannten Verff. können nicht als Verfälschung angesprochen werden, während die nachstehende Behandlung nur aus unlauteren Gründen angestellt wird. — 3. Wässern. Einlegen der Nüsse lange Zeit in W. und nur oberflächlich abtrocknen. Hierdurch können die Kerne alter Nüsse wieder prall gemacht werden, wodurch dem Schwindel Tür u. Tor geöffnet wird, außerdem findet eine beträchtliche Gewichtsvermehrung statt. (Ann. des Falsifications **7**. 95—96. Febr.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

E. de Barry Barnett, *Organische Arsenverbindungen.* Zusammenfassende Darst. der neueren Fortschritte in der Chemie der aromatischen Arsenverbb. und ihrer therapeutischen Wrkgg. (Chem. News **107**. 61—63. 7/2. 73—75. 14/2.) BUSCH.

Hans Albert Dietrich, *Über eine Komplementbindungsreaktion bei fieberhaft erkrankten Menschen.* Im Blutserum fieberhaft erkrankter Menschen tritt eine Komplementbindungsrk. mit *Jodothyrin* als Antigen auf. Die Rk. beruht auf dem Gehalt des letzteren an organischer Schilddrüsensubstanz u. hat mit der WASSER-

MANNschen Luesrk. nichts zu tun. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Tl. **16**. 644—49. 17/2. 1913. [27/11. 1912.] Inst. f. experim. Therap. des Eppendorfer Krankenh.) PROSKAUER.

M. Berrár und E. Raitsits, *Die Anwendung der antitryptischen Wirkung des Blutserums zu diagnostischen Zwecken.* (Vgl. auch BRIEGER u. TREBING, Berl. klin. Wchschr. **45**. 1041; C. **1908**. II. 1623; JOCHMANN u. KANTOROWICZ, Münch. med. Wchschr. **55**. 728; C. **1908**. I. 1637.) Das Serum der Haussäugetiere übt in der Regel eine geringere antitryptische Wrkg. aus, als jenes der Menschen. Zwischen der Körpertemp. u. dem antitryptischen Index war kein Zusammenhang zu finden. Die antitryptische Wrkg. wird weder durch das Geschlecht der Tiere, noch durch die Art der Blutentnahme beeinflußt. Chronische, besonders mit Eiterung verknüpfte Krankheiten und Tuberkulose sind oft durch starkes Steigen der antitryptischen Wrkg. des Serums gekennzeichnet; dasselbe wurde bei akuten infektiösen Krankheiten nicht beobachtet. In Fällen der Gravidität wurde eine stärkere antitryptische Wrkg. bei gesunden Pflanzenfressern nie, bei Hunden auch nur in zwei Fällen angetroffen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die antitryptische Wrkg. mit der Ansammlung von Abbauprodd. im Blute im Zusammenhang steht. (Berl. Tierärztl. Wchschr. **29**. 153—58. 27/2. Budapest. Physiol. Inst. d. Kgl. Ung. tierärztl. Hochschule.) PROSKAUER.

Otto Stiner, *Weitere Erfahrungen über Verwendung von Acetonextrakten bei der Serumdiagnostik der Syphilis.* Die von KOLLE u. Vf. behauptete Überlegenheit der Acetonextrakte aus Luesleber über die anderen bei der Serumdiagnostik der Syphilis gebräuchlichen Antigene (Dtsch. med. Wchschr. **37**. Nr. 38) wird durch Unterss. an einem größeren Material bestätigt. Stark wirksame, gut eingestellte Acetonextrakte erzeugen in einem großen Prozentsatz von sicheren Syphilisfällen eine positive Rk., wo die anderen gebräuchlichen Antigene versagen. Die praktische Verwendung von Acetonextrakten erfährt dadurch eine gewisse Einschränkung, daß nur höchstens 10% der verarbeiteten Lebern luetischer Föten die hochwirksamen praktisch brauchbaren Extrakte liefern. Zur Diagnostik der Lues aus Lumbalfl. sind die Acetonextrakte unbrauchbar. Durch vergleichende Beststt. der Rückstände aus A.- u. Acetonextrakten wurde nachgewiesen, daß letztere bei gleicher oder höherer Wirksamkeit viel weniger gel. Stoffe enthalten, als die ersteren. Es scheint daher, daß das Aceton aus der luetischen Leber hauptsächlich die für Syphilis charakteristischen Lipoide löst. Es liegen keine stichhaltigen Gründe vor, die WASSERMANNsche Rk. als einen physikalischen Vorgang aufzufassen. (Dtsch. med. Wchschr. **38**. Nr. 49. Bern. Univ.-Inst. zur Erforschung der Infektionskrank. Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

Z. Szymanowski, *Anaphylaktische Studien.* 1. Können eiweißfällende Mittel anaphylaxieähnliche Symptome erzeugen? Sublimat, Tannin und Phosphormolybdänsäure übten bei intravenöser Einführung beim Meerschweinchen Wrkgg. aus, die große Ähnlichkeit mit dem anaphylaktischen Shock aufwiesen. — 2. Die Spezifizität der Antianaphylaxie. Die mit 2 Serumarten präparierten und mit einem von ihnen in unter tödlicher Dosis reinjizierten Tiere erweisen sich für das andere Serum nicht als antianaphylaktisch; trotzdem wird der Überempfindlichkeitsgrad für das zweite Serum der Präparierung herabgesetzt. — 3. Zur Frage von dem sogenannten Bakterienanaphylatoxin. Der Peptongehalt des Nährbodens ist zum Giftigwerden des Meerschweinchenserums im Anaphylatoxinvers. von FRIEDBERGER nicht unbedingt erforderlich. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912**. Reihe B. 753—54. [1/7.* 1912.] Krakau. Mikrobiol. Inst. der Univ.) KEMPE.

Agrikulturchemie.

E. Pantanelli, *Über die Verunreinigung des Bodens mit schädlichen Substanzen, die von auf Pflanzen parasitierenden Pilzen gebildet werden.* Infektionsverss. mit Infusen von folgenden Pflanzenschädlingen: Septoria graminum, Fusarium niveum, Pleospora, Sclerotinia Libertiana. In allen Fällen wurden sowohl in Nährlsgg., wie auch im behandelten Boden ausgesprochen toxische Wrkgg. auf die Versuchspflanzen beobachtet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 116—20. 19/1.)
GRIMME.

C. v. Eckenbrecher, *Bericht über die Anbauversuche der deutschen Kartoffelkulturstation im Jahre 1912.* (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie **1912**. Ergänzungsheft 1. 3; C. **1912**. I. 1733.) Aus der umfangreichen Arbeit seien die Unterss. über den *Einfluß einer starken N-Düngung auf den Knollenertrag, den Stärkegehalt und den Eiweißgehalt verschiedener Kartoffelsorten* hervorgehoben. Knollen- und Stärkeerträge waren auf den mit N gedüngten Parzellen durchschnittlich meist höher als auf ungedüngten Parzellen. Der Stärkegehalt der Kartoffeln war fast in sämtlichen Verss. auf den mit N gedüngten Parzellen geringer als auf den nichtgedüngten. Über den Einfluß der N-Düngung auf den Eiweißgehalt der Kartoffeln cf. nachstehendes Referat. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **1913**. Ergänzungsheft. 3—60.)
KEMPE.

J. F. Hoffmann und Fr. Preckel, *Kartoffeluntersuchungen der Ernte 1912.* Vorläufiger Bericht. Die Höchstwerte für Stärke u. Eiweiß blieben bedeutend hinter den Werten von 1911 (vgl. HOFFMANN, Ztschr. f. Spiritusindustrie **1912**. Ergänzungsheft 1. 61; C. **1912**. I. 1733) zurück. Der höchste Eiweißgehalt betrug 3,07%, der höchste Stärkegehalt 21,66%. Die mit Salpeter gedüngten Kartoffeln besaßen gewöhnlich den höchsten Eiweißgehalt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **1913**. Ergänzungsheft. 61—63.)
KEMPE.

J. F. Hoffmann und Fr. Preckel, *Ausführlicher Bericht über die Untersuchung von Kartoffeln der Ernte 1911.* Die Arbeit ergänzt den vorläufigen Bericht (Ztschr. f. Spiritusindustrie **1912**. Ergänzungsheft 1. 61; C. **1912**. I. 1733) durch ausführliche Angabe des Untersuchungsmaterials. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **1913**. Ergänzungsheft. 63—71. Berlin.)
KEMPE.

