

von 1 ccm, in welche der zu untersuchende Harn gebracht wird. Nach Verschließen des Hahnes füllt man das Gefäß *G* mit Bromlauge [10 ccm NaOH (10%ig) + 3 Tropfen Brom]. *M* wird mit W. oder konz. NaCl-Lsg. bis etwas über den Nullpunkt gefüllt und *G* und *M* mittels Gummischlauches miteinander verbunden. Durch Öffnen von *a* Überdruck entfernen, Anfangsvolumen notieren, offenen Schenkel von *M* fast vollkommen entleeren und durch geringes Öffnen des Hahnes in *G* die Gasentw. einleiten. Nach Beendigung der Entw. von *N* Wasserstand ausgleichen und Volumvermehrung ablesen. Berechnung: Gramm Harnstoff in 1 l = $\frac{\text{Volumen N}}{\text{Volumen Harn}} \times 1000 K$. Werte für 1000 *K* sind in einer beigegebenen Tabelle einzusehen (*K* = diejenige Menge Harnstoff, welche bei einer bestimmten Temp. und einem bestimmten Druck 1 ccm *N* entspricht). (Pharm. Post 46. 251. 22/3. Lemberg.) GRIMME.

E. P. Häussler, *Siedestäbchen*. Der Vf. benutzt einen Glasstab, in welchen ein Platindrahtstück so eingesetzt, bezw. abgebrochen ist, daß nur ein winziges Teilstück desselben aus dem Glase hervorragt, welches nun in einer Vertiefung liegt, so daß es beim Einstellen des Stäbchens in das Becherglas nicht mit diesem in Berührung kommt. (Chem.-Ztg. 37. 301. 11/3. [2/2.] Freiburg i/Schweiz.) BLOCH.

G. Barus, *Über ein einfaches Schraubenmikrometer*. Beschreibung eines Schraubenmikrometers, dessen Hauptbestandteil eine horizontale Schraube mit einem am Ende adjustierten vertikalen Spiegel ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 267 bis 269. März. BROWN Univ. Providence.) MEYER.

Ugo Grassi, *Eine Modifikation des Eis calorimeters*. Zur Verhinderung der Wärmeleitung wird das Calorimeter mit doppelten Wänden versehen, deren Zwischenraum mit Hilfe einer Gaedepumpe leer gepumpt ist. Es bleibt dann nur die Wärmeübertragung durch Strahlung übrig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 304—5. 2/3.) BYK.

C. C. Erdmann, *Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten für biologische Zwecke*. Beschreibung eines dem I. TRAUBESchen Stalagmometer (Biochem. Ztschr. 24. 341; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 44; C. 1910. I. 2130; 1911. I. 1153) nachgebildeten, von EIMER und AMEND, New York, angefertigten Apparates zur Best. der Oberflächenspannung und Viscosität von Fl. (Journ. of Biol. Chem. 14. 141—47. März. Waverley, Massachusetts. MC LEAN Hospital.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, Wi. Ostwald und G. Urbain, *Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 237 bis 240. 7/2.; Apoth.-Ztg. 28. 63. — C. 1913. I. 2. 486.) BLOCH.

C. Graebe, *Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie*. Eingehende kritische Studie. Es wird ein Bild entworfen von der Stellung, welche die maßgebenden Forscher der AVOGADROSchen Hypothese gegenüber eingenommen haben, solange sie nicht zur allgemeinen Geltung gelangt war, u. es werden jene Unterss. besprochen, welche es später bewirkten, daß sie als eine fundamentale chemische und physikalische Theorie anerkannt wurde. Mehr wie die Annahme, daß in dem gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl Moleküle anzunehmen ist, darf

man die Erkenntnis, daß die konstituierenden Moleküle der einfachen Körper aus mehreren elementaren Molekülen zusammengesetzt und weiter teilbar sind, als das größte wissenschaftliche Verdienst von AVOGADRO ansehen. — Hervorgehoben sei noch der Hinweis auf die Wandlungen, welche in der *Bezeichnung* für die kleinsten Teilchen der Materie u. der einfachen Körper sich vollzogen haben (molécules constituantes, molécules intégrantes, molécules élémentaires, Atome). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 145—208. 7/2. 1913. [7/12. 1912.] Frankfurt a/M.) BLOCH.

John Johnston und L. H. Adams, *Über den Einfluß hoher Drucke auf das physikalische und chemische Verhalten fester Stoffe*. Es muß zwischen der *Wrkg. des gleichförmigen und des ungleichförmigen Druckes* auf die Stoffe unterschieden werden. Die Vernachlässigung dieser Unterscheidung ist die Ursache für viele der scheinbar widersprechenden Angaben in der Literatur über diesen Gegenstand. Gleichförmiger Druck erhöht den F. meistens, wenn auch nur wenig, selten mehr als 10° und niemals mehr als 40° für 1000 Atm. Der Einfluß des gleichförmigen Druckes auf die Löslichkeit ist gering und praktisch zu vernachlässigen. Gleichförmiger Druck begünstigt die von Volumabnahme begleiteten Rkk. Die bisher vorhandenen Tatsachen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch gleichförmigen Druck nicht sehr beeinflußt wird.

Die Wrkkg. des ungleichförmigen Druckes, den man in einen gleichförmigen Druck und in eine scheuernde Beanspruchung zerlegen kann, übertreffen die des gleichförmigen bei weitem. Er erniedrigt immer den F. u. erhöht die Löslichkeit in sehr beträchtlichem Maße. Durch die Annahme eines ungleichförmigen Druckes u. die dadurch hervorgerufene, wenigstens teilweise u. vorübergehende Schmelzung lassen sich die meisten Erscheinungen erklären, die man bei der Kompression fester Stoffe beobachtet. Es ergibt sich so, daß die Größe des Fließdruckes vom F., Schmelzwärme, D. und Temp. des Vers. abhängt. Es besteht ein angenäherter Parallelismus zwischen der *Fähigkeit, zu fließen, und dem Schmelzpunkt*. Kompression verursacht im allgemeinen weder Krystallisation, noch die Umwandlung einer Form in eine andere. Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann gelegentlich merklich werden. Bei gleichförmigem Drucke findet eine Rk. zwischen festen Stoffen nur an der Berührungsfläche statt. Bei ungleichförmigem Drucke wird aber die Oberfläche immerfort erneuert, so daß die Rk. weiter fortschreitet. Die SPRINGSchen Verss. über Rkk. zwischen festen Stoffen unter hohen Drucken sind nicht einwandfrei. Wenn sich bei den Rkk. feste Lsgg. bilden können, so bewirkt die innige Berührung infolge des Druckes Diffusion. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 205—53. März. [Januar]; Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 281—334. 8/4. [6/1.] Geophysik. Lab. der CARNEGIE Institution, Washington.) MEYER.

Albert Ernest Dunstan und Ferdinand Bernard Thole, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil VI. *Viscosität eine additive Funktion*. Die lineare Beziehung zwischen Mol.-Gew. und Logarithmus der Viscosität (Journ. de Chim. physique 7. 204; C. 1909. II. 2) zeigt sich, abgesehen von den Anfangsgliedern und Störungen durch Konjugation ungesättigter Gruppen (vgl. das folgende Ref.), in vielen homologen Reihen. Hiernach ergibt sich die Möglichkeit der Berechnung additiver Werte für einzelne Gruppen; bei 20° wurden für $\log \eta \times 10^5$ erhalten:

| | | | | | |
|---------------------------|-------|-------------------|-------|---|--------|
| CH ₂ | 0,107 | CO (Keton) . . . | 0,407 | CO ₂ C ₂ H ₅ . . . | 1,573 |
| H | 0,934 | Doppelbindung . . | 1,847 | C | —1,761 |
| OH (alkoh.) . . . | 2,102 | O (Äther) | 0,098 | Isobindung . . . | —0,030 |

Diese Werte sind, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, zur Berechnung von

Viscositäten geeignet; der Vergleich der für die tautomeren Formen des *Acetessigsäureäthylesters* berechneten Werte mit dem empirischen führt zur Folgerung, daß der Gehalt an Enolform bei 20° 4,2% (vgl. KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2767; C. 1911. II. 1588) beträgt.

Neu bestimmt wurden die Viscositäten (η^{25}) der Methylalkylcarbinole und der Isopropylalkylcarbinole (PICKARD, KENYON, Journ. Chem. Soc. London 99. 45; C. 1911. I. 713): *Isopropylalkohol* 0,206; *Methyl-n.-propylcarbinol* 0,0309; *Methyl-n.-butylcarbinol* 0,0398; *Methyl-n.-amylcarbinol* 0,0506; *Methyl-n.-hexylcarbinol* 0,0655; *Methyl-n.-heptylcarbinol* 0,0828; *Methyl-n.-octylcarbinol* 0,1010; *Methyl-n.-nonylcarbinol* 0,1228. — *Methylisopropylcarbinol* 0,0351; *Äthylisopropylcarbinol* 0,0403; *n.-Propylisopropylcarbinol* 0,0474; *n.-Butylisopropylcarbinol* 0,0709; *n.-Amylisopropylcarbinol* 0,0729; *n.-Hexylisopropylcarbinol* 0,1018; *n.-Octylisopropylcarbinol* 0,1431. (Journ. Chem. Soc. London 103. 127—33. Januar. East Ham Technical College. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Albert Ernest Dunstan, Thomas Percy Hilditch und Ferdinand Bernard Thole, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil VII. *Der Einfluß der relativen Stellung zweier ungesättigten Gruppen auf die Viscosität* (vgl. vorst. Ref.). Die Molekularviscositäten ($\eta \times 10^6/\text{Mol. Vol.}$) von Verb. der homologen Reihen $R \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot R$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot R$, in denen R ein ungesättigtes Radikal ist, lassen einen starken Einfluß zweier ungesättigten Radikale auf die Viscosität erkennen, nicht nur, wenn diese unmittelbar benachbart sind, sondern auch bei einer räumlichen Annäherung (vgl. HILDITCH, Ztschr. f. physik. Ch. 77. 482; C. 1911. II. 1197) derselben. In beiden Reihen wächst die Molviscosität, wenn sich R in der Reihenfolge: Cl, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, NH_2 , CN ändert. Stets zeigt das Anfangsglied, das die ungesättigten Gruppen unmittelbar nebeneinander enthält, exaltierte Molviscosität; dasselbe tritt in der symm. Reihe bei den Verb. $R \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot R$ (S. 207) ein. Ob das Ausbleiben der Exaltation im Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot R$ sterisch begründet ist, vielleicht durch die Größe des C_6H_5 , oder auf die Verschiedenheit der ungesättigten Radikale (vgl. CLARKE, S. 163) zurückzuführen ist, konnte noch nicht entschieden werden.

Experimentelles. *Äthylendiamin*, D.²⁵ 0,898, $\eta^{25} = 0,0154$; *Trimethylen-diamin*, D.²⁵ 0,884, $\eta^{25} = 0,0180$; *Tetramethylen-diamin*, D.²⁵ 0,877, $\eta^{25} = 0,01915$; *Pentamethylen-diamin*, D.²⁵ 0,873, $\eta^{25} = 0,02350$. — *Succinonitril*, D.^{58,7} 0,989, D.^{69,4} 0,9805, D.^{83,0} 0,9765; $\eta^{58,7} = 0,0276$, $\eta^{69,4} = 0,0236$, $\eta^{83,0} = 0,0181$.

Benzol, D.²⁵ 0,873, $\eta^{25} = 0,00601$; *Toluol*, D.²⁵ 0,860, $\eta^{25} = 0,00548$; *Äthylbenzol*, D.²⁵ 0,862, $\eta^{25} = 0,00630$; *n.-Propylbenzol*, D.²⁵ 0,859, $\eta^{25} = 0,00790$. — *Chlorbenzol*, D.²⁵ 1,103, $\eta^{25} = 0,00758$; *Benzylchlorid*, D.²⁵ 1,100, $\eta^{25} = 0,0128$; β -*Chloräthylbenzol*, D.²⁵ 1,069, $\eta^{25} = 0,0191$; γ -*Chlor-n.-propylbenzol*, D.²⁵ 1,056, $\eta^{25} = 0,0246$. — *Benzoessäure*, D.^{130,0} 1,078, D.^{122,5} 1,080, $\eta^{130,0} = 0,0126$, $\eta^{122,5} = 0,0167$; *Phenyllessigsäure*, D.^{130,0} 1,043, D.^{77,0} 1,091, $\eta^{130,0} = 0,0140$, $\eta^{77,0} = 0,0354$; β -*Phenylpropionsäure*, D.^{130,0} 1,023, D.^{49,7} 1,047, $\eta^{130,0} = 0,0172$, $\eta^{49,7} = 0,0979$. — *Benzonitril*, D.²⁵ 1,003, $\eta^{25} = 0,0125$; *Phenylacetonitril*, D.²⁵ 1,015, $\eta^{25} = 0,0197$; β -*Phenylpropionsäurenitril*, D.²⁵ 1,979, $\eta^{25} = 0,0477$. — *Benzoessäureäthylester*, D.²⁵ 1,041, $\eta^{25} = 0,01956$; *Phenyllessigsäureäthylester*, D.²⁵ 1,029, $\eta^{25} = 0,02386$; β -*Phenylpropionsäureäthylester*, D.²⁵ 1,014, $\eta^{25} = 0,03060$.

Anilin, D.²⁵ 1,018, $\eta^{25} = 0,03740$; *Benzylamin*, D.²⁵ 0,9812, $\eta^{25} = 0,01596$; β -*Phenyläthylamin*, D.²⁵ 0,9640, $\eta^{25} = 0,02490$. — γ -*Phenyl-n.-propylamin*, D.²⁵ 0,9760, $\eta^{25} = 0,03570$. — *Phenol*, D.²⁵ 1,070, D.⁵⁰ 1,052, $\eta^{25} = 0,0850$, $\eta^{50} = 0,0337$. — *Benzylalkohol*, D.²⁵ 1,045, D.⁵⁰ 1,029, $\eta^{25} = 0,05285$, $\eta^{50} = 0,0260$; β -*Phenyläthylalkohol*, D.²⁵ 1,023, D.⁵⁰ 1,003, $\eta^{25} = 0,07580$, $\eta^{50} = 0,0319$; γ -*Phenyl-n.-propylalkohol*, D.²⁵ 0,995, D.⁵⁰ 0,972, $\eta^{25} = 0,156$, $\eta^{50} = 0,0521$. (Journ.

Chem. Soc. London 103. 133—44. Januar. East Ham Technical College. Grappenhall.)
FRANZ.

Alexander Findlay, *Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen*. Im Anschluß an eine Arbeit von JABLZYŃSKI (S. 1167) über die Bildungsgeschwindigkeit von Chlor- und Bromsilber erinnert Vf. daran, daß er schon im Jahre 1900 (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 328; C. 1900. II. 618) die Verschiedenheit in der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Bleijodid und Bleisulfat nicht nur mit einer Verschiedenheit in der Größe des metastabilen Gebietes, sondern auch als reines Geschwindigkeitsphänomen erklärt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 743. 1/4. [8/2.] Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.)
LEIMBACH.

J. N. Pring, *Über einige Faktoren, welche die kathodische Überspannung bestimmen*. Nach gemeinsamen Unterss. von PRING u. CURZON (Trans. Faraday Soc. 7. 237) hängt die Überspannung des Wasserstoffs an einer Metallkathode von dem physikalischen Zustand der Kathode ab. Da auch die elektrischen Eigenschaften der Metalle von ihrer physikalischen Vorbehandlung abhängen, so liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Dissoziationszustand der freien Elektronen im Metall anzunehmen. Demnach muß der elektrolytischen Gasentw. ein Eindringen des Gases in das Metall und eine Rk. mit den Elektronen im Metall vorausgehen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde folgendermaßen verfahren: Es wurden verschiedene Metallkathoden mit dünnen elektrolytischen Überzügen anderer Metalle versehen, und es wurde untersucht, wie sich die Überspannung des H_2 hierdurch ändert. Es ergab sich stets, daß die Überspannung nach Erreichung einer gewissen Dicke der Schicht von der Schichtdicke unabhängig wird; dies beweist, daß die *Eindringungstiefe für das Gas an jedem Metall* einen ganz bestimmten Wert annimmt, der bei Pt am geringsten ist ($4 \cdot 10^{-6}$ mm) und in der Reihenfolge Au, Zn, Cu, Sn, Ni, Pb, also im selben Maße wie die Überspannung wächst bis zu einem Werte $6,6 \cdot 10^{-3}$ mm bei Pb. Die Natur des Metalles, auf welchem diese Ndd. hergestellt wurden, übt keinen Einfluß auf die Dicke der Schicht aus. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 255—62. 15/3. 1913. [15/12. 1912.] Elektrochem. Lab. d. Univ. Manchester.)
SACKUR.