J. F. Hoffmann und F. Preckel, *Das Ergebnis der Untersuchungen von Moorkartoffeln der Ernte 1912* zeigte keine Überlegenheit der Moorkartoffeln gegenüber Kartoffeln, die auf Sandboden gewachsen waren. Weder war ein hoher Ertrag an Eiweiß, noch an Stärke zu verzeichnen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **36**. 123—24. 6/3.)
KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Tschernik, *Chemische Untersuchung einiger Minerale aus dem Ceylonschen Grant.* Im Grant aus Sabaragamuwa Province auf Ceylon wurde ein etwas größeres rundes Stück eines Minerals gefunden von fast schwarzer Farbe, grüngrauem Strich, einer Härte, welche etwas geringer ist als diejenige des Orthoklases, und der D. 3,76. In starken Mineralsäuren ist dasselbe nur sehr langsam l., durch konz. H_2SO_4 wird es vollständig zers. Vf. teilt den genauen Gang der *Analyse dieses Minerals* mit, welcher folgende Zus. ergeben hat: SiO_2 30,91%; Ce_2O_3 16,82%;

Y_2O_3 0,47%; Al_2O_3 10,48%; Fe_2O_3 + FeO 22,43%; MnO 0,07%; CaO 10,06%; MgO 2,07%; U_3O_8 4,762%; ThO_2 0,38%; H_2O 1,85%; K_2O 0,09%; Na_2O 0,06%; Quarz 0,17%. Das Mineral ist ein Orthosilicat von der Zus. $(R''O)_4 \cdot (SiO_2)_3$ + $(R''O_3)_2 \cdot (SiO_2)_3$ + H_2O und gehört in die Gruppe der *Orthite*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 163—74. 15/2. 1913. [5/12. 1912.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften.) FISCHER.

G. Sirovich, *Analyse des Granats des Tavolatograbens.* (Gazz. chim. ital. **43**. I. 36—38. — C. **1913**. I. 191.) GRIMME.

B. Granigg, *Bilder über metasomatische Prozesse auf alpinen Erzlagerstätten.* An Bildern wird die Verdrängung von Kalk durch Spateisenstein, von Dolomit durch Magnesit, von Kalk durch Magnesit (und Eisenkies) gezeigt. Weiteres soll folgen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **60**. 675—76. 30/11. 1912; **61**. 57 bis 58. 1/2. Leoben.) ETZOLD.

A. Stahl, *Deutschlands Kaolinlagerstätten und ihre Entstehung.* Vf. gibt hier einen Auszug aus dem von ihm geschriebenen 12. Heft des Archivs f. Lagerstättenforschung (herausgegeben von der Kgl. Preuß. Geolog. Landesanstalt). Er beschränkt sich auf die autochthonen, also die durch Verwitterung von Feldspatgesteinen in situ entstandenen Lagerstätten und trennt dieselben in exogene und endogene, je nachdem die Zersetzungsprozesse von der Oberfläche herab oder durch von unten nach oben wirkende Agenzien stattgefunden haben. Letztere Gruppe, die fast ausschließlich auf das südliche Fichtelgebirge und die nördliche Oberpfalz beschränkt ist, bringt Vf. genetisch mit dem Basalt in Zusammenhang und leitet sie von basaltischen Säuerlingen her. Lokal (so im Erzgebirge bei Aue) möchten auch Thermalwässer endogene Kaoline gebildet haben. Die exogenen Kaoline Deutschlands finden sich vornehmlich in dem breiten Streifen, der sich von Thüringen durch die Provinz u. das Königreich Sachsen, die Lausitz, Niederschlesien bis nach Oberschlesien hinzieht, und in dem sich die norddeutsche Braunkohlenformation im Süden des norddeutschen Flachlandes an die Erhebungen älterer Gesteine anlegt. Der geographische Zusammenhang zwischen den Kaolinen und den Braunkohlen wird vom Vf. zugleich als ursächlicher betrachtet, da ihm kein Kaolinvorkommen von höherem Alter als die Braunkohle bekannt geworden ist, und die Kaoline fehlen, wo die Braunkohlenformation fehlt. Für die Stellen, an denen Kaoline auftreten, aber Braunkohlen fehlen, sucht Vf. die Abtragung und Wegschwemmung der letzteren wahrscheinlich zu machen. Das Vergesellschaftetsein von Graphit und Kaolin glaubt Vf. damit erklären zu können, daß ersterer doch im Laufe der Zeit oxydiert sein könnte und so die erforderliche Kohlensäure geliefert habe. Das Vorhandensein letzterer in wss. Lsg. ist die Grundbedingung für die Kaolinbildung. (Sprechsaal **46**. 95—97. 13/2. 111—13. 20/2.) ETZOLD.

Michael Rózsa, *Über den organischen Aufbau der Staßfurter Salzablagerungen.* Im unteren Anhydrit finden sich schon bituminöse Dolomit- und mehrere Meter starke Steinsalzbänke, welche beweisen, daß schon frühzeitig die ständige Verb. mit dem Ozean unterbrochen war, und sporadische Überflutungen stattfanden. Das Vorhandensein von rezidiven Schichten u. die physikalisch-chemischen Bedingungen dieser und der späteren Schichtbildungen machen die von OCHSENIUS verfochtene Barrentheorie überflüssig. Lediglich als Folgen von Änderungen der Temp. und der Zus. (Zuflüsse) kamen die vielfach gemeinschaftlich vorkommenden charakteristischen Rezidiv- u. Temperaturschichten zustande. In der Carnallitregion zeigt sich eine so vollständige Übereinstimmung der Schichtenfolge mit derjenigen der

Hartsalzregion, daß man dazu neigen muß, im Hartsalz ein Umwandlungsprod. zu sehen. Die Feststellung und Vergleichung der in der ursprünglichen Kieserit-Carnallitregion und der in dem hineingeschobenen deszendenten Steinsalzmittel Hartsalz zur Entw. gelangten Schichten läßt letzteres tatsächlich als sekundäre Umwandlung der stellenweise kainitisierten Mutterlaugen erscheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 109—15. 1/2. 1913. [31/12. 1912.] Staßfurt.) ETZOLD.

Herbert Abraham, *Die Klassifizierung von bituminösen und harzigen Substanzen.* Die Zahl der bekannten bituminösen und harzigen Substanzen nimmt ständig zu. Eine einheitliche Klassifizierung untereinander fehlt bis jetzt noch. Vf. bringt in 2 ausführlichen Tabellen (vgl. Original) einen Vers. zu ihrer Einteilung auf Grund ihrer Herkunft, Zus. und physikalischen Eigenschaften. Die Einteilung ist so getroffen worden, daß neue Vertreter der einzelnen Gruppen sich leicht einrangieren lassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 11—15. Januar 1913. [September 1912*.] Brund Brook, New-Jersey.) GRIMME.

Analytische Chemie.

E. Kindscher, *Analytische Chemie (anorganischer Teil).* Bericht über Fortschritte im Jahre 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **7**. 17 bis 30. 1/3) BLOCH.

A. Vila, *Nachweis von Verfälschungen mit der Methode der präcipitierenden Sera.* Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur gibt Vf. nachstehende Vorschrift zur *Herst. hochaktiver Antisera.* Zwecks Herst. derselben injiziert man den Versuchstieren nicht das Blutserum des Tieres, für dessen Fleisch man das Antiserum herstellen will, sondern das Plasma, welches man dadurch erhält, daß man das frische Blut in eine koagulierungsverhindernde Fl. einfließen läßt. Hierzu haben sich brauchbar erwiesen: 1. 15 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gel. in 250 ccm W., genügend für 750 ccm Blut. — 2. 20 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gel. in 50 ccm W., genügend für 950 ccm Blut. Bei 1 läßt man die roten Blutkörperchen einfach absitzen, bei 2 muß zentrifugiert werden. Mit diesem Plasma werden die Versuchskaninchen achtmal injiziert, darauf getötet, das gewonnene Blut läßt man koagulieren, das Serum wird durch Filtration vom Blutkuchen getrennt und nach dem Abfüllen in Ampullen in der Kälte aufbewahrt. Man erhält so leicht Antisera von einer Empfindlichkeit von 1 : 20000. (Ann. des Falsifications **7**. 84—89. Februar.) GRIMME.

Luigi Stropeni, *Ein neues Gemisch zur Färbung der Plasmazellen,* durch das Nachteile der üblichen Methoden von UNNA und PAPPENHEIM vermieden werden, stellt Vf. aus Methylgrün (0,05), Acridinrot (0,25), Methylalkohol (30), Glycerin (20) und 1—2%ig. Carbolwasser (ad 100) her. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **29**. 302—4. 9/1. 1913. [28/10. 1912.] Turin. Chirurgische Klinik d. Univ.) KEMPE.

O. L. Barnebey und **S. R. Wilson**, *Die Verwendung von Diphenylcarbazid als Indicator bei der Eisentitration mit Bichromat.* Der verwendete Indicator wird durch Erhitzen von 20 g Harnstoff mit 200 ccm Phenylhydrazin auf 150—170° für 4 Stunden erhalten. Das Reaktionsprod. wird in h. A. gelöst und durch Auskrystallisation und Abtrennung gewonnen. Das rein weiße, an der Luft sich schnell verfärbende Salz zeigt den F. 163,5°. Zur Verwendung als Indicator wird 1 g Salz in 1 l Eg. gelöst. Der Indicator ist ein Reduktionsmittel und wird durch Bichromat oxydiert. Ein Vergleichsversuch muß daher zur Best. der reduzierenden

Wrkg. angestellt werden. Die Analyse von Eisenerzen wird wie folgt ausgeführt. $^1/_2$ g Eisenerz wird mit 15—30 ccm HCl (D. 1,2) erwärmt, es wird nach u. nach genügend $SnCl_2$ [200 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ u. 150 ccm HCl (D. 1,2) per Liter] zur Reduktion des Eisens hinzugefügt. Der Filtrationsrückstand wird mit Soda geschmolzen. Die Schmelze wird in h. W. gelöst und mit der Lsg. in HCl vereinigt. Die vereinigten Lsgg. werden auf 30—40 ccm eingeengt und $SnCl_2$ tropfenweise hinzugefügt bis zur farblosen Lsg. Ein Tropfen wird als Überschuß zugefügt. Die Lsg. wird im Literbecherglas auf 500—600 ccm verdünnt, 30 ccm gesättigte Quecksilberchloridlsg. hinzugegeben und tüchtig durchgeschüttelt, dann werden 20 ccm Mangansulfat und 10 ccm HCl, sowie 2—3 ccm des Indicators (bestimmte Menge) hinzugegeben. Mit einer Standardlsg. von Bichromat wird titriert. Es tritt zunächst Rotfärbung ein, die sich zur Purpurfarbe verstärkt. Die Endreaktion ist durch die B. der schwachgrünen Färbung sehr scharf. Von der verwendeten Menge an Bichromat ist die von dem Indicator verbrauchte Menge in Abzug zu bringen. Eine große Zahl dem Original beigebener Analysen bestätigen die außerordentliche Genauigkeit der Analyse. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 156—62. Februar 1913. [18/11. 1912.] Lincoln. Univ. of Nebraska.) STEINHORST.

J. E. Greaves, *Einige Faktoren, die die quantitative Bestimmung von Arsen in Böden beeinflussen.* Da die Ggw. von Eisen die quantitative Best. des *Arsens* im MARSHschen App. stark beeinflußt, hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, welches diese Fehlerquelle ausschließt. 10 g des Bodens werden in einer Kasserole nach Zugabe von 25 ccm arsenfreier HNO_3 30 Minuten und nach Zugabe von 10 ccm konz. H_2SO_4 nochmals 30 Minuten erwärmt. Der Boden wird dann mit h. W. versetzt und gut ausgewaschen, das zur Trockne eingedampfte Filtrat wird so lange erhitzt, bis es frei von Nitraten ist. Der Rückstand wird mit verd. arsenfreier H_2SO_4 und 20 ccm einer Zinnchlorürlsg., von der 1 ccm 0,1 g Zinnchlorür enthält, versetzt. Die Lsg. wird langsam in einen MARSHschen App. gegeben, die Gase werden durch ein Rohr, welches mittels eines elektrischen Verbrennungsofens erhitzt wird, geleitet und das Gewicht des entstandenen Arsens durch direkte Wägung bestimmt. Eine Reihe von Analysenergebnissen beweist die Genauigkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 150—56. Februar 1913. [22/10. 1912.] Utah. Exp. Station. Chem. Lab.) STEINHORST.

Kuno Kropat, *Über eine einfache Eisenbestimmung in Extractum Ferri pomati.* Man bringt auf den Grund eines 250 ccm-Erlenmeyerkolbens mit Glasstöpsel, ohne die Wandungen zu berühren, 1 g Extrakt, gibt 30 ccm verd. H_2SO_4 hinzu u. löst den Extrakt in gelinder Wärme auf. Nach dem Erkalten versetzt man die Lsg., ohne die Wandungen zu berühren, mit 1 g äußerst fein pulverisiertem $KMnO_4$ u. schwenkt 1—2 Min. gelinde um. Nun erwärmt man 2—3 Min. auf einem vorher zum Sieden erhitzten Wasserbade, nimmt dann vom Feuer und läßt unter öfterem Umschwenken erkalten, bezw. so lange stehen, bis eine wenn auch nicht klare, so doch hell ferrisalzgelbe Lsg. vorliegt, in der keinerlei braune Mangansuperoxydreste mehr erkennbar sind. Man spült die innere Kolbenwandung, wenn dies überhaupt erforderlich ist, mit 5, höchstens 10 ccm W. ab, gibt zur erkalteten Fl. 2 g KJ, läßt verschlossen 1 Stde. stehen, verdünnt mit 100 ccm W. u. titriert das freie Jod in üblicher Weise. Es sollen mindestens 9 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung = 5% Fe verbraucht werden. (Arch. der Pharm. **251**. 90—93. 22/2. Königsberg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) DÜSTERBEHN.

Victor Lenher und **C. C. Meloche**, *Der Einfluß von Blei auf die Ferrocyanidtitration des Zinks.* Die Vff. haben die abgeänderte Methode von WARING (Journ.

Americ. Chem. Soc. **29.** 265; C. **1907.** I. 1599), sowie die Arbeiten von BERINGER (Textbook of Assaying), SEAMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **29.** 207; C. **1907.** I. 1076) und STONE (Journ. Americ. Chem. Soc. **17.** 475) einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Aus zahlreichen Versuchsreihen, deren Ergebnisse im Original nachzulesen sind, folgt, daß die Ggw. von *Blei* bei der üblichen titrimetrischen Best. von *Zink* mittels Ferrocyanid ohne Einfluß ist. Wird Blei mittels Ferrocyanidtitration bestimmt, so muß man in Abwesenheit von Mineralsäuren in essigsaurer Lsg. arbeiten. Bei der technischen Unters. von *Zinkerzen* (speziell Erzen aus dem Wisconsingebiet), die meist nur Blei und Eisen enthalten, ist eine Entfernung des Bleies unnötig. $^1/_2$ g Muster wird in 10 ccm konz. HCl, der etwas HNO_3 zugefügt ist, gelöst. Aus der verd. Lsg. wird das Eisen als Hydroxyd mittels Ammoniak ausgefällt und nebst den unl. Bestandteilen abgetrennt. Der abfiltrierte Nd. wird in HCl gelöst und nochmals mit Ammoniak ausgefällt. Die beiden vereinigten Filtrate werden nach Zugabe von HCl erhitzt und auf 200 ccm gebracht; es sollen 6—10 ccm konz. HCl u. 10 g NH_4Cl in Lsg. sein. Die verwendete Ferrocyanidlsg. soll so stark sein, daß 1 ccm 0,005 g Zink entspricht. Als Indicator eignet sich am besten eine 5%ig. Lsg. von Uranylnitrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 134—38. Februar 1913. [10/12. 1912.] Madison, Wis.) STEINHORST.

Wesley B. Pritz, A. Guilladeau und **James R. Withrow**, *Der Nachweis von Spuren von Kupfer.* Aus den Unterss. der Vff. über den Nachweis von Spuren von *Kupfer* ergibt sich folgendes: Aus den verschiedenen Literaturangaben können keine vergleichenden Schlüsse gezogen werden, wenn die Volumina u. die Durchmesser der Reagenszylinder nicht angegeben sind. Sind keine anderen Metalle zugegen, so läßt sich nach der Methode der Vff. bei der elektrolytischen Ausfällung des Cu in der resultierenden Fl. Cu nachweisen mit Ammoniumhydroxyd mit einem Fehler unter 0,105%, mit Ammoniumsulfid mit weniger als 0,015% und mit Kaliumferrocyanid mit weniger als 0,009% Fehler. — Die Ausführung der Farbenrk. ist folgende: 1 ccm der elektrolysierten Fl. wird in einem Reagensglas von 3—5 mm innerem Durchmesser u. 15 cm Länge (Fassungsvermögen ca. 3 ccm) mit $NH_4(OH)$ alkal. gemacht, dann mit Eg. angesäuert und mit 2 Tropfen 2%ig. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. versetzt. Eine Rotfärbung zeigt einen Gehalt von mehr als 1 mg Cu an. Zeigt das untersuchte Muster und ein Vergleichsvers. mit dest. W. keinen Farbenunterschied, so sind weniger als 0,1 mg Cu in 100 ccm der elektrolysierten Fl. vorhanden. Ist Zink vorhanden, so verwendet man $NH_4(OH)$ an Stelle von $K_4Fe(CN)_6$, weil ersteres genauere Resultate gibt. Die Ggw. von HNO_3 beeinflußt die Rk., $(NH_4)NO_3$ vergrößert die Genauigkeit, Ammoniumacetat und Eg. beeinflussen die Rk. nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 168—73. Febr. 1913. [4/12. 1912.] Ohio State Univ. Lab. of Industrial Chem.) STEINHORST.