G. von Hevesy, *Die Spannungsreihe der Radioelemente*. (Vgl. S. 781.) Es werden die Methoden diskutiert, die zur Aufstellung der Spannungsreihe der Radioelemente dienen können, und gezeigt, daß im Falle der kurzlebigen Radioelemente nur die elektrochemische Methode zugänglich ist. Diese besteht in der Feststellung des Verhältnisses, in welchem sich zwei Radiometalle an einer Elektrode konstanten Potentialsprunges ausscheiden. Die Feststellung des chemischen Charakters des Ra D und Th B erlaubt die Verknüpfung der Spannungsreihe der kurzlebigen Elemente mit der den chemischen Methoden zugänglicher langlebiger Elemente. Die Spannungsreihe der Radiometalle enthält Metalle stark elektropositiven wie stark elektronegativen Charakters und zeigt ähnliche Abstufungen wie die der übrigen Metalle. Jede Atomumwandlung, ob sie von einer α - oder β -Strahlenemission begleitet ist, hat zur Folge, daß das zurückbleibende Atom an eine Stelle der Spannungsreihe gerät, welche von der Stelle der Muttersubstanz weit entfernt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 291—95. 1/4. [12/1.]; Le Radium 10. 65—69. Febr. [15/1.])
BYK.

Edouard Branly, *Intermittierende Leitfähigkeit dünner dielektrischer Schichten*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 347—56. Febr. — C. 1913. I. 209.)
BUGGE.

O. Sackur, *Die Zustandsgleichung der idealen Gase bei tiefen Temperaturen.* Die statistische Mechanik in ihrer klassischen Form führt bei Gasen zum BOYLE-GAY-LUSSACSchen Gesetz und für die Strahlung zur RAYLEIGHschen Formel. Da diese aber nur bei sehr hohen Temp. als Näherungsformel brauchbar ist und bei tiefen und mittleren Temp. durch die mittels der Quantentheorie abgeleiteten PLANCKschen Formel ersetzt werden muß, so muß man folgern, daß auch die Gesetze der idealen Gase in einem wenn auch sehr niedrigen Temperaturgebiet versagen und durch andere, mittels der Quantentheorie abzuleitenden Gesetze ersetzt werden müssen. Durch Fortführung der bereits früher referierten Form der Quantentheorie (vgl. S. 763) werden die für alle Temp. gültigen Gesetze der idealen Gase abgeleitet, die naturgemäß bei höheren Temp. in das BOYLE-GAY-LUSSACSche Gesetz übergehen müssen. Bezeichnet man die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung mit E , so gilt das Gesetz $PV = \frac{2}{3} E$ bei allen Temp., dagegen müssen bei sehr tiefen Temp. Abweichungen vom Gesetz $PV = RT$ auftreten. Am Nullpunkt der thermodynamischen Temperaturskala besitzen die Gase eine Energie E_0 und entsprechend einen Druck P_0 , der um so größer ist, je kleiner das Molekularvolumen ist. Die E, T -Kurve und entsprechend die P, T -Kurve (bei konstantem Volumen) verläuft daher in der Nähe des Null-

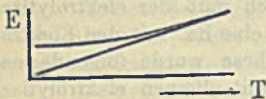


Fig. 20.

punktes gegen die T -Achse konvex (vergl. nebenstehende Fig. 20), während die alte Theorie durchweg einen geradlinigen Verlauf voraussetzt. Der absolute Nullpunkt der Temp. ist dann nicht mehr zu definieren als diejenige Temp., bei welcher die Gase keine Wärmeenergie mehr besitzen, sondern als diejenige, bei welcher die gesamte Energie ohne

Entropievermehrung in Arbeit verwandelt werden kann, was mit der Thermodynamik (2. Hauptsatz) durchaus vereinbar ist. Es läßt sich berechnen, daß die Abweichungen der verd. Gase vom BOYLE-GAY-LUSSACSchen Gesetz um so größer sind, je kleiner ihr Molekulargewicht ist, und daß sie nur bei Wasserstoff und Helium bei sehr tiefen Temp. zu beobachten sein werden. Sie liegen im entgegengesetzten Sinne wie diejenigen, die man nach der VAN DER WAALSschen Theorie bei erhöhtem Druck erwarten muß.

Die Ausdehnung der Theorie auf mehratomige Gase führt zu dem Schluß, daß die Rotationsenergie mit der Temp. nach einer ähnlichen Kurve ansteigt wie die Energie der fortschreitenden Bewegung, doch findet der Übergang in die gerade Linie erst bei wesentlich höherer Temp. statt. Die Temp., bei welchen bei zweiatomigen Gasen das Ansteigen vom Werte $C_V = \frac{3}{2} R$ zu dem von der alten Theorie geforderten und bei Zimmertemp. gültigen Werte $C_V = \frac{5}{2} R$ eintritt, sind aus dem Molekulargewicht und dem Molekelradius berechenbar. Nimmt man den Molekelradius des H_2 zu $0,5 \cdot 10^{-8}$ cm an, so berechnet sich die spezifische Wärme des Wasserstoffs zwischen 80 und 300° abs. in voller Übereinstimmung mit den Verss. EUCKENS (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. I. 141; C. 1912. I. 775). (Jahresber. der Schles. Gesellschaft für Vaterl. Kultur 1913. 1–14. [5/2.*] Sep. vom Vf.)

SACKUR.

A. Einstein und O. Stern, *Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt.* Nach der neuen PLANCKschen Strahlungsformel besitzt ein System von N Resonatoren am absoluten Nullpunkt eine Energie von $Nh\nu/2$, während nach der alten Theorie am Nullpunkt gar keine Energie vorhanden ist. Durch Strahlungsmessungen oder durch Messung der spezifischen Wärme fester Stoffe läßt sich eine Entscheidung zwischen beiden Theorien nicht durchführen, doch ist dies durch Betrachtung der spezifischen Wärme mehratomiger

idealer Gase möglich. Man kann nämlich die Rotation einer Gasmolekel formal auch als eine Schwingung auffassen, deren Rotationsenergie und Schwingungszahl von der Temp. abhängig ist. Indem man für jede Temp., also für jedes ν die PLANCKSche Formel als richtig annimmt, kann man die Energie und die spezifische Wärme der Rotation allerdings nur mittels transzendenter Gleichungen als Funktion der Temp. ableiten und erhält zwei ganz verschiedene Funktionen, je nachdem man von der alten PLANCKSchen Formel oder von der neuen ausgeht. Vergleicht man diese theoretischen Folgerungen mit den Verss. von EUCKEN über die spezifische Wärme des H_2 bei tiefen Temp., so erkennt man, daß diese nur mit der neuen Theorie vereinbar sind, also für die Annahme einer Nullpunktstheorie sprechen.

Mit der Annahme einer Nullpunktsenergie gelingt es auch, durch Fortführung einer theoretischen Arbeit von EINSTEIN und HOFF (Ann. der Physik [4] 40. 33. 1105. 1910) ohne Annahme irgend welcher Diskontinuitäten die PLANCKSche Strahlungsformel abzuleiten. Allerdings ist diese Ableitung vorläufig noch nicht ganz streng; man muß in diesem Falle die Nullpunktsenergie nicht zu $Nh\nu/2$, sondern zu $Nh\nu$ annehmen. (Ann. der Physik [4] 40. 551—60. 20/3. [5/1.] Zürich.)

SACKUR.

Joh. Pinnow, *Über die gemeinsame Oxydation von Hydrochinon und Sulfit durch Luftsauerstoff*. (Forts. von Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie II. 289; C. 1912. II. 1601.) Es wurde der Einfluß eines Zusatzes von Hydrochinondisulfonat, Glycerin und Kupfersalzen auf die Oxydation eines Sulfit-hydrochinongemenges durch Luftsauerstoff untersucht. Die zuerst genannten Stoffe wirken antikatalytisch auf die Oxydation, üben also eine Schutzwrkg. auf die Lsgg. aus, die sich bei gemeinsamem Zusatz addiert. Cu-Ionen wirken dagegen katalytisch auf die Oxydation und verschieben das Oxydationsverhältnis zugunsten des Sulfits. Das Disulfonat hemmt die Wrkg. der Cu-Ionen, ohne die Verschiebung des Oxydationsverhältnisses zu beeinflussen. Der Verlauf der Rk. ist in jedem Falle von der Konzentration der OH^- -Ionen abhängig. Gealterte Hydrochinon-sulfitlsgg. sind deshalb haltbarer, weil sich in ihnen die antikatalytisch wirkende Hydrochinonmonosulfosäure bildet. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 262—68. 15/3. [29/1.]

SACKUR.

Thomas Ralph Merton, *Das Photographieren von Absorptionsspektren*. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 138; C. 1912. II. 1181.) Um bei der photographischen Herst. *quantitativer Auslöschungskurven* die Besonderheiten der einzelnen Platten auszuschalten, muß man eine Nullmethode anwenden. Eine solche besteht darin, daß man durch ein Lichtfilter (Neutralschirme von SANGER-SHEPHERD) mit genau bestimmter Auslöschung Streifen auf einer Platte photographiert u. zwischen diesen das Spektrum durch verschiedene Dicken der absorbierenden Substanz photographiert. Bei passend langem Exponieren kann man es so einrichten, daß die Punkte gleicher Auslöschung in benachbarten Bildern bei einer für die Vergleichung günstigen Dichte der photographischen Platte liegen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 124—27. Januar. London W. 25. Gilbert Street.)

FRANZ.

E. v. Schweidler, *Zur Theorie der Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen*. (Vgl. SVEDBERG, S. 878.) Vf. erörtert im Hinblick auf die von LANGEVIN, v. SMOLUCHOWSKI (vgl. S. 212) und anderen Forschern gegen die SVEDBERGSche Theorie der *Konzentrationsschwankungen* erhobene Bedenken die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf das vorliegende Problem. Eine Durchsicht der von SVEDBERG angegebenen Resultate zeigt, daß tatsächlich die beobachteten Werte der mittleren relativen Schwankung zwischen dem theoretischen Wert

$\frac{I}{\sqrt{z}}$ und dem $\sqrt{2}$ -fachen liegen. Wenn man die SVEDBERG'sche Fassung der Theorie aufgibt, ist kein Grund mehr vorhanden, die höheren Werte für die zuverlässigeren zu halten. Eine Vergrößerung der beobachteten Werte gegenüber den theoretischen ist aber dann zu erwarten, wenn zwar zufällig auftretende, aber nicht unabhängig für jedes einzelne Atom geltende Bedingungen vorhanden sind. (Physikal. Ztschr. 14. 198—200. 1/3. [27/1.] Innsbruck. Univ. Phys. Inst.) BUGGE.

W. W. Coblentz, *Das diffuse Reflexionsvermögen verschiedener Körper.* (Vgl. S. 372.) Vgl. gibt eine korrigierte Tabelle für das Reflexionsvermögen von *Lampenruß.* (Journ. Franklin Inst. 175. 68. Januar. Washington Bureau of Standards.) BYK.

A. Cotton und H. Mouton, *Magnetische Doppelbrechung und chemische Konstitution.* Ausführliche Wiedergabe von Unterss., über die schon früher referiert wurde; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 818; C. 1912. I. 1808. — Folgende Substanzen wurden untersucht: *Benzol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Phenylcyanid (Benzonitril), Anilin, Nitrobenzol, Toluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrithlorid (Phenylchloroform), Benzotrifluorid (Phenylfluoroform), Benzylcyanid, Benzylalkohol, Äthylbenzol, Phenyläthylalkohol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Styrol, Phenylbutadien, Phenylacetylen, Anisol, Phenetol, Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Acetophenon, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylbenzoat, Benzylacetat, Äthylcinnamat, Benzalmethylamin, α -Benzaldoxim, Phenylhydrazin, o-, m-, p-Xylol, o-, m-Nitrotoluol, Aethol, p-Nitrophenylfluoroform, p-Fluorphenetol, p-Chlorphenetol, Pseudocumol, Mesitylen, Chlordinitrobenzol, Safrol, Isosafrol, Eugenol, Isoeugenol, Carvacrol, Thymol, Diphenyläthylen, Benzophenon, Benzylbenzoat, Salol, α -Chlornaphthalin, α -Bromnaphthalin, α -Cyannaphthalin (Naphthonitril), α -Nitronaphthalin, Betol, Inden, Hydrinden, Chinolin, Tetrahydrochinolin, α -Methylchinolin, Pyridin, Thiophen, Pyrrol, Furfurol, Cyclohexen, Eucalyptol, Paraldehyd, Pinen, Limonen, Hydrolimonen, Nitromethan, Tetranitromethan, Chlorpikrin, Aceton, Acetylaceton, Isopren, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Acetylen-tetrachlorid, Bromoform, Äthylenbromid, Äthyltribromacetat, Jodmethyl, Methylenjodid, Schwefelkohlenstoff, Äthylsenfö, Salpetersäure. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 209 bis 243. Febr.) BUGGE.*

Edward Charles Cyril Baly und Francis Owen Rice, *Chemische Reaktivität und Absorption.* Teil II. *Die Änderung der Absorption mit der Konzentration.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1475; C. 1912. II. 1715.) Wenn das Kraftfeld eines gel. Stoffes durch das Lösungsmittel aufgelockert wird, muß die Absorption des reinen u. des gel. Stoffes verschieden sein, womit die *Abweichungen vom Beerschen Gesetz* erklärt wären, und zwar müßte die Menge des absorbierten Lichtes mit wachsender Verdünnung bis zu einem Maximum zunehmen, um dann, falls das Lösungsmittel diaktiv ist, schließlich zu verschwinden. Bei den ausgeführten Messungen diente als relatives Maß der Lichtabsorption die Schichtdicke, bei welcher die einem Absorptionsband entsprechenden Lichtstrahlen eben noch hindurchgingen. Die Absorption des *Acetessigsäureäthylesters* in A. folgt nun für Konzentrationen zwischen $\frac{1}{2000}$ -n. und $\frac{1}{20}$ -n., da die Schichtdicken den Konzentrationen umgekehrt proportional sind, dem BEERSchen Gesetz; eine $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. absorbiert aber weniger, als das Gesetz erwarten ließe, bis schließlich beim reinen Ester die Abweichung sehr erheblich ist. Höhere Verdünnungen konnten wegen der störenden Absorption des A. nicht untersucht werden; an der wss. Lsg., die viel schwächer absorbiert, ließ sich jedoch das Verschwinden der Absorption bei $\frac{1}{1000}$ -n. feststellen. Pyridin zeigt in W. bei höheren Konzentrationen noch größere

Abweichungen als der Acetessigester; erst bei $\frac{1}{60}$ -n. wird das konstante Maximum erreicht. Diese Resultate bestätigen also die aufgestellte Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 103. 91—97. Januar. Liverpool. Univ.) FRANZ.