Viktor Lenher und **W. G. Crawford**, *Eine neue colorimetrische Methode zum Nachweis von Titan.* Die Vff. stellen in der Einleitung die colorimetrischen Verff. zum Nachweis von *Titan* zusammen. Die Farbenrkk., die eine große Zahl organ. Verbb. mit Titan geben, sind in einer Tabelle zusammengestellt. *Phenol* gibt mit Titan in konz. Lsg. von H_2SO_4 eine tiefrote Farbe, in verd. Lsg. erhält man eine gelbe Färbung. Eine der vorhandenen Menge an Titan entsprechende Färbung wird mit Phenol jedoch nicht erreicht. Mit Hydrochinon, Salicylsäure u. einer großen Zahl von Alkaloiden erhält man ebenfalls charakteristische Färbungen, doch ist auch hier in keinem Falle die Stärke der Färbung abhängig von der Menge des vorhandenen Titans. *Thymol* eignet sich zum Nachweis von Titan sehr gut. Zur Vermeidung von Gelbfärbung wird Thymol erst in Eg. oder Eg. + 10% A. und dann in H_2SO_4 gelöst. Die besten Resultate erhält man, wenn 0,006 g Thymol auf je 0,0001 g TiO_2 vor-

handen sind. Die mit dem SOLEIL-DUBOSCQschen, bezw. dem KENNICOTT-SARGENTschen Colorimeter erhaltenen Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Bis zu einer Verdünnung von 79,4% an H_2SO_4 tritt keine Beeinflussung ein. — Durch Erwärmen auf 100° wird die Genauigkeit des Nachweises empfindlich gestört. Fluoride, sowie HF beeinflussen durch Ausbleichen der Färbung stark. HCl, H_3PO_4 und Sn wirken in keiner Weise störend auf die Färbung, wohl aber WoO_3 im direkten Verhältnis zu der vorhandenen Menge. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 138—45. Febr. 1913. [10/12. 1912.] Madison, Wis.) STEINHORST.

E. Schwarcz, *Über die polarimetrische Stärkebestimmung in der Gerste.* Vf. hat die Verss. von LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 509; C. **1909**. I. 48) fortgesetzt, besonders mit Rücksicht darauf, wie beim Lösen der Gerstenstärke u. des Gerstenmehles in HCl oder H_2SO_4 eine Erwärmung das Ergebnis der Polarisation beeinflußt. Wurde die Stärke unter Vermeidung von Erwärmung in HCl oder H_2SO_4 gel., so erhielt Vf. höhere Werte für die spezifische Drehung, als sie LINTNER gefunden hatte, nämlich $[\alpha]_D = 202{,}43°$ bei Anwendung von HCl und $[\alpha]_D = 198°$ bei Anwendung von H_2SO_4 (D. 1,4). Unter Berücksichtigung der das Resultat beeinflussenden Faktoren hat Vf. für H_2SO_4-Stärke-Lsgg. folgende polarimetrische Best. ausgearbeitet, die gleichmäße Werte gibt: 2,5 g gemahlene Gerste werden im 100 ccm-Kölbchen mit 5 ccm 96 Vol-% A. gemischt, mit 50 ccm H_2SO_4 (D. 1,40) versetzt und bei 18—22° stehen gelassen. Dann wird mit H_2SO_4 (D. 1,30) unter Zugabe von 10 ccm 2%ig. Phosphorwolframsäurelsg. bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird bei Natriumlicht polarisiert. Unter diesen Verhältnissen ist für Gerstenstärke $[\alpha]_D = 198°$. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 85—88. 15/2. 97—102. 22/2. München. Wissensch. Stat. für Brauerei.) KEMPE.

Leopold Radlberger und **Wilhelm Siegmund**, *Die maßanalytische Verwendung des Titantrichlorids für die Bestimmung des Invertzuckers.* (Vgl. RADLBERGER, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **40**. 889; C. **1912**. I. 685.) Das $TiCl_3$ ist von KNECHT u. HIBBERT (vgl. New Reduction Methods in Volumetric Analysis, Verlag von LONGMANS, GREEN & Co., London, 1910 u. C. **1911**. II. 1844; auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3819; C. **1907**. II. 1709) in die Maßanalyse eingeführt worden; es wirkt stark reduzierend, wobei es in $TiCl_4$ übergeht. Die zu verwendende Lsg. des $TiCl_3$ wird hergestellt (vgl. H. BECKURTS, Die Methoden der Maßanalyse II. 809), indem 100 ccm der käuflichen, 15%ig. $TiCl_3$-Lsg. (KAHLBAUM) mit 100 ccm konz. HCl versetzt und zur Entfernung von Spuren H_2S kurze Zeit auf freier Flamme gekocht werden. Dann wird die Lsg. mit ausgekochtem W. auf 2 l aufgefüllt und vor Licht und Luft geschützt unter H aufbewahrt. Dies geschieht in einem App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird und im wesentlichen dem KNECHTschen App. gleicht (vgl. MOSER, Chem.-Ztg. **36**. 1126; C. **1912**. II. 1578). Zur Titration werden gebraucht: 1. Die eben besprochene Lsg. — 2. Eine verd. H_2SO_4, D. 1,16. — 3. Eine sehr verd. $FeCl_3$-Lsg., von der 0,5 ccm 0,1 ccm der $TiCl_3$-Lsg. entspricht. — 4. Eine 10%ig. KCNS-Lsg. Die Reduktion geht in vorliegendem Falle nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$CuSO_4 + 2KCNS = Cu(CNS)_2 + K_2SO_4,$$
$$Cu(CNS)_2 + TiCl_3 + HCl = CuCNS + TiCl_4 + HCNS.$$

Zur Erkennung des Endpunktes der Rk. gibt man zu der mit KCNS versehenen, zu bestimmenden Cu-Lsg. eine bekannte Menge Ferrisalz zu; bei Zusatz von $TiCl_3$ wird das Ferrisalz erst nach vollständiger Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz zu Ferrosalz reduziert. Es verbleibt somit die rote Färbung bis ans

Ende der Titration; es wird so viel $TiCl_3$ zugesetzt, bis die rote Färbung des Ferrirhodanids vollständig verschwunden und die Fl. den weißen Nd. des entstandenen CuCNS zeigt. Der Endpunkt ist ebenso scharf wie beim Titrieren mit $KMnO_4$ zu erkennen. Vff. haben die Titration stets, wie eben angegeben, ausgeführt.

Da aber Cuprisalze in saurer Lsg. leicht durch Ferrosalze reduziert werden, unter B. von Ferrisalz, so kann man auch Ferrosulfat und KCNS der sauren Cu-Lsg. zusetzen; die zum Titrieren gebrauchten ccm $TiCl_3$-Lsg. geben dann direkt die dem Cu entsprechende Menge an. Endlich kann der Ferrosalzzusatz statt zur Cu-Lsg. auch zur $TiCl_3$-Lsg. erfolgen. In letzterem Falle muß der Titer der $TiCl_3$-Lsg. mit einer reinen Cu-Lsg. gestellt werden, da das Ferrosalz die Wrkg. der $TiCl_3$-Lsg. beeinflußt, indem es an der Reduktion der Cu-Lsg. teilnimmt, während es bei der Titerstellung mit Fe nicht mit reagieren würde. Somit empfiehlt sich überhaupt, diese Art der Titerstellung, um etwaige Störungen des in der $TiCl_3$-Lsg. als Verunreinigung vorhandenen Ferrosalzes hintanzuhalten. Die Titration ist im CO_2-Strome in der Kälte vorzunehmen. Zur Ausführung der Titerstellung haben Vff. die FEHLINGsche Lsg. I ($CuSO_4$-Lsg.) elektrolytisch auf Cu-Gehalt untersucht. Dann wurden 25 ccm dieser Lsg. mit 25 ccm Seignettesalzlsg. versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt. 25, 50 und 100 ccm dieser Lsg. wurden mit 2, 4 u. 8 ccm der verd. H_2SO_4, mit 10, 20 u. 40 ccm KCNS-Lsg. und mit je 0,5 ccm der Ferrichloridlsg. versetzt und titriert. Das Mittel dieser 3 Beststt. ergab den jeweiligen Titer der $TiCl_3$-Lsg.

Zur kritischen Unters. der in Rede stehenden Verff. wurden Rohzuckernachprodd., Sandzucker, Kolonialzucker und ein nicht konservierter Fruchtsaft verwendet. Die Trennung des Cu_2O-Nd. von der nicht reduzierten Cu-Lsg. erfolgte mittels eines Saugkolbens eigener Konstruktion (vgl. Original), der eine Marke im oberen verjüngten Teile trägt und somit ein Auffüllen des Filtrates zu 500 ccm im Kolben selbst gestattet. Die Verb. mit der Pumpe geschieht nicht mittels eines am Kolben befindlichen Ansatzes, sondern durch ein durch den Stopfen gehendes Glasrohr in T-Form (vgl. Original). Von dem auf 500 ccm aufgefüllten Filtrate werden wie oben 25, 50 und 100 ccm entnommen und titriert. An einem Beispiele wird die Art des Verf. genau dargelegt. Die mit sämtlichen Proben erhaltenen Ergebnisse werden in Tabellen angeordnet gegeben; sie zeigen sehr gute Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse. Das Verf. erscheint insbesondere dann, abgesehen von seiner einfacheren Durchführbarkeit, empfehlenswert, wo eine große Abscheidung von Cu_2O zu erwarten ist. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42.** 34—44. Lab. d. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind. Österreichs u. Ungarns u. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an der K. K. techn. Hochschule in Wien.) RÜHLE.

Oskar Wohryzek, *Neue Beleganalysen für die Beurteilung der Verdünnungsmethode.* Vf. weist an Hand eines sehr verschiedenartigen Rübenmaterials die Brauchbarkeit seiner Verdünnungsmethode nach (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **41.** 250; C. **1912.** I. 2078); die Ergebnisse stimmten sehr gut mit den Pyknometerangaben überein (S. 751). Die Brauchbarkeit der dabei verwendeten Faktoren muß jeweils für die besonderen Verhältnisse festgestellt werden, in Übereinstimmung mit URBAN (S. 1068 u. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **37.** 66; C **1912.** II. 2148). Weiterhin wird auch darauf hingewiesen, daß WEISBERG (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **41.** 751; C. **1912.** II. 1994), obgleich er sein Verf. einer wesentlichen Abänderung in der Konzentration der zu spindelnden Lsg. unterworfen hat, also einen anderen scheinbaren Quotienten als nach seinem ursprünglichen Verf. erhalten muß, doch dieselben Koeffizienten zur Berechnung des wirklichen Reinheitsquotienten beibehält. In der „Anleitung" (Ztschr. f. Zuckerind.

Böhmen **36**. 651; C. **1912**. II. 1067) ist empfohlen worden, die scheinbare Reinheit mit dem Pyknometer zu bestimmen; dies wird, wegen Zeitmangels, vielfach ganz unmöglich sein, u. es hätte deshalb außerdem noch ein brauchbares Verdünnungsverf. vorgeschlagen werden sollen, das schnell und sicher die Pyknometerwerte gibt, für den Vf. ist dies sein korrigiertes Verdünnungsverf. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42**. 60—63. Kryszczatek.) RÜHLE.

Hepner, *Über die Beurteilung von Himbeersaft unter Berücksichtigung der Zusammensetzung von Säften aus dem Jahre 1912.* 22 Rohsäfte zeigten folgende Zus. (g in 100 ccm):

	im Mittel	höchster	niedrigster
		Wert	
$D.^{15}$	—	1,0203	1,0135
Extrakt, berechnet aus D.	4,54	5,25	3,49
Extrakt, direkt	3,96	4,57	3,03
S. als wasserfreie Citronensäure	1,756	2,400	1,113
Mineralstoffe	0,5169	0,6272	0,4104
Alkalität	5,91	7,10	4,65
Alkalitätszahl	11,47	13,21	10,10
Alkohol	2,60	3,58	1,60
Polarisation im 200 mm-Rohr vor u. nach Inv.	±0	—	—

Die Säfte sind sämtlich aus ungarischen Himbeeren gepreßt und zeigen an den niedrigeren Werten für Mineralstoffe und deren Alkalität den Einfluß des regenreichen, kalten Sommers. Aus diesem Anlasse weist Vf. auf die Einw. der natürlichen klimatischen Verschiedenheiten der Produktionsgegenden und der sonstigen Verhältnisse wie Boden, Standort (BEHRE u. FRERICHS, sowie BOHLMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22**. 733 u. **24**. 516; C. **1912**. I. 744 u. II. 1882) usw. auf die Zus. der Rohsäfte und auf die Notwendigkeit hin, bei der Beurteilung von Himbeersäften und -sirupen diese Verhältnisse zu berücksichtigen. Vf. gibt eine Zusammenstellung der über die Zus. der Himbeersäfte bis 1911 einschließlich vorliegenden Literatur und der dabei für Mineralstoffe u. Alkalität gefundenen Werte. Diese beiden Werte sind für die Beurteilung am wichtigsten; bei der Beurteilung von Himbeersäften danach ist stets auf die Herkunft der verwendeten Beeren und die klimatischen Verhältnisse und sonstige, von WINDISCH u. SCHMIDT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 584; C. **1909**. II. 141) erörterte Umstände Rücksicht zu nehmen. Der Folgerung von WINDISCH u. SCHMIDT (l. c.), daß infolge der größeren Konstanz der Alkalitätszahl, gegenüber den Mineralstoffen und Alkalität, erstere in zweifelhaften Fällen als Hauptkriterium heranzuziehen sein wird, muß beigetreten werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 204 bis 211. 15/2. [10/1.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Eug. Rousseaux und **Maurice Sirot**, *Die löslichen Stickstoffverbindungen als Wertbestimmungsfaktor für Mehle.* Die Wertbest. der Weizenmehle bildet für den Chemiker eines der schwierigsten Probleme und läßt sich oft ohne praktischen Backvers. gar nicht bewerkstelligen. Die Proteinstoffe des Weizenkornes sind wahre Reservestoffe, die im Stadium der Reife unl. abgelagert sind, während sie bei unreifen, resp. gekeimten Samen zum Teil in l. Verbb. vorhanden sind. Hierauf basieren die Vff. ihre Wertbestimmungsmethode, indem sie das *Verhältnis Gesamtstickstoff : löslichem Stickstoff* bestimmen. Der Gesamtstickstoff wird in 2,0 g Mehl nach KJELDAHL bestimmt, den l. Stickstoff erhält man durch Mischen von 10 g Mehl mit 150 ccm W., 2—5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzen, abkühlen,

auffüllen auf 200 ccm und bestimmen des Stickstoffs nach KJELDAHL in 50 ccm des klaren Filtrats. Auf Grund zahlreicher Verss., die in mehreren Tabellen niedergelegt sind, kommen die Vff. zu dem Resultat, daß das genannte Verhältnis bei normalem Mehle 5,72 beträgt mit einer beiderseitigen Latitüde von 0,3. Geht das Verhältnis unter 5,2 herunter, so kann auf Vorhandensein von Mehl aus notreifem, havariertem oder verdorbenem Weizen geschlossen werden, wodurch die ganze Probe ungeeignet zu Backzwecken wird. (Ann. des Falsifications **7**. 78—84. Februar. Auxerre. Laboratoire Régional.) GRIMME.

C. A. **Neufeld**, *Über arsenhaltige Buntpapiere.* 3 Buntpapiere (violett, lila, rosa) enthielten *Arsen*, und zwar in 100 qcm entsprechend je 7,45, 0,92 und 5,10 mg, oder 1,34, 0,14 u. 0,87%. Der Arsengehalt soll auf Verwendung eines Arsenigsäurelackes zurückzuführen sein, die nur noch wenig im Auslande, gar nicht mehr in Deutschland erzeugt werden sollen. Weiterhin wird die Beurteilung arsenhaltiger Buntpapiere an Hand der vorliegenden gesetzlichen Beststs. erörtert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 211—15. 15/2. [12/1.] Würzburg. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Gerhard Winkler, *Die Wasserenteisenung im geschlossenen System.* Die *geschlossenen Druckluftenteisener*, von denen einige Systeme unter Vorführung von Abbildungen beschrieben werden, haben vor den sog. offenen Enteisenungsanlagen manche Vorzüge. Diese Apparate zeichnen sich aus durch außerordentliche Anpassungsfähigkeit an vorhandene Räume, einfachste und billigste Möglichkeit späterer Betriebserweiterungen, geringen Raumbedarf, Betriebssicherheit und dadurch, daß sie keine Unterhaltungskosten erfordern, da eine Erneuerung ihres Kontaktmaterials nicht erforderlich ist. Infektion des W. durch die Luft ist nicht möglich, da es von der Entnahmestelle im Brunnen bis zum Ausguß im Hochbehälter nicht mit der Außenluft in Berührung kommt, und die durch den Kompressor angesaugte Luft leicht durch Luftfilter gereinigt werden kann. Bei einer durch Zufall oder böse Absicht erfolgten Injektion kann der geschlossene Enteisener durch Einblasen von Dampf desinfiziert werden. Infolge des Abschlusses des W. von der w. Außenluft bleibt das W. auch im Sommer kühl. (Journ. f. Gasbeleuchtung **56**. 179—84. 22/1. Breslau.) PROSKAUER.