E. Beckmann und H. Lindner, *Über gefärbte Bunsenflammen*. Der früher (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 396; C. 1910. I. 722) von BECKMANN und WAENTIG beschriebene Zentrifugalzerstäuber zur Erzeugung einer konstanten und sicher reproduzierbaren Färbung der Bunsenflamme wird dahin verbessert, daß man statt des Leuchtgases die dem Brenner zugeführte Luft als Salzstaubträger benutzte u. die Lsg. auf geeignetere Weise auf die Zentrifugierscheibe brachte. Einzelheiten des Apparates, sowie Abbildung im Original. Verss. mit der neuen Apparatur ergaben, daß die Intensität der D-Linien durch Zusätze von Fremdsalzen nicht beeinträchtigt wird. Ein langer Weg vom Zerstäuber bis zum Brenner beeinträchtigt, je nach der Art der Zerstäubung, die Resultate mehr oder weniger. Alle Natriumsalze geben annähernd die gleiche, nur die sauerstoffhaltigen Salze geben eine etwas höhere Intensität. Die Intensitäten gefärbter Flammen wachsen annähernd proportional den Quadratwurzeln der zugeführten Lsgg. Diese Beziehung gilt nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalles. Verss., Kaliumflammen einer genauen und sicheren Messung zugänglich zu machen, blieben noch ohne Erfolg. Die Leitfähigkeit der Natriumflamme wird durch Zusatz von Lithiumsalz deutlich erhöht. Bei Zusätzen von Mg- u. Ca-Salzen ergeben sich Unregelmäßigkeiten, die wohl in der Nichtflüchtigkeit der Oxyde ihre Ursache haben. Die Leitung ist dann unipolar, sehr beträchtlich und deutet auf Elektronen. Quantitative Bestst. des in die Flamme gelangenden Salzstaubes ergaben, daß *Salzlösung* u. ihr in die Flamme gelangender Salzstaub dieselbe Zus. haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 641—56. 1/4. 1913. [23/12. 1912.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Dissoziation der gasförmigen Körper durch das Licht: wasserstoffhaltige Gase der Familien des Chlors und Sauerstoffs*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1328. 1690; C. 1910. II. 365. 558.) Die Beständigkeit der H-Verbb. einer u. derselben Familie gegenüber der Wrkg. des Lichtes (wie auch derjenigen der Temp.) nimmt in dem Maße ab, wie das At.-Gew. steigt. 1. Familie des Chlors. *Chlorwasserstoffgas* wird nur durch das äußerste Ultraviolet, $\lambda < 0,2 \mu$, und zwar zu 1—2% zers. In Ggw. von Hg können jedoch innerhalb einer Stde. in 4 cm Entfernung von der Lampe 10% und mehr des Gases gespalten werden. Die umgekehrte Vereinigung von Cl und H erfolgt bekanntlich bereits durch die sichtbaren Strahlen des Spektrums. *Bromwasserstoffgas* wird gleichfalls nicht durch den sichtbaren, wohl aber durch den ultravioletten Teil des Lichtes zers. In Ggw. von Hg. ist die Zers. eine vollständige. Die Beständigkeit des *Jodwasserstoffgases* gegenüber dem Licht oder der Hitze ist eine noch weit geringere, als diejenige des HBr. — 2. Familie des O. Über die Einw. des Lichtes auf *Knallgas* und *Wasserdampf* ist bereits früher berichtet worden. *Schwefelwasserstoff* wird durch die sichtbaren Lichtstrahlen nicht verändert, durch ultraviolettes Licht (l. c.) dagegen rasch zers. Noch leichter erfolgt die Zers. des *Selen-* und *Tellurwasserstoffs* durch das Licht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 889—92. [17/3.*]) DÜSTERBEHN.

B. J. Strutt, *Über die „chemisch-aktive Modifikation“ des Stickstoffs*. Erwiderung auf die von COMTE, S. 994, erhobenen Einwände. Vf. weist darauf hin, daß,

entgegengesetzt der von COMTE geäußerten Meinung, bei allen Verss. sauerstofffreier Stickstoff zur Anwendung gelangte. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß Zusatz von $\frac{1}{1,000,000}$ Teil Sauerstoff zum Stickstoff schon genügt, diesen mit Phosphor Nebel bilden zu lassen. Je reiner und freier von O der Stickstoff ist, desto stärker tritt das Nachleuchten auf. Möglicherweise erhielt COMTE deshalb die von STRUTT beobachtete Erscheinung nicht, weil andere, vielleicht durch den Prozeß der Sauerstoffentfernung hereingebrachte Verunreinigungen störend wirkten. (Physikal. Ztschr. 14. 215. 1/3. [8/2.] London. Imp. Coll. of Science.)

BUGGE.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen*. Ausführlichere Wiedergabe der bereits S. 685 referierten Verss. Die Angaben REGNAULTs über die spezifischen Wärmen der Gase müssen sämtlich korrigiert werden. Für Luft ist diese Korrektur aus den Verss. selbst abzuleiten. Dann ergibt sich ein Wert, der mit dem der Vf. ausgezeichnet übereinstimmt. (Ann. der Physik [4] 40. 473—92. 20/3. [13/1.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, *Das Spektrum des einwertigen und das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen*. Durch zahlreiche Beobachtungen ist es wahrscheinlich gemacht worden, daß das Helium in den Kanalstrahlen und in den α -Strahlen sowohl ein- wie zweiwertige Atomionen bilden kann. Nun sind nach einer Hypothese von STARK die positiven Atomionen die Träger der Serienlinien. Demnach müßte man annehmen, daß die beiden verschiedenen He-Ionen auch verschiedene Serien aussenden. Diese Hypothese ließ sich durch eine eingehende Unters. des Kanalstrahlenspektrums des He, sowohl in dem ganz reinen Gas wie bei Ggw. anderer Gase, prüfen; allerdings mußte zu diesem Zweck die bisher angewendete Methode wesentlich verbessert werden, damit gleichzeitig eine erhebliche Dispersion u. große Lichtstärke erzielt werden konnte. Die ausführliche Wiedergabe der Versuchsanordnung entzieht sich der Wiedergabe im Referat. Aus den zahlreichen Spektrogrammen konnte der folgende Schluß in Übereinstimmung mit der Theorie STARKs gezogen werden: Die Hauptserie und zwei Nebenserien von Duplets des He-Spektrums haben als Träger das positive einwertige Heliumatom; die Hauptserie und die zwei Nebenserien einfacher Linien, die RUNGE und PASCHEN seinerzeit dem „Parhelium“ zugeschrieben hatten, haben als Träger das zweiwertige positive He-Atom. Mehrwertige Ionen vermag das He nicht zu bilden. (Ann. d. Physik [4] 40. 499—541. 20/3. [23/1.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

D. E. Roberts, *Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits*. Paramagnetische und diamagnetische Metalle zeigen in magnetischen Felde eine Widerstandszunahme, ferromagnetische eine Abnahme. Da Graphit eine außerordentlich hohe Suszeptibilität besitzt, so erschien es interessant, die Veränderung seines elektrischen Widerstandes im Magnetfeld zu untersuchen. Die Unters. wurde mit verschiedenen Graphitproben ausgeführt. Es ergab sich, wie erwartet, eine starke Zunahme im Magnetfelde, deren Größe stark mit der Natur des verwendeten Graphits variierte. Ebenso zeigte sich eine starke Abhängigkeit von dem Winkel, den die Krystallachse mit der Feldrichtung bildet. Diese Änderung des Widerstandes mit der Magnetisierung ist bei tiefen Temp. wesentlich größer als bei höheren. (Ann. d. Physik [4] 40. 453—72. 20/3. [3/1.] Bosscha Lab.)

SACKUR.

Erwin Kittl, *Zur Kenntnis des Krystallisationsvermögen von Silicaten*. (Vgl. S. 222.) Vf. hat versucht, die von TAMMANN (Krystallisieren und Schmelzen, 1903)

an organischen Verbb. über das Krystallisationsvermögen gewonnenen Erfahrungen an Silicaten eingehend nachzuprüfen, und gibt eine zusammenfassende Darst. über das Krystallisationsvermögen künstlich hergestellter Silicate. Bei den Silicaten ist nicht so sehr die Anzahl der Zentren, bezw. Kerne für den Strukturzustand, welchen die geschmolzene Substanz nach dem Abkühlen erlangt, maßgebend als die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit und die Viscosität. Dabei ergeben sich zunächst drei Hauptgruppen: vollkommen krystallin; krystallin u. glasamorph nebeneinander; glasigamorph. Bei den beiden ersten Gruppen lassen sich weiter unterscheiden: Krystallstrahlenbildungen und Einzelkrystallindividuen, und zwar entweder grobkörnige (lineare Krystallisationsgeschwindigkeit groß, Zahl der Zentren oder Kerne klein) oder feinkörnige (lineare Krystallisationsgeschwindigkeit gering, Zahl der Zentren in der ersten Hauptgruppe zahlreich, in der zweiten variierend, aber nicht sehr zahlreich). Der Einfluß der Zentren oder Kerne ist derart, daß er maßgebend für den Größengrad der Strukturteile ist. Die Orthosilicate (ausgenommen Mangan-silicate, welche auch stets strahlige Struktur zeigen) weisen eine hohe Zahl der Krystallisationszentren auf. Die Metasilicate zeigen fast immer als Ausgangspunkte der Krystallisation neben weniger Kernen für Einzelkrystalle mehr Zentren für Strahlenkrystalle als die ersteren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 79—92. 14/2. [2/1.] Wien. Mineral. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Kröner, *Über die Dampfdrucke der Alkalimetalle*. Von den Alkalimetallen ist nur das Na auf seinen Dampfdruck gut untersucht. Zur Unters. der anderen Metalle mußte eine Apparatur verwendet werden, die das Arbeiten mit kleinen Mengen ermöglicht. Das mit dem Metall zu erhitzende Gefäß ist durch eine Stickstofffüllung mit dem Manometer (Differentialmanometer, Hg) verbunden. Während der Erhitzung wird das Volumen des indifferenten Gases vergrößert, so daß der Druck am Manometer konstant bleibt. Auf diese Weise konnten die Dampfdrucke von *Kalium* u. *Caesium* von sehr kleinen Drucken bis zu Werten von einigen mm hinauf mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Dampfdrucke folgen recht genau der Regel von RAMSAY und YOUNG, auch im Vergleich mit den bekannten Drucken des Na. Extrapoliert man mit dieser Regel auf die normalen Siedepunkte, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit den Angaben von RUFF u. JOHANNSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3601; C. 1905. II. 1713).

Die kürzlich von HACKSPILL (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 877; C. 1912. I. 1688) gegebenen Werte für K und Cs sind etwas größer als die des Vfs., die Rb-Werte stimmen mit der aus dem Kp. extrapolierten Kurve befriedigend überein, während seine Na-Werte ganz unbrauchbar sind. (Ann. d. Physik [4] 40. 438—52. 20/3. 1913. [19/12. 1912.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ. Hanau.) SACKUR.

R. Escales und **H. Koepke**, *Destillation und Sublimation von Ammoniumsalzen unter vermindertem Druck*. Während die organischen Ammoniumsalze durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck in Säureamide verwandelt werden, oder während sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Amid und unzersetztem Salz einstellt, verhalten sich diese Salze bei vermindertem Druck anders. Bei einem Druck von 10 mm sind unzerstört destillierbar (*d*), bezw. sublimierbar (*s*) die in der unten folgenden Tabelle stehenden Ammoniumsalze.

Unter B. von sauren Salzen gehen über die neutralen Salze von *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Glykolsäure*, *Milchsäure*, *Benzoessäure*, *Salicylsäure*. *Ammoniumsulfat* und *Ammoniumpersulfat* gehen in saures Salz, NH_4HSO_4 , über. *Ammoniumthio-sulfat*, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, erleidet bei der Sublimation Zers., es wird Schwefel abgeschieden und Sulfid gebildet. Unter völliger Dissoziation in CO_2 und NH_3 ohne nachherige Wiedervereinigung sublimiert das *Carbaminat*. — *Harnstoff* u. *Thioharnstoff* subli-

mieren in Gestalt des isomeren Ammoniumcyanats, bzw. -rhodanats. Besonders beachtenswert ist die Sublimierbarkeit des *Ammoniumnitrits*, welches in wss. Lsg. allmählich in Stickstoff und W. zerfällt; im Vakuum kann es aber bei bedeutend höherer Temp. sublimiert werden.

| normale Salze | Temp. | saure Salze | Temp. |
|-------------------------------------|--------------|--------------------------------|-------------|
| <i>Formiat</i> | 90—140° (s) | <i>Acetat</i> | 67° (d) |
| <i>Acetat</i> | 90° (s) | <i>Propionat</i> | 73° (d) |
| <i>Rhodanat</i> (F. 149°) | 165° (d) | <i>Butyrat</i> | 78° (d) |
| <i>Cyanat</i> (F. 149°) | 160—190° (s) | <i>Glykolat</i> | 160° (d) |
| <i>Nitrit</i> | 70° (s) | <i>Lactat</i> | 145° (d) |
| <i>Sulfat</i> | 70—120° (s) | <i>Benzoat</i> | 60—130° (s) |
| | | <i>Salicylat</i> | 90—150° (s) |
| | | <i>Bicarbonat</i> | |
| zweifach saure Salze | | <i>Propionacetat</i> | 68° (d) |
| <i>Isovalerianat</i> | 79° (d) | <i>Butyracetat</i> | 73° (d) |

Ein saures *Ammoniumformiat* konnte nach GROSCHUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4351; C. 1904. I. 356) durch Lösen von neutralem Salz, $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$, in wasserfreier Ameisensäure u. Abkühlen nicht erhalten werden. — *Neutrales Ammoniumacetat*, $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$, erhält man ziemlich rein, wenn man Eg. bei 40—50° allmählich mit feinpulverisiertem Ammoniumcarbonat versetzt; sehr zerfließliche Krystalle vom F. 113°. — Leitet man in eine äth. Lsg. von Eg. einen Ammoniakstrom, ob bei gewöhnlicher Temp. oder unter Kühlung, so bildet sich, entgegen REIK (Monatshefte f. Chemie 23. 1033; C. 1903. I. 386) saures *Ammoniumacetat*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; hygroskopische Krystalle, F. 64°; Kp.₁₁ 67—69°; ll. in A. Erwärmt man neutrales Ammoniumacetat mit molekularen Mengen Essigsäure im Vakuum, so geht das saure Ammoniumacetat über; mit freier Propionsäure vereinigt es sich bei dieser Behandlung zu einem gemischt sauren Salz, dem *essigpropionsauren Ammonium*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; zerfließliche Krystalle; F. 42—43°; mit freier Buttersäure bildet sich *essigbuttersaures Ammonium*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; hygroskopische Krystalle; F. 41°. — Auch saures Ammoniumacetat ergab bei der gleichen Behandlung essigpropionsaures, bzw. essigbuttersaures Salz. Essigpropionsaures Ammonium reagierte nur mit Buttersäure, wobei essigbuttersaures Ammonium entstand. Essigbuttersaures Ammonium wurde durch keine der anderen SS. verändert. — *Propionsaures Ammonium*, hergestellt durch Einleiten von NH_3 in eine äth. Lsg. von Propionsäure, bildet einen weißen, sehr hygroskopischen Nd., der bei 45° zu schm. begann und bei 55° noch nicht durchgeschmolzen war. — *Saures Ammoniumpropionat*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; hygroskopische Krystalle vom F. 45°. — *Neutrales buttersaures Ammonium* entsteht zugleich mit saurem Salz beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. von Buttersäure; geht bei der Dest. in sirupöses saures Salz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, über. — *Isovaleriansaures Ammonium* des Handels, ziemlich hygroskopische Krystalle, hat die Zus. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Leitet man in eine Lsg. von Glykolsäure in wenig h. A., welche mit Ä. verd. ist, NH_3 ein, so bildet sich saures *Ammoniumglykolat*, $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; hygroskopische, krystallinische Verb.; F. 102°; Kp.₁₀ 98—102° (freie Glykolsäure geht bei der Vakuumdest. in Glykolid über!). Beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. von Milchsäure entsteht ein Sirup, welcher ungefähr der Formel des sauren Salzes, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Kp.₁₀ 145°, entspricht; das saure Salz wandelt sich beim Stehen allmählich in ein Gemisch von neutralem Ammoniumlactat und freier Milchsäure um. — *Neutrales Ammoniumbenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_4$, durch Einleiten von NH_3 in eine äth. Benzoesäurelsg. erhalten, bildet Blättchen (aus A.) vom

F. 190°; das saure Salz, $C_6H_5CO_2NH_4 \cdot C_6H_5CO_2H$, bildet Blättchen (aus A.). — Saures Ammoniumsalicylat, $HOC_6H_4CO_2NH_4 \cdot HOC_6H_4CO_2H$; nadelförmige Kryställchen (aus A.); zll. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 258—79. 27/2.) BLOCH.