P. **Goerens**, *Über den Einfluß der Kaltformgebung auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl.* Der Betrag, bis zu welchem bei gewöhnlicher Temp. die Formveränderung fortgesetzt werden kann, ist von den ursprünglichen Abmessungen des zu verarbeitenden Stückes (die Kaltbearbeitbarkeit nimmt mit wachsenden Abmessungen ab), von dem Kohlenstoffgehalt (mit steigendem C-Gehalt vermindert sich die Kaltbearbeitbarkeit; untersucht wurden technische Eisensorten mit 0,07 bis 0,98% C) und von dem Verf., welches bei der Kaltformgebung angewandt wird, abhängig. Die Empfindlichkeit der verschiedenen Eigenschaften der Kaltbearbeitung gegenüber sind verschieden, und die Veränderungen laufen einander nicht parallel. Untersucht wurden die elastischen Eigenschaften, die Festigkeitseigenschaften, die Härte, die Dichte, der elektrische Leitungswiderstand, die Lösungsgeschwindigkeit in verd. H_2SO_4, das Lösungspotential, die Struktur verschiedener technischer Eisensorten mit 0,07—0,98% C. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **10**. 65—81. 8/12. 1912. 112—21. 8/1. 137—51. 8/2. 1913. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. J. Hazewinkel, *Die Beziehungen zwischen Korrosion und Wasseracidität.* Einschlägige Unterss. haben ergeben, daß Dünnsaft von niedriger Acidität gleichwohl große Mengen SO_2 enthalten, u. daß bei der Sulfitation u. Defäkation unter Verwendung von W. mit niedriger Acidität gleichwohl infolge hohen SO_2-Gehaltes des Wassers starke Korrosion erfolgen kann. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. **1912.** 877—79. Sep. v. Vf.) HENLE.

J. J. Hazewinkel, *Ein eigentümlich gefärbter Zucker.* Auf einer Unternehmung wurde beobachtet, daß der produzierte Zucker eine eigentümliche, rötliche Färbung aufwies. Als Ursache dieser Erscheinung erwies sich die Tatsache, daß man die Spitzen des Zuckerrohrs nicht sorgfältig genug entfernt hatte; dieselben enthalten tanninartige Stoffe, welche sich unter Einw. von SO_2 rot, und unter Einw. von NH_3 blau färben. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. **1912.** 879—81. Sep. v. Vf.) HENLE.

W. H. Th. Harloff und **L. G. Langguth Steuerwald**, *Über die Wirkung des Magnesiumgehalts des Kalksteins bei der Carbonatation.* Bei Verwendung von Kalkstein, welcher mehr als 1% MgO enthält, liegt die Gefahr vor, daß man die Neutralisation mit SO_2 zu weit treibt, was zur Folge hat, daß zwar das CaO vollständig als $CaCO_3$ ausgefällt wird, daß aber das vorher ausgefallene MgO wieder als $MgH(CO_3)_2$ in Lsg. geht, und den Saft für weitere Verarbeitung unbrauchbar macht. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man die Neutralisation unterbricht, sobald die Intensität der Farbe, welche der Saft auf neutralem Phenolphthaleinpapier gibt, nicht mehr abnimmt. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. **1912.** 885—95. Sidhoardjo. Sep. v. d. Vff.) HENLE.

A. Zaitschek, *Über das Einsäuern von Rübenschnitzeln.* Es wird die Art, wie das Einsäuern geschieht, besprochen, das Impfen der Schnitzel mit *Reinkultur von Milchsäurebakterien* zur Beförderung der Säuerung empfohlen und Anleitung dazu gegeben und auf die gute Eignung der gesäuerten Rübenschnitzel als Futtermittel (Milchfuttermittel) hingewiesen. Die Beförderung des Wachstums der Milchsäurebakterien hat den Zweck, die Entw. anderer Bakterien, die den Schnitzeln einen unangenehmen Geruch verleihen und starken Substanzverlust bedingen, zu verhindern. Letzterer hängt außerdem auch von der Dauer der Einw. ab; so wurden bei 5 Verss. im Großen, während deren die Gruben vom Dezember 1909 bis 17. Juli (2 Gruben), 28. August (1 Grube) und 16. September 1910 (2 Gruben) geschlossen blieben, Verluste an Trockensubstanz von 19,3, 20,8, 31,0, 38,5 und 44,2% festgestellt. Werden die Schnitzel sorgfältig nach Impfen mit Reinkultur eingewintert und noch vor Eintritt der Hitzemonate verfüttert, so wird der Verlust 20% kaum erreichen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42.** 1—8. Budapest.) RÜHLE.

Kazimir Smolenski, *Über die nichteiweißartigen Stickstoffsubstanzen der Zuckerrübe. II.* (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42.** 45—59. St. Petersburg. Lab. f. Technologie d. Nahrungsm. d. Techn. Inst. — C. **1912.** II. 768.) RÜHLE.

W. Hoffmann, *Die Verarbeitung von Kartoffelstärke zu technischer Gärungsmilchsäure.* Der Fabrikationsgang zerfällt in folgende Stationen, die von dem Vf. eingehend besprochen werden: 1. Einmaischung der Stärke mit Malz zu Maltosemaische. — 2. Die Gärung. Reinzuchtgärung und Impfung. — 3. Zers. des milchsauren Kalkes mit H_2SO_4. — 4. Eindampfung der freien Milchsäure im Vakuum zu 50 u. 80%ig. S. — 5. Die Enteisenung der S., die mit Ferrocyankalium ausgeführt

wird. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Ztschr. f Spiritusindustrie **36**. 71—72. 13/2. 95. 20/2; Dtsch. Essigind. **17**. 102—4. 7/3. 117—18. 14/3.) KEMPE.

E. **Leblat**, *Die Berechnung der ursprünglichen Dichte der Stammwürze von obergärigen Bieren.* Eine kritische Bewertung der einschlägigen Methoden. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications **7**. 106—10. Februar. Lille.) GRIMME.

K. **Maurer** und F. **Steinecker**, *Über den Einfluß gipshaltigen Brauwassers von verschiedenem Gipsgehalt auf den Brauprozeß.* Die Unterss. des Vfs. zeigen den deutlichen Einfluß des gipshaltigen W. auf Ausbeute an Extrakt, auf den N-Gehalt der Würze, auf die Menge des vergärbaren Extraktes, auf die Pentosane, auf die Farbentiefe und die Glutintrübung. Beim Brauwasser mit höchstem Gipsgehalt war die Wrkg. des Gipses nicht immer am stärksten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 44—47. 25/1. 61—64. 1/2. 1913. [Okt. 1912.] Koburg.) KEMPE.

F. **Schönfeld** und S. **Sokolowski**, *Das alte und das neue Malz. II. Die Mineralbestandteile der Würze.* (I. vgl. S. 1150.) Phosphorsäure-, Kali- u. Magnesiagehalt der diesjährigen Würzen war höher als im Vorjahr, der Kalkgehalt dagegen niedriger. Diese Werte entsprechen dem für die Hefe gefundenen (l. c). (Wchschr. f. Brauerei **30**. 97—100. 15/2.) KEMPE.

William Henry Perkin, *Das dauerhafte Feuerfestmachen von Baumwollwaren.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 57—61. Jan. — C. **1913**. I. 340.) FÖRSTER.

Richard Möhlau, *Zur Kenntnis der Farblacke hydroxylhaltiger Farbstoffe.* (Mitbearbeitet von **Johannes Maetzel**.) Die Vff. haben, den Arbeiten LIECHTIS und SUIDAS folgend, eine Anzahl Verbb. aus verschiedenen Metallbeizen u. hydroxylierten Farbstoffen nach bestimmten Verhältnissen außerhalb der Faser dargestellt und die so erhaltenen Lacke auf Zus. und Verhalten untersucht. Als wichtigsten Vertreter der lediglich hydroxylierten Beizenfarbstoffe wählten sie das *Alizarin*; der Einfluß einer zur Hydroxylgruppe o-ständigen Carboxylgruppe auf die Lackbildungsfähigkeit wurde an *Alizaringelb R* (Natriumsalz der p-Nitroanilinazosalicylsäure), der Einfluß der Sulfogruppe neben OH wurde an *Ponceau 4 GB* (Natriumsalz der Anilinazo-2-naphthol-6-sulfosäure) und an *Tuchrot G* (Natriumsalz der o-Aminoazotoluolazo-2-naphthol-6-sulfosäure) studiert. — Zunächst wurden durch doppelte Umsetzung von je 1 Mol. $AlCl_3$, $FeCl_3$ u. $CrCl_3$ mit je 3 Mol. der Monoalkalisalze von Alizarin und Alizaringelb-R-Säure die entsprechenden Metallsalze dargestellt; diese sind durchweg ll. in Ammoniakwasser, woraus hinsichtlich der Konstitution der Alizaringelb-R-Säuresalze zu schließen ist, daß in deren Mol. das Metall nicht den H des stärker sauren Carboxyls, sondern den der Hydroxylgruppe ersetzt hat.

Komplexe Farblacke aus Beizenfarbstoffen, Sesquioxyden und Protoxyden ließen sich durch Darst. einer Verb. aus Beizenfarbstoff und Sesquioxyd und deren Vereinigung mit einem Protoxyd erhalten. Die komplexen Farblacke aus Alizarin, Al, Cr oder Fe einerseits und Ca andererseits haben die Formel $Me_2^{III}Ca_3(O \cdot R \cdot O)_6$, die entsprechenden Lacke aus Alizaringelb-R-Säure die Formel $Me_2^{III}Ca_3(O \cdot R \cdot COO)_6$. Zu ihrer Gewinnung wurden zunächst die Beizenfarbstoffsalze vom Typus $Me^{III} \cdot R_3$ gefällt und deren Suspension mit so viel Ammoniaklsg. versetzt, als zur B. des in Lsg. gehenden Metallammoniumdoppelsalzes erforderlich ist; durch Vereinigung solcher Lsgg. (2 Mol.) mit wss. Calciumacetatlsgg. (3 Mol.) wurden farbige Ndd. der Komplexsalze obiger Zus. gewonnen. — Die einfachen Salze aus Sesquioxyd-

metall und Farbsäure sind gegen verd. HCl und NaOH beständiger als die komplexen, außerdem noch Ca enthaltenden Farblacke (tabellarische Zusammenstellung im Original). In dem Grad der Widerstandsfähigkeit der komplexen Lacke gegen Alkali ergibt sich eine gewisse Abstufung. Die Al-Ca-Lacke sind am beständigsten, dann folgen die Cr-Ca-Lacke und in einem gewissen Abstand die Fe-Ca-Lacke, entsprechend der Abnahme der Basizität der Metalloxydhydrate in der Folge $Al(OH)_3 > Cr(OH)_3 > Fe(OH)_3$. Die Doppellacke des Alizarins sind gegen verd. NaOH beständiger als die der Alizaringelb-R-Säure. Der Ersatz einer der beiden in benachbarter Stellung zueinander befindlichen Hydroxylgruppen durch die stärker salzbildende, aber schwächer auxochrome Carboxylgruppe kann demnach eine Schwächung der Widerstandsfähigkeit derartiger Farblacke zur Folge haben. — Die Chromverbb. der Ponceau 4GB- und der Tuchrot G-Säure sind l. in h. W., werden sowohl durch verd. NaOH, wie durch Mineralsäure leicht zerlegt u. sind demnach als normale Chromisalze dieser Farbstoffsulfosäuren aufzufassen; Komplexsalze mit einem Sesqui- und einem Protoxyd sind aus ihnen nicht erhaltbar. Für die Echtheit ihrer chromierten Färbungen ist wohl der Umstand maßgebend, daß diese Farbstoffe in o-Stellung zur chromophoren Azogruppe im Naphthalinkern eine Hydroxylgruppe enthalten, welche sich an der B. des alkalibeständigen Chromlackes beteiligt. — Anm. Die Beständigkeit des Al-Ca-Alizarats gegen $^1/_{10}$-n. NaOH ist mit der von Alizarin-Türkischrot auf Baumwolle identisch. $^1/_{10}$-n. NaOH färbt sich beim Digerieren mit alizarin-türkischrotgefärbtem Kattun weder bei gewöhnlicher, noch bei Siedetemp. an, während isopurpurin- und flavopurpurin-türkischrotgefärbter Kattun schon bei gewöhnlicher Temp. Farbstoff abgibt. Dieses Verhalten gestattet nachzuweisen, ob *Türkischrot* auf Baumwolle nur mit *Alizarin* oder mit einer Mischung mit Iso-, bezw. Flavopurpurin hergestellt ist.

Experimenteller Teil. *Aluminiumalizarat*, $Al \cdot C_{42}H_{21}O_{12} = Al(\cdot O \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OH)_3$, voluminöser, rotbrauner Nd., trocken rotbraun, zerrieben dunkelbraun. — $Fe \cdot C_{42}H_{21}O_{12}$, grünlichschwarzer Nd., trocken schwarz, zerrieben blauschwarz. — $Cr \cdot C_{42}H_{21}O_{12}$, gelbbrauner Nd., trocken braungelb, zerrieben gelb. — *Aluminiumcalciumalizarat*, $Al_2Ca_3 \cdot C_{84}H_{36}O_{24} = Al_2Ca_3\left(<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>C_{14}H_6O_2\right)_6$, violetter Nd., trocken schwarzviolett, zerrieben violettbraun. — $Cr_2Ca_3 \cdot C_{84}H_{36}O_{24}$, schwarzvioletter Nd., zerrieben tief violett. — $Fe_2Ca_3 \cdot C_{84}H_{36}O_{24}$, violetter Nd., trocken blauschwarz, zerrieben blauviolett. — Salze der Alizaringelb-R-Säure: $Al \cdot C_{39}H_{24}O_{15}N_9 = Al[\cdot O(CO_2H)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2]_3$, roter Nd., blutrot l. in Alkalien und NH_3. — $Cr \cdot C_{39}H_{24}O_{15}N_9$, orangefarbiger, beim Erhitzen rotbraun werdender Nd., zerrieben braun bis braunrot. — $Fe \cdot C_{39}H_{24}O_{15}N_9$, braunroter bis braunvioletter Nd., zerrieben schokoladenfarbig. — $Al_2Ca_3 \cdot C_{78}H_{42}O_{30}N_{18} = Al_2Ca_3\left(<\begin{smallmatrix}O_2C\\O\end{smallmatrix}>C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\right)_6$, braunroter Niederschlag, trocken schwarzviolett, zerrieben dunkelbraun. — $Cr_2Ca_3 \cdot C_{78}H_{42}O_{30}N_{18}$, braunroter Nd., trocken schwarz, zerrieben braun. — $Fe_2Ca_3 \cdot C_{78}H_{42}O_{30}N_{18}$, rotbrauner Nd., zerrieben braunschwarz. — Ponceau 4GB-Säure: $Cr \cdot C_{48}H_{33}O_{12}N_6S_3 = Cr[\cdot O_3S(HO)C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4]_3$, roter Nd., zerrieben braunrot. — Tuchrot G-Säure: $Cr \cdot C_{72}H_{57}O_{12}N_{12}S_3 = Cr[\cdot O_3S(HO)C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_3$, bordeauxroter Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 443—56. 1/2. [22/2.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule.) Höhn.

L. Ubbelohde und **M. Hofsäß**, *Über den Einfluß von Gasdruck und Gasdichte auf die Primärluft im stehenden Auerbrenner.* Mit Hilfe einer besonderen Apparatur wurde das Verhältnis von Gasdruck zu Gaskonsum bei verschiedener Düsenöffnung, das Verhältnis von Gaskonsum zu Primärluft und das Verhältnis von Gasdichte zu Primärluft, und zwar sowohl im kalten Zustande als auch bei

brennender Flamme festgestellt. Dabei ergibt sich, daß es zwar möglich ist, für k. austretende Gase verschiedener D. die von diesen in einem Auerbrenner angesaugte Primärluftmenge zu berechnen, wenn die D. bekannt ist, daß man dagegen die Primärluft brennender Gase nicht ebenso berechnen kann, weil sie auch von der Flammentemp. abhängig ist. Die Temp. der Flamme aber ist von der Gaszusammensetzung abhängig, und Gase gleicher D. können deshalb verschiedene Flammentempp. geben. (Journ. f. Gasbeleuchtung **56**. 149—55. 15/2. Karlsruhe. Chem.-Techn. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 258050 vom 19/2. 1911. [19/3. 1913].
(Zusatz-Pat. zu Nr. 256561; C. **1913**. I. 864.)

Otto Friedberger, Hampstead, London, *Verfahren zur Herstellung von Gärungsmilchsäure aus Dextrose.* Die gemäß dem Hauptpatent verwendeten Bakterien werden ganz oder teilweise durch verwandte Arten ersetzt.

Kl. 8m. Nr. 257876 vom 26/7. 1912. [20/3. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 255117.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen.* Die Wrkg. der Metaphosphorsäurebehandlung auf die Lichtechtheit von Färbungen wird dadurch erhöht, daß man dem Nachbehandlungsbade noch reduzierende Stoffe, wie z. B. Glucose oder Dextrin, zufügt.

Kl. 12i. Nr. 257826 vom 10/8. 1912. [17/3. 1913].

Ernst Natho, Geseke, Westfalen, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Alkalisilicaten aus Kieselsäure und Alkalisalzen.* Es wurde gefunden, daß man *Wasserglas* erhält, wenn man *Kieselsäure* in fein verteilter Form, z. B. feinen Sand oder Lehm, mit entsprechenden Mengen eines Alkalisalzes, z. B. Alkalichlorid oder Alkalisulfat, zusammen im Autoklaven unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. Zur Erzeugung des erforderlichen Druckes im Autoklaven kann man das Gemisch vorteilhaft mit geringen Mengen W. zu einem sirupförmigen Brei umrühren. Bei Tempp. von 400—600° bildet sich im Verlauf von 6—8 Stdn. das Alkalisilicat.

Kl. 12i. Nr. 257685 vom 25/5. 1911. [17/3. 1913].