B. J. Meyer und J. Wuorinen, Über die Reindarstellung und das Atomgewicht des Yttriums. Die Abscheidung der einzelnen Glieder der Yttererdenreihe läßt sich mittels durchgängiger Anwendung nur einer Generalmethode nicht ohne weitgehende Zerspaltung der Einzelbestandteile und großen Aufwand an Material und Zeit ermöglichen; es erwies sich immer als notwendig, für die positiveren Elemente andere Prinzipien der Trennung zu wählen als für die negativeren und ferner auch zum Zweck der Reindarst. der erhaltenen Endfraktionen zu anderen Verf. überzugehen. Für die Ausarbeitung einer rationellen Methode zur Isolierung des Yttriums wurden folgende Methoden durchgeprüft: a) Die fraktionierte Fällung einer Lösung der Dichromate der Erden mit Kaliumchromat erwies sich als ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung der Terbinerden vom Yttrium. Bei Anwendung kleinerer Mengen von Gadoliniterden dürfte sie bis zur Reindarst. des Yttriumoxyds führen können, doch ist dann die Ausbeute sehr schlecht. Für die Verarbeitung größerer Mengen ist es zweckmäßig, vor ihrer Anwendung den Hauptbetrag der Erbinerden durch ein anderes Verf. zu entfernen. — b) Die fraktionierte Krystallisation der Äthylsulfate ist nur bei Verarbeitung sehr großer Mengen von Ausgangsmaterial erfolgreich, und ihre Durchführung verlangt großen Zeitaufwand. Zunächst ist die Darst. größerer Quantitäten der äthylschwefelsauren Erden durch doppelte Umsetzung der Erdsulfate mit Bariumäthylsulfat wegen der verhältnismäßig schweren Löslichkeit der ersteren und der schlechten Filtrierbarkeit der $BaSO_4$ umständlich; ferner zeigen die so erhaltenen Äthylsulfate in Lag. eine ausgesprochene Neigung zu hydrolytischer Zers., so daß sich im Verlauf der Fraktionierungen, selbst wenn man jede Spur freier H_2SO_4 vermeidet und stets bei niedriger Temp. zur Krystallisation eindampft, ständig kleine Mengen der Sulfat-Octohydrate der Erden mit ausscheiden. Schließlich ist auch die Löslichkeit der Äthylsulfate in W. und A. außerordentlich groß. Verss. mit Erden aus Gadolinit vom At.-Gew. 101 und mit angereicherterem Yttriummaterial vom At.-Gew. 96 ergaben, daß man bei der Fraktionierung mit 80%ig. A. recht bald zur Eliminierung der Erbinerden gelangt, deren Äthylsulfate in die leichter l. Anteile übergehen, daß aber die Scheidung von den schwerer l. Terbinerden (Gd, Tb) nur sehr langsam verläuft. Die Ausbeuten sind sehr unbefriedigend.

c) Fraktionierte Fällung mit Ferrocyankalium. Man scheidet zunächst die Ceriterden mit Na_2SO_4 ab, säuert das Filtrat von den Doppelsulfaten leicht mit HNO_3 an, gibt eine verd. Ferrocyankaliumlg. zu, wobei nach einigem Stehen ein Nd. auftritt, und wiederholt den Zusatz des Fällungsmittels, bis im Filtrat bei spektroskopischer Prüfung die Absorptionen der Erbinerden verschwunden sind; dann fällt man mit Oxalsäure, löst das verglühte Oxydgemisch in HNO_3 und wiederholt die Fällungen mit Na_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6$. Das Verf. führt sehr schnell zu einem Yttriumoxyd von hohem Reinheitsgrad, doch sind die Ausbeuten unbefriedigend, und die Ndd. sehr schwer filtrierbar. — d) Verss. zur Isolierung des Yttriums durch Krystallisation oder hydrolytische Spaltung der Ammoniumdoppeltartrate der Yttererden führten nicht zu befriedigenden Resultaten; dagegen bietet die Hydrolyse der komplexen Tartrate günstigere Aussichten für die Aufarbeitung von Erdgemischen, die reich an Erbinerden sind, also etwa für die Trennung der Erden aus Mineralien der Euxenitgruppe.

e) Eine von den Vf. neu ausgearbeitete Methode beruht auf der fraktionierten Hydrolyse der Phthalate. Man fällt eine verd. sd. Lag. der aus den Oxalaten durch Glühen gewonnenen Erden mit NH_3 , wäscht mit h. W., gibt

die mit k. W. zu einem dünnen Brei aufgeschlämmten Hydroxyde allmählich in kleinen Anteilen zu einer Suspension von Phthalsäure, bis völlige Lsg. eingetreten ist, und erwärmt auf 55—60°, bei welcher Temp. sich die ersten hydrolytischen Zersetzungsprodd. abscheiden sollen. Setzt die Hydrolyse bei niedrigerer Temp. ein, so fehlt es an Phthalsäure; im anderen Falle verringert man die Acidität durch Zusatz von NH_3 . Durch Erwärmen des Filtrats auf 70—80° erhält man die 2. Fraktion; die Lauge von dieser, die noch 50% der angewandten Oxyde enthalten soll, wird schließlich sd. mit NH_3 gefällt. Bei erschöpfender Anwendung des Verf. ließ sich die Erniedrigung des At.-Gew. bis zum Minimum 90,0 treiben. Zweckmäßig treibt man indes die Fraktionierung nur so weit, bis sich eine genügende Menge Erden vom mittleren At.-Gew. 95—96 angesammelt hat; man kann über die Hälfte der angewandten Oxyde in verhältnismäßig kurzer Zeit bis zu diesem Grad an Yttrium anreichern, wobei dann der größte Teil der Erbinerden in die leichter hydrolysierbaren Anteile übergegangen ist. Setzt man dann aber die Phthalhydrolyse mit solchem Material weiter fort, so beginnen die Terbinerden störend zu wirken, und man beseitigt sie in diesem Stadium vorteilhaft durch Fällung mit Na_2SO_4 in geeigneter Konzentration, wodurch man schließlich zu Endfraktionen mit dem At.-Gew. 89 gelangt. — f) Zur endgültigen Reindarst. des Yttriumoxyds erwies sich eine fraktionierte Fällung des nach e) erhaltenen Prod. mit Kaliumjodat aus schwach salpetersaurer Lsg. bei 60° als sehr geeignet.

Das Atomgewicht des Yttriums wurde in den reinsten Fraktionen zu 88,6 bestimmt; die Bestst. erfolgten durch Synthese des Sulfats. Hierbei wurde die von BRAUNER und PAVLICEK entdeckte Fehlerquelle berücksichtigt, die in der Beständigkeit geringer Mengen von saurem Sulfat bei 500° liegt. Der in der internationale Atomgewichtstabelle aufgenommene Wert 89,0 ist dementsprechend zu hoch. — Das Bogenspektrum des von den Vf. erhaltenen reinsten Yttriumoxyds zeigte noch Andeutungen des Vorhandenseins von Ytterbin- und Erbinerden; doch ist anzunehmen, daß der noch vorhandene Betrag an diesen Verunreinigungen zu geringfügig ist, um die Atomgewichtsbestst. noch praktisch zu beeinflussen. — Im Kathodenvakuum zeigte das reinste Oxyd eine hellgelbe Luminescenz. — Die Konstante der magnetischen Suszeptibilität $\alpha \cdot 10^{-6} = -0,14$; Yttrium ist also schwach diamagnetisch, ebenso wie seine Homologen im periodischen System, Scandium und Lanthan. — Die D.¹⁵ des Yttriumoxyds wurde zu 4,84 bestimmt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 7—35. 14/2. 1913. [10/12. 1912.] Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Lab.)

HÖHN.

Herbert N. McCoy und Charles H. Viol, *Die chemischen Eigenschaften und die relative Aktivität der Radioproducte des Thoriums*. Die Vf. untersuchten verschiedene Methoden zur Trennung des Mesothorium 1 vom Thorium. Alle Rkk., durch welche Th X vom Th getrennt werden, trennen auch Mesothorium 1 vom Th, da Thorium X und Mesothorium 1 im wesentlichen gleiche chemische Eigenschaften haben. Wird eine verd. Lsg. von Thoriumnitrat durch Ammoniak in großem oder kleinem Überschuß gefällt, so bleiben 80—90% des Mesothorium 1 im Filtrat. — Werden ca. 5 g Thoriumnitrat mit einer Lsg. von 5 g wasserfreier Soda und 2 g Natriumbicarbonat in 50 ccm W. versetzt, so findet keine Fällung statt, und auf Zusatz von 2—3 g Ferrichlorid in verd. Lsg. fällt beim Erwärmen auf 70—80° basisches Carbonat aus, das alles Mesothorium 1 und Thorium X enthält. — Durch die Fällung von Barium als Sulfat wird bei geeigneter Konzentration alles Mesothorium 1 mitgerissen; z. B. wird durch 0,1 g BaSO_4 alles Mesothorium 1 aus einer Lsg. von 5 g Thoriumnitrat in 100 ccm W. entfernt. — Die Fällung des Thoriums durch Oxalsäure bewirkt keine vollkommene Trennung des Mesothorium 1 vom Thorium. In stark sauren Lsgg. bleibt viel Mesothorium 1 im Filtrat; in

neutralen Lsgg. enthält der Nd., wenn man ihn 1—2 Tage lang absitzen läßt, die größte Menge des Mesothoriums 1. — Eine Lsg. von Mesothorium 1, die vom Thorium durch Ammoniak abgetrennt worden ist, zeigt folgendes chemisches Verhalten: Auf Zugabe von wenig FeCl_3 (5 mg auf 100 ccm) und viel Na_2CO_3 wird das gesamte Mesothorium 1 mit dem beim Kochen entstehenden Nd. mitgefällt. Wird das Eisen durch Ammoniak gefällt, so ist die Mitfällung des Mesothoriums 1 nur teilweise; je mehr Eisen und Carbonat anwesend ist, um so mehr Mesothorium wird gefällt. Calciumcarbonat, mit Ammoniumcarbonat gebildet, schlägt Mesothorium 1 vollständig nieder. Mesothorium 1 und Barium sind durch keine bekannte chemische Rk. zu trennen. Aluminiumhydroxyd, durch carbonatfreies NH_3 ausgefällt, reißt keine merklichen Mengen Mesothorium 1 mit. Auch Bleisulfid (durch H_2S in saurer Lsg. erzeugt) und ebenfalls wahrscheinlich alle anderen Sulfide fällen kein Mesothorium 1 mit.

Mesothorium 2 und Radiothor werden vom Mesothor 1 dadurch getrennt, daß man die Mesothor 1 enthaltende Lsg. mit wenig 5%ig. AlCl_3 -Lsg. versetzt und reines NH_3 -Gas einleitet. Der Nd. von $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthält alles Mesothorium 2, Radiothor, Thorium B und Thorium C (zusammen mit etwas BaCO_3 , welches letzteres etwas Mesothor 1 und Thorium X enthält). Reines Mesothorium 2 wurde erhalten, indem das $\text{Al}(\text{OH})_3$ in S. gelöst und aus der neutralisierten Lsg. das Radiothor durch Thorium (mittels H_2O_2 gefällt) entfernt wurde; Mesothorium 2 bleibt im Filtrat. Um das Aluminium vom Ba, Th X und Mesothorium 1 zu befreien, wird es 2—3 mal mit NH_3 gefällt; schließlich werden Thorium B und C mittels Mercurisulfid entfernt.

Da *Radiothor* vom Thorium durch keine bekannte Rk. getrennt werden kann, kommt für seine Isolierung praktisch nur eine Lsg. von Mesothor 1 in BaCl_2 in Betracht, aus der es mittels Aluminiumhydroxyd (durch reines NH_3 gefällt) erhalten werden kann. Um reines Radiothor zu bekommen, braucht man Mesothorium 2 chemisch nicht abzutrennen, da das letztere innerhalb weniger Tage zerfallen ist. Th X, Th B und C können dann leicht entfernt werden; das erstere durch Fällen des Al mit NH_3 , die beiden letzteren mit HgS . 3—4 abwechselnde Fällungen von Aluminiumhydroxyd und HgS in der AlCl_3 -Lsg. liefern reines Radiothor. Von den Rkk. des Radiothors seien folgende erwähnt: vollständige Fällung mit Ferrhydroxyd durch NH_3 , mit basischem Ferricarbonat durch überschüssiges Natriumcarbonat, teilweise Fällung mit BaSO_4 in saurer Lsg. (unter günstigen Bedingungen 50%), geringe Fällung (ca. 5%) mit HgS oder PbS .

Thorium X-Präparate enthalten stets mehr oder weniger Mesothorium 1. Der Gehalt an letzterem ist aber gering, wenn man von Thorium ausgeht, das einige Tage vorher von Th X und Mesothorium 1 befreit wurde. Besser benutzt man Radiothor als Ausgangsprod. für Th X. Eine einmalige Fällung einer AlCl_3 -Lsg. von Radiothor durch reines NH_3 schlägt alles Radiothor nieder und läßt fast das gesamte Th X in Lsg. Aus einer derartigen Lsg. können Thorium B und C durch 3—4 Fällungen mit HgS vollständig entfernt werden. Die Trennung des Th X vom Th erfolgt nach folgenden Methoden: Wird Th aus einer Nitratlsg. durch NH_3 , Pyridin, Na-Thiosulfat, K-Chromat, m-Nitrobenzoesäure oder H_2O_2 ausgefällt, so bleibt fast alles Th X im Filtrat. Fällung des Th mittels Oxalsäure bewirkt keine vollständige Trennung; bei einem Vers. mit 25 g Th-Nitrat blieb fast die Hälfte des Th X im Filtrat. Bariumsulfat reißt, in einer Th-Lsg. erzeugt, praktisch das ganze Th X mit sich. Eisen in der Ferriform entfernt aus einer Th-Lsg. in einem Überschuß von Na-Carbonaten unter den bei der Trennung des Mesothoriums angegebenen Bedingungen das gesamte Th X. Eine Th X-Lsg., die frei von Th ist, gibt folgende Rkk.: durch Fällung von BaSO_4 , Ferricarbonat (aus FeCl_3 und überschüssigem Na_2CO_3), CaCO_3 (aus CaCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), Ferri-

phosphat (aus FeCl_3 und Dinatriumphosphat) wird alles Th X niedergeschlagen. Partielle Fällung erfolgt mit Ferrihydroxyd, wenn dieses aus FeCl_3 mit reinem, CO_2 -freien NH_3 gefällt wird. Enthält das NH_3 Kohlensäure, so findet sich alles Th X im Nd. Keine merkliche Fällung des Th X wird erzielt, wenn die Hydroxyde folgender Elemente mit reinem NH_3 ausgefällt werden: Aluminium, Zirkon, Cer, Lanthan, Yttrium, Didym. Ebenso wirkungslos ist die Fällung von Blei-, Quecksilber-, Zinn-, Zink- und Eisensulfid durch H_2S .

Thorium B und *C* werden vom Th nicht getrennt, wenn das letztere von den meist gebräuchlichen Reagenzien gefällt wird. Fällung mit Pyridin oder m-Nitrobenzoesäure läßt Th B im Filtrat. Eine sehr vollkommene Entfernung von Th B und C aus einer Th-Lsg. wird erreicht, wenn Quecksilber, Blei oder Zink als Sulfide ausgefällt werden. In den folgenden Rkk., die mit Lsgg. des aktiven Th-Beschlages ausgeführt wurden, verhalten sich Th B und C in gleicher Weise: Fällung von Aluminium oder Cer mit NH_3 oder von Blei-, Quecksilber- oder Zinksulfid in schwach sauren Lsgg. bewirkt Mitfällung; ebenso schlagen Bleijodid und -chromat Th B und C nieder. In gleicher Weise wirkt auch die Fällung von Eisen mit überschüssiger Soda oder Ammoniumacetat und die B. von BiOCl_3 , wenn Wismutchlorid zugefügt und die Lsg. verdünnt wird. Quecksilberjodid oder Silberchlorid fällen Th B und C nicht. Die Trennung von Th B und C wurde nach den schon von MOORE und SCHLUNDT angewandten Methoden ausgeführt: Ba- oder Pb-Sulfat, in einer Lsg. von Th B und C ausgefällt, nehmen Th B vollständig und Th C nur teilweise mit; Ferrisalz, durch Pyridin gefällt, schlägt Th C nieder, Th B nicht; Fumarsäure bewirkt bei der Ausfällung von Eisen aus kochender, nahezu neutraler Lsg. Mitfällung von allem Th C und nur eines kleinen Teiles von Th B.

Durch Herst. eines von Th B, C und D völlig freien Thoriums X und durch Best. seiner Aktivitätsänderung mit der Zeit wurden die relativen Aktivitäten von Thorium B + C + D und von Thorium X + Emanation + Thorium A ermittelt. Die Aktivität von Th B + C + D ergab sich 0,427 mal größer als die von Th X + Emanation + Th A. Die Best. der Anfangsaktivität von reinem Radiothor und ihrer Änderung mit der Zeit führte zu dem Ergebnis, daß die Prodd. des Radiothors 5,23 mal so aktiv sind wie das Radiothor selbst. Neubest. von Perioden verschiedener Radioprod. des Th ergaben eine Bestätigung der bekannten Werte: 3,64 Tage für Th X und 10,60 Stunden für Thorium B. Die Periode des Th C wurde zu 60,8 Minuten gefunden. Als richtiger Wert für die Reichweite des Th X wurde 4,1 cm (anstatt 5,7 cm) ermittelt. Dieser Wert stimmt mit demjenigen überein, der sich aus der Periode dieses Elements ergeben muß. Endlich wurde gezeigt, daß es theoretisch wahrscheinlich ist, daß die Gesamtionisation eines α -Teilchens proportional der $\frac{2}{3}$. Potenz seiner Reichweite ist. (Philos. Magazine [6] 25. 333—59. März 1913. [Okt. 1912.] Chicago. Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

Robert Luther und Andreas Nikolopoulos, Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze. Mittels des KÖNIG-MARTENSschen Spektrophotometers wurde die Lichtabsorption einiger ausgewählter komplexer Kobaltamminsalze im sichtbaren Spektrum untersucht, nämlich von Hexamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Luteo), Hexamminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, Chloropentamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (Purpureo), Chloropentamminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$, Monoaquopentamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, Monoaquopentamminkobaltnitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$, Monoaquopentamminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$, Dichlorotetramminkobaltchlorid (Praseo und Violeo), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Dichlorotetramminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$, Chloraquotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, Diaquotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4$

$(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3$, Brompentamminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, Nitripentamminkobaltnitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$, Trinitrokobalttriammin (undissoziiert), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, Verb. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$, Dinitritotetramminkobaltnitrat (Flavo), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, Dinitritotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$.

Zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution konnten folgende Beziehungen festgestellt werden: Innerhalb des Versuchsfehlers ist die Lichtabsorption nur von der Zus. des Komplexes abhängig. Ersatz von NH_3 durch NO_2 , H_2O , Cl , Br im Komplex bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums. Ersatz von NH_3 durch NO_2 bewirkt eine Verschiebung nach Violett. Entsprechend den Forderungen der Elektronentheorie ist bei analogen Verbb. die chemische Stabilität um so größer, je weiter der Absorptionsstreifen nach Ultraviolett verschoben ist, und die photochemische Empfindlichkeit um so größer, je steiler die Absorptionskurve ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 361 bis 378. 14/2. 1913. [3/12. 1912.] Leipzig. Physikal.-chem. Inst. der Univ. u. Berlin. Physikal. Inst. der Handelshochschule.) LEIMBACH.

N. Demassieux, *Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Bleichlorid und Ammoniumchlorid in wässriger Lösung*. PbCl_2 und NH_4Cl vermögen 2 Doppelsalze, $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, zu bilden. Vf. hat das Gleichgewicht zwischen PbCl_2 und NH_4Cl in wss. Lsg. bei 17, 50 und 100° studiert. Die Resultate sind in Kurven aufzeichnet worden, wobei die NH_4Cl -Mengen in Grammen pro 100 g Lsg. als Abszissen, die PbCl_2 -Mengen als Ordinaten eingetragen wurden. Bei 17 u. 50° ist der Verlauf der Rk. der gleiche. Der erste Abschnitt der Kurven erstreckt sich vom reinen PbCl_2 bis zum ersten eutektischen Punkt ($\text{PbCl}_2 - 2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$), der zweite Teil von der Ausscheidung des Doppelsalzes $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ bis zum zweiten eutektischen Punkt ($2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Cl}$). Bei 100° wird die Rk. durch die Ausscheidung des zweiten Doppelsalzes, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, modifiziert, welchem ein neuer Teil der Kurve u. ein neuer eutektischer Punkt entspricht. — Das Doppelsalz $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ kann in Ggw. von wss. Lsg. nur bei Temp. oberhalb 70° existieren. Die beiden, dem PbCl_2 und dem Salz $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ entsprechenden Teile der Kurven schneiden sich im eutektischen Punkt unter einem Winkel von nahezu 0° ; die allgemeine Richtung der Kurve in diesem Punkte ist eine horizontale. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 892—94. [17/3.*].) DÜSTERBEHN.

E. Feytis, *Über die magnetischen Eigenschaften einiger fester Hydrate des Kupfers und Chroms*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 668; C. 1911. II. 1507.) Bei den Hydraten des Kupfersulfats verhalten sich die verschiedenen Wassermoleküle, welche dieselben enthalten, in magnetischer Beziehung durchaus nicht gleich. Dieselben Erscheinungen wurden jetzt auch beim Kupferchlorid beobachtet. So besitzt das wasserfreie CuCl_2 einen weit geringeren spezifischen Magnetisierungskoeffizienten, $K \cdot 10^{-6}$, als sich aus dem Salz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet; derselbe nähert sich vielmehr dem für das Salz $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechneten Wert $+9,46$. Man kann die beiden Salze $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wie folgt: $(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ schreiben. Die Best., bezw. Berechnung des spezifischen und molekularen Magnetisierungskoeffizienten bei einer Reihe von Doppelsalzen des Kupferchlorids ergab die unten folgenden Werte.

Das Gesetz der Additivität trifft also in keinem Falle für das W. und das wasserfreie Salz zu. Die Gruppe der wasserfreien, braunen und diejenige der wasserhaltigen Salze zeigen, jede für sich, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von WIEDEMANN annähernd den gleichen molekularen Magnetisierungskoeffizienten.

Die Best., bezw. Berechnung der Magnetisierungskoeffizienten bei 16 verschiedene VII. 1.

denen Hydraten des Chromchlorids und -sulfats ergab Werte (vgl. Original), aus denen hervorgeht, daß die magnetischen Eigenschaften der festen Chromsalze Konstitutionsverschiedenheiten gewisser Art, wie sie z. B. zwischen dem wasserfreien Chlorid u. dessen Hydraten bestehen, aufdecken, daß sie aber gegenüber gewissen Verschiedenheiten, wie sie vor allem zwischen den grünen und violetten Hydraten

| | K. 10^{-6} gef. | K. 10^{-6} ber. | Mol.-Gew. | $\chi_m \cdot 10^{-6}$ |
|---|-------------------|-------------------|-----------|------------------------|
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | +8,35 | — | 170,6 | 1432 |
| CuCl_2 | +9,31 | +10,75 | 134,6 | 1211 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | +4,95 | — | 277,6 | 1375 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ | +5,23 | +5,97 | 241,6 | 1263 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | +4,30 | — | 319,6 | 1375 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ | +4,28 | +4,94 | 283,6 | 1218 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ | +6,48 | — | 193 | 1250 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ | +6,03 | — | 201 | 1261. |

vorhanden sind, unempfindlich sind. Es ist möglich, daß die Gleichwertigkeit des Magnetisierungskoeffizienten bei den Chloriden $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ das Resultat von Kompensationen in der Wrkg. des Chlors und W. ist; die Maskierung von 2 Mol. Cl ist von einem Freiwerden von 2 Mol. W. begleitet und umgekehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 886—89. [17/3.*])

DÜSTERBEHN.

H. S. van Klooster, *Über Wismutjodverbindungen*. (Vgl. S. 1094.) Vf. schmolz zur thermischen Analyse Bi und J in zugeschmolzenen Glasröhren zusammen. Oberhalb 339° bilden sich zwei fl. Schichten mit etwa 96 u. 38 At.-% Bi, welche bei 339° mit *Wismuttrijodid*, BiJ_3 (F. 408°), im Gleichgewicht sind. Bei 281° scheidet sich aus der Bi-reicheren Schmelze (mit etwa 98 At.-% Bi) eine Verb. ab, welche vielleicht *Wismutmonojodid*, BiJ , darstellt und bei 270° mit fast reinem Bi (mit höchstens 1% J) eutektisch kristallisiert. Der F. von Jod wird durch BiJ_3 höchstens um $\frac{1}{2}$ — 1° erniedrigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 104—12. 14/2. [3/1.] Groningen [Holland.] Anorg.-chem. Lab. d. Univ.)

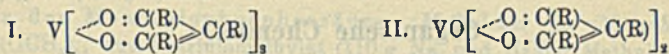
GROSCHUFF.

F. Paschen, *Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber (Erläuterungen)*. Eine polemische Notiz von STARK (Ann. d. Physik [4] 39. 1612) veranlaßt den Vf., seiner früheren Abhandlung (Ann. d. Physik [4] 35. 860; C. 1911. II. 1099) einige Erläuterungen hinzuzufügen, da der Inhalt der Abhandlung offenbar mißverstanden wurde. (Ann. d. Physik [4] 40. 602—5. 20/3. [1/1.])

SACKUR.

Gilbert T. Morgan und Henry Webster Moss, *Koordinationsverbindungen des Vanadiums*. Teil I. *Die Acetylacetonate*. Wenn die Komplexbildung von der Restaffinität des Zentralatoms und der anziehenden Wrkg., die die assoziierenden Einheiten aufeinander ausüben, abhängt, die beide ihrer Größe nach durch das Atomvolumen des Zentralelementes (vgl. EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1322; C. 1912. I. 1882) bestimmt sind, so wird das stabilste System unter allen möglichen dasjenige sein, in welchem die Kräfte zwischen den assoziierenden Einheiten mit höchstem Symmetriegrade auf der Oberfläche einer Kugel verteilt sind. Hierfür gibt es theoretisch nur fünf Möglichkeiten, nämlich diejenigen Fälle, in denen die assoziierten Einheiten an den Ecken eines der fünf regelmäßigen Polyeder liegen; das Auftreten der Koordinationszahlen 4, 6, 8, 12 läßt auf die Existenz von vier dieser Symmetrien schließen, das Dodekaeder würde die Zahl 20 verlangen. Anscheinend sind nun auch weniger symm. Aggregationen möglich; so läßt sich für die Zahl 10, die unter der Annahme, daß CO_2 zwei Einheiten dar-

stellt, in $[\text{Th}(\text{CO}_3)_2](\text{NH}_4)_6$ und $[\text{Th}(\text{CO}_3)_2]\text{I}_6$ vorkommt, in zweierlei Weise eine Verteilung von 10 Punkten auf der Kugel mit polarer Symmetrie konstruieren. Andererseits hat man aber abweichende Assoziationszahlen durch Einbeziehung von W. in den Komplex auf die oktaedrische Symmetrie gebracht. Dieses Verf. kann zwar bei den Vanadyldoppeloxalaten, -thiocyanaten, -fluoriden u. -oxyfluoriden, die sonst die Koordinationszahl 5 hätten — da aus der MARIIGNAC'schen isomorphen Reihe folgt, daß Sauerstoff eine assoziierende Einheit bildet —, angewendet werden, da diese W. enthalten, es versagt aber bei den wasserfreien Vanadylbisacetylacetonaten, die entweder die Koordinationszahl 5 oder 4 enthalten, je nachdem V oder VO als Zentrum betrachtet wird, was auf jeden Fall eine Abweichung von der n. oktaedrischen Symmetrie bedeutet. — Die Vanadiumteracylacetone dürften, da Vanadium bisher noch nicht direkt mit C verbunden werden konnte, Derivate der Enolformen von der Formel I. sein; die weitgehende Übereinstimmung der ultravioletten Absorption der Teracylacetone mit der der Vanadylbisacetylacetone macht für diese die Formel II. wahrscheinlich; die Absorption der Acetylacetone ist der der komplexen Derivate sehr ähnlich, liegt aber weiter zum Violett hin; Vanadiumtrichlorid und Vanadyldichlorid zeigen nur allgemeine Absorption.



Experimentelles. *Vanadiumteracylacetone*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{V}$ (I.), aus 3 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. VCl_3 in Chlf. und $1\frac{1}{2}$ Mol. wss. Na_2CO_3 oder aus 3 Mol. Acetylaceton u. 1 Mol. VCl_3 in A. und 3 Mol. alkoh. NaOH , dunkelbraune Tafeln und Prismen aus Acetylaceton, F. 185—190° (unscharf.), in kleinen Mengen destillierbar, ll. in Chlf., Bzl., unl. in W. — *Vanadiumoxybisacetylacetone* (Vanadylbisacetylacetone), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$, aus feuchtem Teracylacetone durch Oxydation an der Luft; aus Vanadylhydroxyd beim Auflösen in alkoh. Acetylaceton, blaugrüne Prismen aus A., zers. sich bei hoher Temp., ohne zu schm., unl. in W., Ä., wl. in A., sl. in Chlf.; in Chlf. nicht assoziiert. — *Vanadiumterbenzoylacetone*, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{V}$, aus 1 Mol. VCl_3 u. 3 Mol. Benzoylacetone in A. u. 3 Mol. Natriumäthylat, schokoladenbraune Blättchen aus Bzl., F. 218—220°, unl. in W., wl. in A., Ä., sl. in Bzl., Chlf.; wird durch feuchte Luft nur langsam zu *Vanadiumoxybisbenzoylacetone* (Vanadylbisbenzoylacetone), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{V}$, oxydiert, das man schneller beim Auflösen von Vanadylhydroxyd in alkoh. Benzoylacetone erhält; es bildet hellgrüne Blättchen aus Chlf. + A., F. 214—215°, unl. in W., Ä., wl. in A., l. in Bzl., sl. in Chlf. — *Vanadiumoxybisacetylmethylacetone* (Vanadylbisacetylmethylacetone), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{V}$, aus Vanadylhydroxyd beim Auflösen in alkoh. Acetylmethylacetone, grüne Prismen aus Bzl., zers. sich beim Erhitzen, unl. in W., Ä., wl. in A., sl. in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 103. 78—90. Januar. Dublin. Royal College of Science for Ireland.)

FRANZ.

Otto Ruff und Walter Martin, *Über die Darstellung von Vanadinmetall*. Berichtigung einiger Mißverständnisse von PRANDTL und MANZ (S. 787). Besonders heben die Vf. hervor, daß sich die von ihnen (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 49; C. 1912. I. 1431) erwähnten Vanadinegehalte 97,64% und 98,85% auf wirklich schlackenfreies Metall beziehen, und daß sie für die Ermittlung der physikalischen Konstanten nur schlackenfreies, homogenes und geschm. Metall verwendet haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 59—64. 14/2. 1913. [30/12. 1912.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

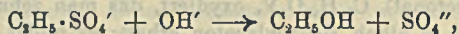
M. Hanriot und F. Raoult, *Über das β -Gold*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 260—65. 20/3. — C. 1913. I. 148.)

DÜSTERBEHN.

Elwood Haynes, *Legierungen von Kobalt mit Chrom und anderen Metallen*. Vf. berichtet über seine Verss. zwecks Herst. von Legierungen von Kobalt mit Co, Mo, Wolfram, Zirkon, Tantal, Thorium, Vanadium, C, Si, B einzeln u. in Mischungen. Wolfram läßt sich mit Cr und Co in allen Verhältnissen legieren. Zusätze von 2—3% Wo zu einer Cr-Co-Legierung sind nur von geringem Einfluß auf die Eigenschaften der Legierung. Die Legierung wird härter und elastischer, besonders wenn noch geringe Zusätze von C, B oder Si gemacht werden. Größere Zusätze von Wo erhöhen immer mehr die Härte und Elastizität, wenn das Verhältnis von Co : Cr ca. 80 : 20 beträgt. Wird der Cr-Gehalt so reguliert, daß er unter 15% der Gesamtlegierung ausmacht, so ist die Härte ungefähr proportional des Wo-Gehaltes. — Wird das Wo durch Mo ersetzt, so erhält man äußerst harte Legierungen, bei einem Gehalte von ca. 40% Mo wird die M. spröde und leicht pulverisierbar. Eine Legierung von 15% ig. Chromkobalt mit 25% Mo gibt ein tadelloses Material für die Messerfabrikation. Vf. bespricht ausführlich die Verwendungsmöglichkeiten genannter Legierungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 189—91. März 1913. [September 1912.*] Kokomo, Indiana.) GRIMME.

Organische Chemie.