G. Sauerbrey Maschinenfabrik Akt.-Ges, Staßfurt, *Verfahren u. Vorrichtung zum Auskrystallisieren von heißgesättigten Salzlösungen, insbesondere Kaliumsalzlösungen,* dadurch gekennzeichnet, daß man die Lsg. über ein (in einem von atmosphärischer Luft durchströmten Turm angeordnetes) System vertikal oder nahezu vertikal angeordneter Blechtafeln solcher Länge rieseln läßt, daß das zufolge der Lösungskühlung durch die Luft auskrystallisierende Salz als Belag auf den Blechtafeln verbleibt, während die Lösungsfl. krystallbefreit am unteren Ende der Blechtafeln ununterbrochen abfließt.

Kl. 12o. Nr. 257640 vom 4/9. 1910. [17/3. 1913].

Hermann Staudinger, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe von monocyclischen Terpenkohlenwasserstoffen von der Art des *Dipentens* oder von hauptsächlich aus diesen bestehenden Gemischen in verd. Zustand auf höhere Tempp. erhitzt. Die Verdünnung der Dämpfe kann durch Druckverminderung bewirkt

werden. Um günstige Ausbeuten zu erhalten, ist es ferner nötig, die Dämpfe möglichst rasch nach stattgehabter Zers. aus dem Bereich der hohen Temp. zu entfernen. Eine einfache und zweckmäßige Anordnung besteht darin, die hohe Temp. durch einen mittels des elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Draht hervorzubringen. Das erhaltene Rohisopren siedet bei 33—40°, hauptsächlich bei 34—35°, unter Atmosphärendruck; es besteht fast völlig aus *Isopren*. Es soll zur Darst. von künstlichem *Kautschuk* und chemischen Synthesen Verwendung finden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2212—15; C. **1911**. II. 609).

Kl. 22c. **Nr. 257833** vom 1/5. 1912. [17/3. 1913].

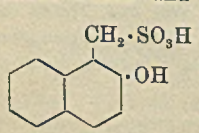
Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung eines violetten Gallocyaninfarbstoffes und seiner Leukoverbindung*, dadurch gekennzeichnet, daß *Chinondichlordiimid* mit *Gallaminsäure* in Ggw. von Lösungsmitteln kondensiert und der erhaltene Farbstoff, falls die Leukoverb. hergestellt werden soll, noch reduziert wird. Der Farbstoff stellt ein grünliches Krystallpulver dar; in Form seines Chlorhydrats ist er nur spurenweise in W. mit violetter Farbe l., swl. in A. mit blauer, in Eg. mit violetter u. in Salzsäure mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure löst er sich violett; beim Verdünnen schlägt die Farbe nach Rot um. In konz. Salzsäure löst er sich rot, in Ammoniak und Natronlauge ist er unl. Der Leukokörper färbt chromierte Wolle und Baumwolle in echten violetten Tönen an, welche bedeutend röter sind als die der bisher bekannten Gallocyanine.

Kl. 22e. **Nr. 257834** vom 2/12. 1911. [20/3. 1913].
(Zus.-Pat. zu Nr. 253091; früheres Zus.-Pat. 253761; C. **1913**. I. 480.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Benzochinons*. Es werden an Stelle der Dinaphthylaminobenzochinonderivate deren Sulfosäuren mit Kondensationsmitteln erhitzt. Die Ausgangsprodd. können durch Kochen von *Benzochinon*, dessen Homologen oder Halogenderivaten mit *Naphthylaminsulfosäuren* in Ggw. von Natriumacetat u. mit A. hergestellt werden; es sind gelb- bis dunkelbraune Pulver, die sich in W. braun, in Schwefelsäure mit rotvioletter bis blauer Farbe lösen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Disulfonaphthylamindichlorbenzochinon* (aus *Chloranil* und *2,5-Naphthylaminsulfosäure*, bezw. *2,8-Naphthylaminsulfosäure*).

Kl. 22e. **Nr. 257835** vom 25/6. 1912. [20/3. 1913].

Hermann Wichelhaus, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen und Vorprodukten dazu*. Läßt man auf Phenole Formaldehyd und Natriumsulfit einwirken, so entstehen Derivate der Phenole mit der Gruppe $—CH_2 \cdot SO_3H$, in denen also die Sulfogruppe an den Methylrest gebunden ist. Entsprechende Sulfosäuren entstehen auch, wenn gewisse Derivate des Benzoylchlorids mit Sulfiten behandelt werden. Schließlich kann man den Methanrest, an Stickstoff gebunden, noch in Phenole einführen, wenn man sie mit Formaldehyd und sekundären Aminen behandelt. Es wurde gefunden, daß diese Körperklassen sich leicht weiter kondensieren lassen mit bekannten Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., wobei unter Abspaltung von schwefliger S., bezw. Aminen u. Umlagerung Substanzen entstehen, welche z. B. nach der Nitrierung färbende Eigenschaften haben und Farblacke bilden. Erhitzt man z. B. die aus β-Naphthol, Formaldehyd und Natriumsulfit entstehende *Oxynaphthylmethansulfosäure* (s. nebenst. Formel) mit Zinkchlorid auf 140—160°, so entweicht schweflige S., und es hinterbleibt ein rotgefärbter, amorpher Körper, ll. in Alkalien. Die Verb. trägt vorwiegend kolloidalen Charakter und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl., löst sich aber leicht in Pyridin, Kresol und



Anilin. Sie liefert ein Acetat $C_{33}H_{36}O_4$. Mit Aluminium, Mangan- und Zinksalzen liefert sie lebhaft gefärbte Lacke. Baumwolle nimmt den Farbstoff aus saurem Bade auf.

Kl. 22e. Nr. 257973 vom 21/4. 1912. [20/3. 1913].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von rötlichgelben bis orangegelben Küpenfarbstoffen der Indigoreihe*, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 246837 (C. **1912**. I. 1938) erhältlichen halogenhaltigen Prodd. in Abwesenheit von kaustischem Alkali mit reduzierenden Substanzen, zweckmäßig unter Mitverwendung eines mit W. mischbaren organischen Verdünnungs- oder Lösungsmittels, behandelt. Es werden Küpenfarbstoffe erhalten, welche sich von den Ausgangsfarbstoffen dadurch unterscheiden, daß sie die Textilfaser aus alkal. Hydrosulfitküpe nicht mehr in rein grünstichig gelben Nuancen, sondern in rötlichgelben bis orangegelben Tönen anfärben. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des durch Kondensation von *Indigo* mit Benzoylchlorid und nachträgliche Bromierung erhaltenen Farbstoffs.

Kl. 23b. Nr. 257763 vom 2/10. 1910. [18/3. 1913].

De Bataafsche Petroleum-Maatschappy, Haag, Holland, *Verfahren zur Aufarbeitung des bei der Petroleumraffination entstehenden Säureteers*, zwecks getrennter Wiedergewinnung der Öle, bezw. aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Schwefelsäure in möglichst reinem Zustande unter Verd. des Säureteers mit so viel W., daß die schließlich gewonnene Schwefelsäure eine Konzentration (höchstens etwa 52° Bé.) besitzt, die die Möglichkeit einer Rücksulfurierung der Öle, bezw. Kohlenwasserstoffe ausschließt, dadurch gekennzeichnet, daß der so verd. Säureteer unter einem Druck von etwa 7 Atmosphären auf ungefähr 140—165° erhitzt wird.

Kl. 26b. Nr. 257891 vom 11/9. 1912. [20/3. 1913].

Società italiana per il carburo di calcio, Rom, *Verfahren zur Nutzbarmachung von fein verteiltem Calciumcarbid*. Die bei der Zerkleinerung von Carbidblöcken abfallenden kleinen Körner werden durch Erhitzen in einem Stickstoffstrom mit einer dünnen Schicht von Calciumcyanamid überzogen. Sie werden dadurch gegen atmosphärische Feuchtigkeit widerstandsfähiger und können z. B. für Beleuchtungszwecke Verwendung finden.

Kl. 40b. Nr. 257868 vom 24/3. 1911. [20/3. 1913].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Leichtes Lagermetall*, bestehend aus einer Grundmasse von 40—90% *Aluminium*, 5—50% *Zinn* u. 0—20% eines in Zinn löslichen Metalles, z. B. *Blei*, und aus 5—30% eines solchen Metalles, z. B. *Antimon* oder *Nickel*, welches mit der Grundmasse keine feste Lsg. bildet, sondern sich als chemische Verb. mit Aluminium in Krystallkörnern ausscheidet, die härter als die Grundmasse sind.

Kl. 45i. Nr. 257848 vom 19/9. 1911. [20/3. 1913].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Erhöhung der fungiziden und insektiziden Eigenschaften von aus Teeren oder Teerölen gewonnenen Stickstoffbasen*. Die rohen, wasserunl. Basen werden eventuell unter Zuführung von Wasserstoff über hoch erhitzte, als Kontaktsubstanzen wirkende Körper geleitet.

Schluß der Redaktion: den 17. März 1913.