G. A. Linhart, *Über die Hydrolyse von Metallalkylsulfaten. IV. Natrium-, Strontium- und Bariumester in alkalischen Lösungen*. (Vgl. S. 509.) Die Theorie R. KREMANNS (Monatshefte f. Chemie 31. 165; C. 1910. II. 442), daß die Zers. des Bariumäthylsulfats in alkal. Lsg. ein Vorgang erster Ordnung ist, scheint nicht richtig zu sein, da die KREMANNSche Beobachtung, daß Natriumäthylsulfat sich nicht in Natriumsulfat umwandelt, nicht bestätigt werden konnte. Bei 60° waren vielmehr nach 8 Tagen 16% des in W. gel. Salzes in Na_2SO_4 verwandelt. Ferner soll die Einw. von NaOH auf Bariumäthylsulfat nur minimal sein. Wenn man aber gleiche Volumina einer 2 molaren NaOH- u. einer 1-molaren $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$ -Lsg. miteinander mischt, so bildet sich unter Ausscheidung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Natriumäthylsulfat, das dann wieder mit NaOH unter B. von Na_2SO_4 reagiert. Die Einw. von Alkalien auf die Äthylsulfate verläuft also schließlich nach der Ionengleichung:



ist also im Gegensatz zu KREMANNS Anschauung bimolekular. Die Reaktionsgleichungen:



entsprechen der kinetischen Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K \left(A - \frac{x}{2} \right) \left(B - \frac{x}{2} \right)$, wenn A und B die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe sind. Es ist dann:

$$K = \frac{2 \cdot 2,3}{(A - B)t} \cdot \lg \frac{\left(A - \frac{x}{2} \right) B}{\left(B - \frac{x}{2} \right) A}$$

Zur Entscheidung, ob die Rk. nur mono- oder bimolekular ist, wurde Natriumäthylsulfat in silbernen Röhren bei 60° mit Natronlauge, das Barium- u. Strontiumsalz mit Barytlauge, bzw. Strontiumhydroxyd in Glasröhren in wss. Lsg. verseift. Der Fortgang der Rk. wurde durch Best. des gebildeten Sulfats ermittelt. Die monomolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigten in allen drei Fällen mit der Zeit starke Abnahme, während die bimolekular berechneten Konstanten in

guter Übereinstimmung bei 0,00210, 0,0194 und 0,0195 lagen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 283—89. März. Kent. Chem. Inst. der YALE Univ.) MEYER.

P. Pischtschimuka, Über die Umwandlungen der Thio- und Selenphosphorsäureester. In Anlehnung an die früheren Referate (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3854; C. 1909. I. 16 und Journ. f. prakt. Ch. 84. 746; C. 1912. I. 1362) seien noch folgende experimentelle Daten angegeben.

Chloranhydride der Monothiophosphorsäure. *Chloranhydrid der Monomethylthiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$, aus 200 g PSCl_3 und 60 g Methylalkohol, durch langsame Zugabe des letzteren bei 50°; Kp.₄₀ 70°; Ausbeute 49,3%. D.^o 1,4949. — *Chloranhydrid der Monoäthylthiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, aus 200 g PSCl_3 und 100 g Ä.; Ausbeute 110 g (52,1%); Kp.₂₀ 68°; D.^o 1,3966; dickflüssige M. — *Chloranhydrid der Monopropylthiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$, aus 200 g PSCl_3 u. 70 g Propylalkohol; Ausbeute 44%; Kp.₂₀ 80°; D.^o 1,3344; beim Destillieren über 40 mm findet Zers. statt. — *Chloranhydrid der Monoisobutylthiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$, aus 200 g PSCl_3 und 100 g Isobutylalkohol bei 70°; Ausbeute 168 g (69%); Kp.₃₀ 88°; D.^o 1,2724.

Ester der Monothiophosphorsäure. *Methylester der Monothiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$, aus Natriummethylat (110 g Na und 1000 g Methylalkohol) und 270 g PSCl_3 unter Kühlung und Schütteln; Ausbeute 181 g (73%); Kp.₂₀ 82°; farblose, stark lichtbrechende Fl. von ozonartigem Geruch; D.^o 1,2192; Zers. 116°; wirkt reduzierend. Als Nebenprod. konnte isoliert werden: *Dimethylthiophosphorsäures Natrium*, $\text{NaPSO}(\text{OCH}_3)_2$; Prismen aus Ä. — *Äthylester der Monothiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, aus 100 g Na, 1500 g Ä. u. 245 g PSCl_3 unter Kühlung; Kp.₃₀ 106°; Ausbeute 258 g (90%); farblose, nach Terpentin riechende Fl.; D.^o 1,0944; Kp.₇₄₅ 216°; unl. in W., bei der Oxydation des Esters mit Stickoxyden entsteht *Phosphorsäureäthylester*, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; Kp.₇₅₁ 214—215°. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Esters konnten isoliert werden die Salze: *PS(OC₂H₅)(NaO)₂*, unl. in Ä., und *AgPSO(C₂H₅O)₂*, ll. in Ä., Ä., Bzl., Lg.; Nadeln vom F. 82°. — Der obige Äthylester der Monothiophosphorsäure, $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, kann auch aus dem Chloranhydrid, $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, und Natriumalkoholat unter Kühlung erhalten werden; Ausbeute 97%; oder durch Erhitzen des phosphorsäuren Äthylesters, $\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, mit Schwefel auf 150°. — *Äthylester der phosphorigen Säure*, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, durch Kochen des Äthylesters der Monothiophosphorsäure mit Na in Benzollsg.; Kp. 156°. — *Propylester der Thiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, aus 42 g Na, 500 g n. Propylalkohol u. 176 g $\text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$; Kp.₃₀ 133—134°; Ausbeute 60 g (57%); D.^o 1,0409; angenehm riechende Fl. — Als Nebenprodd. konnten isoliert werden: *AgPSO(OC₃H₇)*, F. 124°, Nadeln aus Ä., Ä. u. Bzl., u. $(\text{NaO})_2\text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)$. — *Isobutylester der Thiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, aus trockenem Natriumisobutylat (50 g Na u. 600 g Isobutylalkohol) u. 85 g PSCl_3 mit 100 g Ä. unter Kühlung; Kp.₃₀ 155°; D.^o 0,9907; Ausbeute 98%. Als Nebenprodukt wurde erhalten; *AgPOS(C₄H₉O)₂*. — *Phenylester der Thiophosphorsäure*, aus dem Phenylester der phosphorigen Säure mit Schwefel bei 200°; Kristalle aus Lg.-Bzl.; F. 53°.

Äthylester der Dithiophosphorsäure, $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, nach CARIUS dargestellt; D.^o 1,1341; leichter wird der Ester erhalten aus der Verbindung $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ u. Natriumäthylat in Lg. unter Kühlung; Kp.₃₀ 128°; Ausbeute 65,6%; D.^o 1,1338. — *Chloranhydrid der Monoäthylthiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, aus 40 g $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und 8 g Schwefel im Rohr bei 190° 1/2 Stde. lang; Kp.₁₀ 92°; Ausbeute 68,5%; D.^o 1,4453.

Äthylester der Trithiophosphorsäure, $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, aus $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und Natriummercaptid in PAe. unter Kühlung; Kp.₂₀ 155°; D.^o 1,1716; Ausbeute 72%; farblose, dickflüssige M. — *Äthylester der Tetrathiophosphorsäure*, $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$, ent-

steht bei der Einw. von Äthylmercaptan oder Natriumercaptid auf PSCl_3 ; Kp_{760} 162°; D_4^{20} 1,2220.

Verbindungen der Thiophosphorsäureester mit Metallsalzen (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 740). Nachzutragen ist die Verbindung $\text{PSOAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Propylester der Thiophosphorsäure mit AgNO_3 ; farblose Nadeln; F. 124°; ll. in A., Ä., Bzl. und Lsg. — Verbindung $\text{PSOAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Isobutylester der Thiophosphorsäure u. AgNO_3 ; F. 100°; farblose Nadeln aus A. — Verbindung $\text{PSOAg}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, aus dem Phenylester der Thiophosphorsäure mit AgNO_3 ; leicht zerfallende Krystalle; F. 300°. — Verbindung $\text{PSOAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$ (?), aus dem Äthylester der Dithiophosphorsäure und AgNO_3 ; unl. in den meisten Lösungsmitteln. — Verbindung $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_4$, aus dem Äthylester der Thiophosphorsäure mit HgJ_2 bei 180°; gelbe Blättchen aus A.; F. 88°; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Toluol; sublimiert leicht; zersetzt sich bei 200° und beim Kochen mit A. — Verbindung $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_4$, aus dem Äthylester der Dithiophosphorsäure mit HgJ_2 bei 100°; F. 86°; zerfällt sich bei 180°. — Verbindung $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_4$, aus dem Äthylester der Trithiophosphorsäure mit HgJ_2 bei 100°; F. 112°.

Die Reaktion der Thiophosphorsäureester mit NH_3 . Amid der Diäthylphosphorsäure, $\text{PONH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von mit NH_3 gesättigtem Äthylester der Thiophosphorsäure auf 150° in äth. Lsg.; Krystalle; F. 146°.

Die Verseifung der Thiophosphorsäureester (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 740). Verbindung $\text{PSONa}(\text{OCH}_3)_2$, aus dem Methyl ester der Thiophosphorsäure und Natriummethylat in Lsg. vom Methylalkohol; die Rk. verläuft ebenso bei Anwendung von NaOH oder Natriumercaptid. — Verbindung $\text{PO}(\text{SAg})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$ entsteht aus $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ u. Natriumisobutylat in Lsg. von Isobutylalkohol. Krystalle aus A.; F. 140°. — Verbindung $\text{PO}(\text{SAg})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Natriumäthylat; F. 160°. — Verbindung $\text{PSOAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Natriumalkoholat nebst nachheriger Fällung mit AgNO_3 ; F. 82°; ll. in A., Ä., Bzl. — Verbindung $\text{PSONa}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$, aus $\text{PSSC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Natriumercaptid in äth. Lsg.; mit Bleiacetat entsteht daraus: $\text{Pb}[\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, ölig. — Verbindung $\text{Pb}_2[\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, aus dem Äthylester der Trithiophosphorsäure und Natriumercaptid in alkoh. Lsg. und nachheriger Fällung mit Bleiacetat. — Verbindung $\text{PSONa}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Phenylester der Thiophosphorsäure u. Natriummethylat; lange Nadeln aus Ä-Methylalkohol; unl. in W.; ll. in Ä.; als Nebenprod. wurde Anisol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $Kp.$ 152°, erhalten. — Verbindung $\text{PONa}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Äthylester der Tetrathiophosphorsäure und Natriumäthylat in alkoh. Lsg.; als Nebenprod. entsteht Äthylsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Verbindung $\text{POSAg}(\text{OCH}_3)_2$, aus dem Methyl ester der Thiophosphorsäure und wss. NH_3 durch Schütteln bei Zimmertemp. während 5 Stdn. und nachheriger Fällung mit AgNO_3 . — Verbindung $\text{POSNH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Äthylester der Thiophosphorsäure mit wss. NH_3 im Rohr bei 100° während 35 Stdn., Nadeln aus A.; hygroskopisch; $\text{POSAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. — Verbindung $\text{PONH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus $\text{POSNH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in äth. oder alkoh. Lsg. durch Erwärmen auf 120–150° im Rohr; F. 148°.

Die Darstellung isomerer Ester der Thiophosphorsäure (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 740). Verbindung $\text{PO}(\text{SCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, aus dem Silbersalz der Dimethylthiophosphorsäure u. CH_3J in Lsg. von Methylalkohol bei 45°; Kp_{760} 167°, D_4^{20} 1,2685; angenehm riechend; Ausbeute 96%. — Verbindung $\text{PO}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{SAg})$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in alkoh. Lsg.; Kp_{760} 122°, $Kp.$ 287°, D_4^{20} 1,1245. Ausbeute 90%; farblose, angenehm riechende Fl.; gibt mit AgNO_3 in der Wärme die Verbindung $\text{PSO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ag}$; mit HgJ_2 die Verbindung $\text{PSO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$. — Verbindung $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$, aus $\text{PO}(\text{SAg})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Propyljodid in Lsg. von Methylalkohol; Kp_{760} 136°; D_4^{20} 1,0582; Ausbeute 31%. — Verbindung $\text{PO}(\text{SC}_2\text{H}_5)$

$(OC_4H_9)_2$, aus $PO(SAg)(OC_4H_9)_2$ und Isobutyljodid in alkoh. Lsg. unter Erwärmung; Kp_{20} 170°, D_4^{20} 1,0101. Ausbeute 81%; angenehm riechende, bewegliche Fl. — *Verbindung* $PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)_2$, aus $PO(OC_2H_5)Cl_2$ u. Natriummercaptid in Ligroinlösung; Kp_{20} 148°, D_4^{20} 1,1621; Ausbeute 92%. Denselben Ester erhält man auch aus dem Salz $Pb[PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)_2]_2$ u. Jodäthyl in Lsg. von Bzl. in der Wärme; Kp_{20} 148°. Ausbeute 87%; D_4^{20} 1,1623, fruchtartig riechende Fl. — *Verbindung* $PO(SC_2H_5)_3$, aus dem Salz $Pb[PO(SC_2H_5)_2S]$ und Jodäthyl in alkoh. Lsg.; Kp_{20} 174 bis 175°, D_4^{20} 1,1968, Ausbeute 61%; riecht unangenehm, wird von Feuchtigkeit zersetzt; derselbe Ester entsteht auch aus $POCl_3$ und Natriummercaptid in Lg.; Kp_{20} 174—175°, D_4^{20} 1,1970. — Zwecks Darst. analoger Phenylester wurden folgende Salze hergestellt: *Verbindung* $Pb[PO(OC_6H_5)_2S]_2$, dickflüssige M., aus dem entsprechenden Natriumsalz mit Bleiacetat; *Verbindung* $Pb[PS(OC_6H_5)_2O]_2$, aus dem entsprechenden Natriumsalz mit Bleiacetat; F. 112°. — *Verbindung* $PS(OC_6H_5)_2(ONa)$, aus $PS(OC_6H_5)_2Cl$ und NaOH in alkoh. Lsg.

Ester der Selenphosphorsäure (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 746). *Verbindung* $PSe(OC_2H_5)_3$ aus $P(OC_2H_5)_3$ und Selen; Kp_{20} 117°, D_4^{20} 1,3189. — Gibt mit $HgCl_2$ eine *Verbindung* $PSe(OC_2H_5)_3 \cdot HgCl_2$, Krystalle aus Ä.; zers. sich bei 54° in *Chloräthyl* und die *Verbindung* $PO(SeHgCl)(OC_2H_5)_2$. — *Verbindung* $PSe(OC_2H_5)_3 \cdot HgJ_2$; zers. sich bei 78° in *Jodäthyl* und eine *Verbindung* (?) $PO(SeHgJ)(OC_2H_5)_2$, wobei letztere wahrscheinlich mit dem Jodäthyl weiter reagiert u. *Verbindung* $PSe(OC_2H_5)_3 \cdot HgJ_2$, gibt; F. 95°, hellgelbe Blättchen und Nadeln aus A., unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf.; spaltet bei 200° ($C_2H_5)_2Se$ ab. — *Verbindung* $PO(SeNa)(OC_2H_5)_3$, aus $PSe(OC_2H_5)_3$ u. Natriummercaptid in äth. Lsg., lange Nadeln aus A.-Ä., F. 146°; das aus diesem Salz hergestellte *Bleisalz* wurde, ohne isoliert zu werden, mit Äthyljodid 2 Stdn. auf 60—70° erwärmt: es entsteht die *Verbindung* $PO(OC_2H_5)_3(SeC_2H_5)$, Kp_{20} 140°, D_4^{20} 1,3593, Ausbeute 41%; riecht angenehm, wird von W. langsam zersetzt; gibt bei 60° mit HgJ_2 die oben beschriebene Verb. $PO(SeC_2H_5)(OC_2H_5)_2 \cdot HgJ_2$, F. 95°. — Die Dämpfe von konz. HNO_3 wirken auf den Ester $PSe(OC_2H_5)_3$ oxydierend; beim Kochen mit Na in Lsg. von Bzl. entsteht $P(OC_2H_5)_3$ und Na_2Se . — *Verbindung* $PSe(OCH_3)_3$, aus $P(OCH_3)_3$ u. Selen; Kp_{20} 95°, D_4^{20} 1,5387; spaltet beim Erwärmen mit $HgCl_2$ auf 50° lebhaft *Methylchlorid* ab; mit HgJ_2 entsteht die *Verbindung* $PSe(OCH_3)_3 \cdot HgJ_2$, F. 66°; geht beim Schmelzen in die *isomere Verbindung* $PO(SeCH_3)(OCH_3)_2 \cdot HgJ_2$, wl. in Ä., gelbe Nadeln aus A.

Isomerisation der Ester vom Typus $PS(XR)_3$ (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 746). *Verbindung* $PO(SCH_3)(OCH_3)_2$, entsteht aus $PS(OCH_3)_3$ u. Jodmethyl im Rohr bei 65—70° während 48 Stdn.; die Verb. wurde jedoch nur im Gemisch mit dem Ausgangsprod. dem isomeren Ester, erhalten. Als Nebenprod. konnte $(CH_3)_3SJ$ isoliert werden. — *Verbindung* $PO(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$, aus $PS(OC_2H_5)_3$ und Jodäthyl bei 125°; Kp_{20} 122°, D_4^{20} 1,1240. — *Verbindung*, $PO(SC_2H_7)(OC_2H_7)_2$, aus dem Ester $PS(OC_2H_7)_3$ und Propyljodid im Rohr bei 120° während 5 Tagen; Kp_{20} 156°, D_4^{20} 1,0538. — *Verbindung* $PO(SC_4H_9)(OC_4H_9)_2$, aus dem Ester $PS(OC_4H_9)_3$ und Isobutyljodid bei 140° 8 Stdn. lang. Kp_{20} 170°, D_4^{20} 1,0104. — *Verbindung* $PO(SC_2H_5)_2(OC_2H_5)$, aus $PS(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$ und Jodäthyl bei 110° in vier Tagen; Kp_{20} 147 bis 148°, D_4^{20} 1,1619. — *Verbindung* $PO(SC_2H_5)_3$, aus dem Ester $PS(SC_2H_5)_2(OC_2H_5)$ u. Jodäthyl bei 110° in vier Tagen; Kp_{20} 174—176°; D_4^{20} 1,1972. — *Verbindung* $PO(SeC_2H_5)(OC_2H_5)_2$, aus dem Ester $PSe(OC_2H_5)_3$ und Jodäthyl bei 120° in zwei Tagen; Kp_{20} 140°, D_4^{20} 1,3589. — *Verbindung* $PO(OC_2H_5)_2(SC_4H_9)$, aus dem Ester $PS(OC_2H_5)_3$ und Isobutyljodid bei 120° in sieben Tagen; Kp_{20} 138°, D_4^{20} 1,0899. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1406—1554. 3/11. 1912. Nowo-Alexandria-Lab. d. Landwirtsch.-Inst.)

FRÖHLICH.

A. Lassieur, *Katalytische Hydrierung des Acetons*. (Vgl. HALLER u. LASSIEUR,

C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1013; C. 1910. II. 28.) Die Hydrierung wurde zwischen 200 und 300° in Ggw. eines bei 350° reduzierten Ni bewirkt. Pro Stunde wurden 5 g Aceton durch eine 80 cm lange Röhre geleitet. Unter diesen Versuchsbedingungen entstand weder Isopropylalkohol, noch Pinakon, wenigstens nicht in nennenswerten Mengen. Das Hauptprod. der Rk. war *Methylisobutylketon* neben geringen Mengen von *Valeron* u. höher kondensierten Verb. Wahrscheinlich tritt zuerst eine Kondensation des Acetons zu Mesityloxyd u. Isophoron u. darauf Reduktion dieser Körper ein. Die Ggw. von Äthylenverb. unter den Reaktionsprodd. scheint diese Auffassung zu bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 795—97. [10/3.*].) DÜSTERBEHN.

Sergius Krapiw, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den Natriumsalzen der Monobromessig- und unterschwefligen Säure*. Die bei 25° durchgeführten Vers. zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in hohem Grade von der Konzentration abhängt (Konzentration 0,25, bzw. 0,05, bzw. 0,01, Konstante 1,065, bzw. 0,697, bzw. 0,456). Die Verdopplung der Natriumthiosulfatkonzentration erzeugt die gleiche Vergrößerung der Reaktionskonstante wie die Verdopplung der Natriummonobromacetatkonzentration (Unterschied von monochloressigsaurem Natrium, vgl. S. 603; lies dort auf Zeile 5 des Referates 0,4—0,1 $\frac{1}{1-n}$). Dementsprechend ruft der äquimolekulare Zusatz von NaBr, NaJ, NaNO₃ und Na₂SO₄ fast gleiche Erhöhungen der Reaktionskonstanten hervor. Alkoholzusatz vergrößert die Reaktionskonstante. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 439—47. 4/3. 1913. [23/7. 1912.] Chem.-physik. Lab. d. höheren Frauenkurse Moskau.) BLOCH.

A. Wahl und M. Doll, *Darstellung der Acylessigester*. Vff. haben die von A. WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 95; C. 1911. I. 718) angegebene Arbeitsweise zur Darst. der Acylessigester durch Kondensation des Essigesters mit Propion- u. Buttersäureester in Ggw. von Na weiter verbessert und auf die Darst. des Valeryl- u. Heptylessigesters ausgedehnt. Die modifizierte Arbeitsweise wird am Propionylessigester eingehend erläutert und die benutzte Apparatur unter Zuhilfenahme einer Figur genau beschrieben. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — *Propionylessigsäureäthylester*, C₇H₁₂O₃, Kp.₉ 75—78°; Ausbeute 13%. Cu(C₇H₁₁O₃)₂, hellgrüne Krystalle aus Ä. + PAe., F. 144°. — *Butyrylessigsäureäthylester*, C₈H₁₄O₃, Kp.₁₁ 84—88°; Ausbeute 22—26%. Liefert bei der Nitrosierung in Eg.-Lsg. ein fl. Isonitrosoderivat, welches mit Phenylhydrazin unter B. von *Phenyl-1-propyl-3-isonitroso-4-pyrazolon-5*, C₁₂H₁₃O₂N₃ = CH₃·CH₂·

CH₂·C : N · N(C₆H₅) · CO · C : NOH, gelbe Nadeln aus Ä. + PAe., F. 128°, reagiert. — *Benzolazobutyrylessigsäureäthylester*, gelbes Öl. — *Phenyl-1-propyl-3-phenylhydr-*

azo-4-pyrazolon-5, C₁₈H₁₈ON₄ = CH₃·CH₂·CH₂·C : N · N(C₆H₅) · CO · C : N · NH · C₆H₅, aus der vorhergehenden Verb. und Phenylhydrazin, orangegelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 133—134°. — *p-Nitrophenyl-1-propyl-3-phenylhydr-azo-4-pyrazolon-5*, C₁₈H₁₇O₃N₅, goldgelbe Nadeln, F. 209—210°. — *p-Nitrobenzolazobutyrylessigsäureäthylester*, C₁₄H₁₇O₃N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 101°. — *p-Nitrobenzolazobutyrylessigsäure*, C₁₄H₁₅O₅N₃ = CH₃·CH₂·CH₂·CO · C(COOH) : N · NH · C₆H₄ · NO₂, gelbe Krystalle, F. 164°. — *Phenyl-1-propyl-3-p-nitrophenylhydr-azo-4-pyrazolon-5*,

C₁₈H₁₇O₃N₅ = CH₃·CH₂·CH₂·C : N · N(C₆H₅) · CO · C : N · NH · C₆H₄ · NO₂, rote, bläulich reflektierende Nadeln aus Essigsäure, F. 194°. — *p-Nitrophenyl-1-propyl-3-p-nitrophenylhydr-azo-4-pyrazolon-5*, C₁₈H₁₆O₃N₆, orangegelbe Nadeln, F. 243—244°. — *Tolyl-1-propyl-3-p-nitrophenylhydr-azo-4-pyrazolon-5*, C₁₆H₁₉O₃N₅, orangegelbe Nadeln, F. 152°.

n-Valcrylessigsäureäthylester, $C_9H_{16}O_3 = C_4H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₆ 110 bis 112°; Ausbeute 28%. $Cu(C_9H_{16}O_3)_2$, grüne Nadeln, F. 91°, ll. in den organ. Lösungsmitteln, geht beim Kochen mit Methylalkohol in das Salz $C_4H_9 \cdot CO(CuO \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, blaue Nadeln aus Chlf. + CH_3OH , F. 80°, über. — *n*-Butyl-3-pyrazolon, $C_7H_{12}ON_2$, aus dem Valerylessigester u. Hydrazinhydrat, weiße Blättchen aus A., F. 197°. — Isovalerylessigsäureäthylester bildet sich nur in sehr geringer Menge durch Kondensation von Essigester mit käuflichem Valeriansäureester (Gemisch von Isovaleriansäureester und Methyläthylester) in Ggw. von Na, Kp.₁₄ 96–99°. $Cu(C_9H_{16}O_3)_2$, hellgrüne Krystalle, F. 122°, geht beim Kochen mit Methylalkohol in das Salz $Cu \cdot C_{10}H_{18}O_4$, indigoblaue Krystalle, F. 106–107°, über.

Heptylessigsäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₁ 123 bis 126°; Ausbeute 40%. — Phenyl-1-hexyl-3-phenylhydrazo-4-pyrazolon-5,

$C_{21}H_{24}ON_4 = C_6H_{13} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Einw. von Diazobenzol auf den Heptylessigester und Behandeln des öligen Reaktionsprod. mit Phenylhydrazin, orangegelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 100–101°. — *p*-Nitrophenyl-1-hexyl-3-*p*-nitrophenylhydrazo-4-pyrazolon-5, $C_{21}H_{22}O_5N_6$, durch Einw. von *p*-Nitrodiazobenzol auf den Heptylessigester und Behandeln des öligen Reaktionsprod. mit *p*-Nitrophenylhydrazin, orangegelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 192°. —

Phenyl-1-hexyl-3-pyrazolon-5, $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_{13} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2$, aus Heptylessigester u. Phenylhydrazin, nahezu weiße Blättchen aus verd. A., F. 83–84°. — Phenyl-1-hexyl-3-bispyrazolon:

$C_{30}H_{38}O_4N_4 = C_6H_{13} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_{13}$, durch vorsichtiges Erhitzen des Heptylessigesters mit 2–3 Mol. Phenylhydrazin über freier Flamme, bis die M. beim Erkalten erstarrt, und Erschöpfen derselben mit Ä. zur Entfernung des in ihr enthaltenen Pyrazolons, Krystallpulver aus Essigsäure, F. 276–278° unter Zers. — Phenyl-1-hexyl-3-pyrazolblau:

$C_{30}H_{38}O_4N_4 = C_6H_{13} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : C \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_{13}$, durch Behandeln der alkal. Lag. des vorhergehenden Bispyrazolons mit $NaNO_2$ und Eintragen des Prod. in verd. k. H_2SO_4 , schwarzblaue Nadeln aus Essigester + A., F. 145°.

Kondensation des Essigesters mit den cyclischen Estern. Wenn man die von WAHL und SILBERZWEIG (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 25; C. 1912. I. 653) bei der Darst. des Methoxybenzoylessigesters benutzte Arbeitsweise derart abändert, daß man das Paraffinbad auf ca. 90° erhält und ein Rührwerk anwendet (Fig. im Original), so erhält man Ausbeuten über 80%. — Benzoylessigsäuremethylester, aus 136 g Benzoessäuremethylester, 259 g Methylacetat u. 60 g Na bei 85–95°; Ausbeute 85%. Das gleiche gilt für den Äthylester. — Benzoylessigsäurepropylester, $C_{15}H_{14}O_3$, durch Kochen des Methylresters mit überschüss. Propylalkohol, derart, daß der abgespaltene Methylalkohol in dem Maße seiner B. abdestillieren kann; ambrafarbene Fl., Kp.₁₃ 154–156°, D.^o 1,114, unl. in Wasser. $Cu \cdot (C_{12}H_{13}O_2)_2$, grüne Blättchen, F. 145–146°, geht beim Kochen mit Methylalkohol in das Salz $Cu \cdot C_{13}H_{15}O_4$, blaue Krystalle aus Chlf. + CH_3OH , F. 195°, über. — Benzoylessigsäureisobutylester, $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_4H_9$. $Cu \cdot (C_{13}H_{15}O_2)_2$, dunkelgrüne Blättchen, F. 133°, geht beim Kochen mit CH_3OH in das Salz $C_4H_9O_4Cu$, graublaue Krystalle aus Chlf. + CH_3OH , F. 191°, durch Kochen mit A. in das Salz $C_{11}H_{10}O_4Cu$, dunkelblaue Krystalle, F. 188°, über.

Bei Einhaltung der oben erwähnten Arbeitsweise wird auch die Ausbeute an *o*-Methoxybenzoylessigsäuremethylester, Anisoylessigsäuremethylester u. Pyromucylessigsäureäthylester wesentlich erhöht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 265–81. 20/3. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Die Einwirkung von Leukocyten auf einige Hexosen und Pentosen*. Teil III. *Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Bildung von Milchsäure aus Kohlenhydraten*. In der früher (Journ. of Biol. Chem. 11. 361; 12. 265; C. 1912. II. 108. 1196) beschriebenen Weise wurde die Einw. von Hundeleukocyten auf Mannose, Lävulose, Galaktose, Arabinose und Xylose untersucht. Arabinose u. Xylose wurden durch die Leukocyten nicht angegriffen; Mannose, Lävulose und Galaktose wurden in *d*-Milchsäure übergeführt. Die Tatsache, daß auch aus Mannose u. Lävulose lediglich *d*-Milchsäure u. keine *d,l*-Milchsäure gebildet wird, spricht gegen die Annahme von EMBDEN (Biochem. Ztschr. 45. 108; C. 1912. II. 1834), daß bei der Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure durch Blutkörperchen Glycerinaldehyd als Zwischenprod. auftrete. (Journ. of Biol. Chem. 14. 149—54. März. New York. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese der Alkylglucoside mit Hilfe von Emulsin: β -Phenyläthylglucosid und β -Cinnamylglucosid*. (Vgl. S. 27. 792. 1188.) Glucose kondensiert sich unter dem Einfluß von Emulsin auch mit Phenyläthylalkohol und Zimtalkohol zu den entsprechenden β -Alkylglucosiden. Die Darst. der Glucoside ist durch die Schwerlöslichkeit der Glucose in den genannten beiden Alkoholen, auch wenn diese zuvor mit W. gesättigt worden sind, u. die Unmöglichkeit, den Alkoholüberschuß nach beendiger Rk. durch Dest. zu entfernen, erschwert. — β -Phenyläthylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, farblose, geruchlose, ziemlich bitter schmeckende Nadeln aus Essigester + Ä., ll. in Essigester u. W., $[\alpha]_D = -23^\circ 92'$ (0,3030 g gel. in 15 ccm W.), reduziert noch schwach FEHLINGsche Lsg., wohl infolge einer nicht völlig beseitigten Verunreinigung mit Glucose. Das reine Glucosid dürfte ein $[\alpha]_D$ von etwa -29° besitzen. In wss. Lsg. wird das Glucosid durch Emulsin rasch hydrolysiert. — β -Cinnamylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, farblose, geruchlose, schwach bitter schmeckende Nadeln aus Aceton + Ä., $[\alpha]_D = -46^\circ 46'$ (0,3228 g gel. in 15 ccm W.), reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin rasch gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 827—29. [10/3.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 335—40. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

Harry Shipley Fry, *Einige Anwendungen des elektronischen Begriffes der positiven und negativen Wertigkeit. V. Absorptionsspektren und dynamische Formeln von Chlor-, Brom- und Jodbenzol*. Unter Benutzung des elektronischen Begriffes der positiven u. negativen Wertigkeit (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 80. 29; C. 1912. II. 575. 787 u. frühere Arbeiten) wird der Einfluß des Ersatzes eines Wasserstoffatoms im Benzolmolekül durch Chlor, Brom oder Jod auf die Absorptionsspektren der Verbb. in Lsgg. in A. und in dünnen Schichten besprochen. Es werden die Daten PURVIS (Trans. Chem. Soc. 99. 811; C. 1911. II. 1855) mit denen von BALY (Trans. Chem. Soc. 99. 856; C. 1911. II. 133) über die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol, wenn es in A. gel. ist, verglichen. Die Unterschiede in den Werten der Schwingungsfrequenzen (nach PURVIS) der Absorptionsbanden von Chlor- und von Brombenzol werden unter verschiedenen physikalischen Bedingungen verglichen und gedeutet: 1. wenn die Substanzen in A. gel. sind, 2. wenn sie in Gestalt sehr dünner Schichten vorliegen. Die nicht-selektive Absorption des Jodbenzols wird neu erklärt. Einzelheiten müssen im Original aufgesucht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 665—87. 1/4. 1913. [14/12. 1912.] Univ. of Cincinnati U.S.A. Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Cobenzl, *Darstellung von *m*-Nitranilin*. Es wird darauf hingewiesen, daß das Verf. von J. FLÜRSCHHEIM (franz. Pat. 443015) zur Darst. von *m*-Nitraminen aus *m*-Dinitro-KW-stoffen der Benzolreihe ohne organisches Lösungsmittel, d. h. in

wss. Lsg. mittels Polysulfiden der Alkalien bereits seit 25 Jahren bekannt und in der Technik in Anwendung ist. Dieses Verf. wird näher beschrieben. Gelbfärbtes, Trinitroverb. u. Phenole enthaltendes Dinitrobenzol wird durch Kochen mit verd. Sodalg. gereinigt. Sowohl m-Dinitrobenzol, als auch m-Nitranilin wirken auf den menschlichen Organismus wie starke Gifte. (Chem.-Ztg. 37. 299. 11/3.)

BLOCH.

E. Wedekind und F. Paschke, *Zur Kinetik der Ammoniumsalze. Herrn Hans von Halban zur Antwort.* Vf. weisen eine Kritik, welche VON HALBAN (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 719; C. 1911. II. 1918) an ihren Unterss. geübt hat, als unberechtigt zurück u. protestieren dagegen, daß VON HALBAN unter Eingriff in ihr Arbeitsgebiet den von ihnen beobachteten Einfluß gleichioniger Salze auf die Zerfallsgeschwindigkeit aufklären zu müssen glaubt. Ferner veröffentlichen sie einige Ergebnisse einer in Fortsetzung ihrer Verss. von DAUGE unternommenen Unters. Auch DAUGE ist zu dem Resultat gekommen, daß der Vorgang, der sich bei Zugabe von inaktiven, nicht spaltbaren Salzen zur chloroformischen Lsg. des aktiven Jodids abspielt, nicht in einer Zurückdrängung des Dissoziationsgrades der Doppelmolekel des Haloidsalzes besteht, sondern in einer regelrechten doppelten Umsetzung in einem nichtdissoziierenden Lösungsmittel. Von Interesse ist, daß, wenn man zu 1 Mol. aktivem Jodid, bzw. 0, $\frac{1}{6}$, 1, 2, 3 Mol. inaktives Nitrat setzt, die Geschwindigkeitskonstante bei 35° wie folgt sinkt: 0,01, 0,007, 0,003, 0,002, 0,0009. An aktivem Rest verbleiben entsprechend 0, 15, 50, 67, 75%. Zusatz von aktivem Nitrat vermindert ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit als solche. Inaktives u. aktives Perchlorat verhält sich den Nitraten ähnlich. Auch Salze mit ungleichnamigem und nicht asymm. Kation — und zwar sowohl Nitrate, als auch Jodide — wirken verzögernd auf die Zerfallsgeschwindigkeit der aktiven Ammoniumsalze; gewisse SS. dagegen, sowie ein Nichtelektrolyt, wie Äthylnitrat, haben einen beschleunigenden Einfluß. Schließlich stellen Vf. noch auf Grund einer Arbeit PASCHKES für *Benzyl-dimethylphenylammoniumbromid* in Chlf. bei 18, 38 und 48° fest, daß der Temperaturkoeffizient der Bildungsgeschwindigkeit relativ klein und derjenige der Zerfallsgeschwindigkeit groß ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 314 bis 324. 14/2. 1913. [3/11. 1912.] Straßburg. Anorgan. Abteil. des Chem. Univ.-Inst.)

LEIMBACH.

Hans von Halban, *Zur Kinetik der Ammoniumsalze. Erwiderung an die Herren Wedekind und Paschke.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. stellt fest, daß er es war, der die richtige Erklärung für den Einfluß inaktiver, stabiler Salze auf die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme aktiver zerfallender Salze gegeben habe, und weist neuerdings WEDEKIND und PASCHKE Irrtümer bei der Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit der Ammoniumsalze nach. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 510—12. 4/3. [2/2.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)

LEIMBACH.

F. Arndt, *Über aromatische Isothioharnstoffe und Orthothiokohlen säureester.* Zweite Mitteilung. (Erste Mitteilung vgl. LIEBIGS Ann. 384. 325; C. 1911. II. 1723.) Monosubstituierte Isothioharnstoffe, z. B. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{:NH})(\text{NH}_2)$, lassen sich in ein Nitrosierungsprod. überführen, welches beim Behandeln mit NH_3 in methylalkoh. Lsg. in Orthothiokohlen säureester, $\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$, übergeht. Diese Rk. konnte nunnmehr aufgeklärt werden. Man erhält den Orthothiokohlen säureester auch, wenn man das Nitrosierungsprod. nicht mit NH_3 , sondern mit p-Tolylmercaptan in alkoh. Lsg. behandelt. Danach spielt also bei der früheren Darstellungsweise das Ammoniak nur die Rolle, daß es zunächst aus einem Teile des Isothioharnstoffderivates das Mercaptan herauspaltet; dieses Mercaptan würde dann mit unveränderter Nitrosoverb. reagieren. Hierbei ist aber keine Abspaltung von NH_3 zu bemerken,

Nitrat-Sulfat, $3C_7H_5N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$; Nadeln; F. 206° unter Aufschäumen; leichter l. als die Tolyverb.; ll. in HCl. — *p*-Chlorphenylisothioharnstoff, $ClC_6H_4 \cdot S \cdot C(NH)(NH_2)$; aus *p*-Chlorthiophenol und Cyanamid wie die Tolyverb.; kaum l. in h. Bzl. — Nitrat-Sulfat, $3C_7H_7N_2ClS + H_2SO_4 + HNO_3$; F. 222° unter Aufschäumen.

II. Nitrosoderivate der aromatischen Isothioharnstoffe. *Tolyisothioharnstoffsalz des Dinitrosotolyisothioharnstoffs* (vgl. I.); zur Darst. ist reines schwefelsäurefreies Nitrit zu verwenden. Die Einw. von Eg. ist wohl so zu erklären, daß zuerst die Dinitrososäure frei gemacht u. unter B. von Tolyrhodanid, N und HNO_2 zers. wird; letztere nitrosiert teilweise den Isothioharnstoff zur Mononitrosoverb., welche unter der Einw. des Eg. zerfällt in Tolyrhodanid, N u. H_2O . — *K-Salz der Dinitrosoverb.* (I.), $K \cdot C_8H_7O_2N_2S$; aus dem rohen Isothioharnstoffsalz der Dinitrosoverb. und einer methylalkoh. Lsg. von Kaliumacetat beim Sieden; Nadeln (aus h. A.) mit 1 Mol. H_2O ; verpufft beim Erwärmen lebhaft; nicht ll. in k. W.; zers. sich beim Kochen mit W. — Ca-Salz; krystallinischer, wasserhaltiger Nd. — Ba-Salz; wl. — Ferrisalz; dunkelbrauner Nd. oder goldgelbe Nadelchen. — Benzamidinsalz, $C_{15}H_{10}O_2N_6S$; mit Benzamidinchlorhydrat dargestellt; Blättchen (aus A.). — *Mononitrosotolyisothioharnstoff*, $C_8H_9ON_2S$ (II.); aus dem K-Salz der Dinitrosoverb. und verd. Essigsäure; goldgelbe Blättchen (aus Aceton + Ä.); verpufft bei 115–120°; ll. in k. Alkali; unl. in W.; zwl. in h. A.; die Lsg. in A. ist in der Wärme orange, in der Kälte gelb, die Lsg. in Aceton in der Wärme rosarot; geht mit konz. HCl in das Isothioharnstoffhydrochlorid über, mit Eg. in Tolyrhodanid. — *Phenylisothioharnstoffsalz der Dinitrosoverb.* (III.), $[C_7H_7ON_2S]_2$; aus Phenylisothioharnstoff in HCl durch Nitrosierung; Prismen (aus Methylalkohol). — *p*-Chlorphenylisothioharnstoffsalz der Dinitrosoverbindung des Chlorphenylkörpers, $[C_7H_6ON_2ClS]_2$; Prismen (aus Methylalkohol).

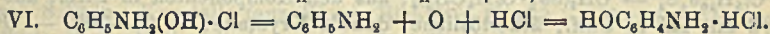
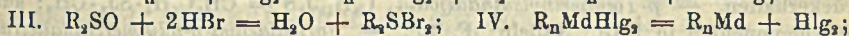
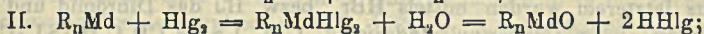
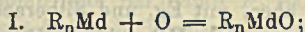
III. Aromatische Orthothiokohlensäureester. Über die Darst. des *Orthothiokohlensäure-p*-tolylesters, $C[SC_7H_7]_4$, vgl. den theoretischen Teil. — *Orthothiokohlensäurephenylester*, $C_{25}H_{20}S_4 = C[SC_6H_5]_4$; entsteht durch Kochen des Phenylisothioharnstoffsals der Dinitrosoverb. III. mit methylalkoh. NH_3 oder durch Erwärmen dieses Salzes oder des K-Salzes mit Thiophenol in alkoh. Lsg.; Blättchen (aus Eg.); F. 159°. — *Orthothiokohlensäure-p-chlorphenylester*, $C_{25}H_{16}Cl_4S_4 = C[SC_6H_4Cl]_4$; Blättchen (aus Toluol); F. 212–213°; fast unl. in sd. A.; swl. in h. Eg.; wl. in Chlf. — *Orthothioameisensäure-p-chlorphenylester*, $C_{19}H_{13}Cl_3S_3 = HC(SC_6H_4Cl)_3$; aus *p*-Chlorthiophenol in NaOH u. Chlf. nach 2 Stdn. unter Rückfluß; Blättchen; F. 111–112°; wl. in A. — *Orthothiokohlensäurephenyltri-p-chlorphenylester*, $C_{25}H_{17}Cl_3S_4 = C(SC_6H_5)(SC_6H_4Cl)_3$; aus dem K-Salz des Dinitrosopphenylisothioharnstoffs mit *p*-Chlorthiophenol und Methylalkohol. Blättchen (aus Chlf. + Methylalkohol); erweicht bei 180°; schm. bei etwa 191°; wandelt sich beim Umkrystallisieren in Eg., weniger in Toluol oder Xylol, in den Tetrachlorphenylester um. — *Orthotrithiokohlensäuretolyltri-p-chlorphenylester*, $C_{28}H_{19}Cl_3S_4 = C(SC_6H_4CH_3)(SC_6H_4Cl)_3$; aus dem K-Salz der Dinitrosoverb. (I.) und *p*-Chlorthiophenol; Krystalle; F. 193°; wandelt sich weniger weitgehend in den Tetrachlorphenylester um als die vorhergehende Verb.; geht bei der Reduktion mit Eg. und Zinkstaub über in *Orthothioameisensäuretolyl-di-p-chlorphenylester*, $C_{20}H_{13}Cl_2S_3 = HC(SC_6H_4CH_3)(SC_6H_4Cl)_2$; Blätter (aus wenig Eg.); F. 96–97°. (LIEBIGS Ann. 396. 1–22. 21/2. 1913. [10/12. 1912.] Chem. Inst. Univ. Breslau.) BLOCH.

Emil Fromm, *Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Stellung unter den organischen Metalloïdbasen*. Bezeichnet man mit Md ein Metalloïd, mit n die Zahl der Wasserstoffatome, welche es zu binden vermag, mit R einen organischen Rest, so ist die allgemeine Formel der Metalloïdbasen (Ammonium-, Phos-

phonium-, Arsonium-, Stibonium-, Oxonium-, Sulfonium-, Selenonium-, Telluronium- und Jodoniumbasen) $R_{n+1}MdOH$. Als Anhydride der Basen $R_{n+1}MdOH$ kann man die Verbb. MdR_n auffassen, zu welchen von basischen Stoffen die Amine, die Phosphine und die Äther gehören. Alle Basen der Reihen $R_{n+1}MdOH$ und R_nMd sind einsäurig, vorausgesetzt, daß sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten. Eine zweite Reihe von Metalloidbasen läßt sich unter der allgemeinen Formel $R_nMd(OH)_2$ zusammenfassen; die Anhydride dieser Basen sind die Verbb. R_nMdO . Der Vf. versucht, die Verbb. dieser Reihe unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Die Basen der Reihe $R_nMd(OH)_2$ sind zweisäurig, sofern sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten. Zu den Basenanhydriden R_nMdO gehören die Aminoxyde, Phosphinoxyde, Arsinoxyde, Stibinoxyde, Sulfoxyde, Selenoxyde, Telluroxyde, gewisse Sauerstoffverbb., von welchen bisher nur die Halogenivate R_nOBr , bekannt sind, und die Jodosoverbb. Entsprechende Hydrate $R_nMd(OH)_2$ sind unter den Abkömmlingen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons und Tellurs bekannt geworden.

Der Vf. bespricht die *Eigenschaften der Basenanhydride R_nMdO* im Anschluß an frühere und neuere Beobachtungen an *Sulfoxyden*. Bezüglich der angeführten Beispiele muß auf das Original verwiesen werden. Hier seien nur die gezogenen Schlüsse mitgeteilt. — Darstellungsmethoden. Wie die Sulfoxyde aus Sulfiden durch Oxydation mit HNO_3 , H_2O_2 oder CrO_3 entstehen, lassen sich alle übrigen Verbb. R_nMd mit Ausnahme der Abkömmlinge des Sauerstoffs und des Jods entsprechend oxydieren (I). Sulfoxyde werden aus Sulfidchloriden, -dibromiden und -dijodiden durch Rk. mit $W.$, Alkalien oder Silberacetat (vgl. den experimentellen Teil) gebildet. Auch alle anderen Verbb. R_nMd liefern wie die Sulfide Dihalogenide, von denen sich die Mehrzahl hydrolytisch in die entsprechenden Anhydride R_nMdO hat überführen lassen (vgl. II.). — Salzbildung. a) Basische Salze. Sulfoxyde reagieren mit einem Äquivalent oder zwei Äquivalenten S. [z. B. HNO_3 ; $(CH_3)_2S(OH) \cdot NO_2$; HCl , $R_2S(OH) \cdot Cl$; entsteht auch aus dem Dichlorid durch partielle Hydrolyse, vgl. experimentellen Teil]. Auch die anderen Basen bilden Salze mit einem Äquivalent S. b) Neutrale Salze. Während die Sulfoxyde sich mit HCl nur unter Addition eines Äquivalentes vereinigen, setzen sie sich mit HBr und HJ unter Abspaltung von H_2O und Aufnahme zweier Äquivalente S. um (vgl. III.). Die Sulfiddibromide und -dijodide, welche so entstehen, sind identisch mit jenen, welche man durch die Einw. der Halogene auf die Sulfide erhält. Auch viele andere Glieder der Reihe R_nMdO bilden mit zwei Äquivalenten von $SS.$ direkt Salze. Die Salze der Sulfoxyde, sowohl die mit einem Äquivalent S., als auch die mit zwei Äquivalenten, zerfallen hydrolytisch in Sulfoxyde und Säure, die Chloride am leichtesten, die Jodide am schwersten. — Dissoziationsreaktionen. a) Dissoziation der neutralen Salze. Die Dissoziation verläuft bei den Dihalogeniden nach IV. Das bei dieser Zers. abgespaltene Halogen ist meist sehr aktiv und wirkt substituierend auf den organischen Rest, bei Sulfoxyden wie bei anderen Basenanhydriden. So darf man annehmen, daß bei der *Einw. von Brom und Jod auf Dimethylanilin* (vgl. WEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 715; 10. 765) in erster Phase sich das Dihalogenid $C_6H_5NJ_2(CH_3)_2$ bildet und daß diese Verb. alsbald dissoziiert zum Endprod. $JC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot HJ$. — Ist die Geschwindigkeit der Dissoziation eines Sulfiddihalogenids größer als die seiner Hydrolyse, so kann beim Versuch seiner Hydrolyse statt des zu erwartenden Sulfoxyds das entsprechende Sulfid entstehen. [Auch das Stibindibromid $(C_2H_5OC_2H_5)_2SbBr_2$ verhält sich so.] — b) Dissoziation der Verbindungen R_nMdO und $R_nMd(OH) \cdot Cl$. Die Dissoziation erfolgt nach V. Der hierbei abgespaltene Sauerstoff ist sehr aktiv und wirkt stark oxydierend. So läßt sich die *Bildung von Benzaldehyd als Produkt der Zersetzung von Benzylsulfoxyd in der*

Hitze (vgl. FROMM, ACHERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 544; C. 1903. I. 706) damit erklären, daß das Sulfoxyd sich spaltet in Sulfid und O und letzterer einen Benzylrest zum Aldehyd oxydiert. Zur Bildung von Benzaldehyd durch Zersetzung von Benzylsulfoxyd mit gasförmiger HCl nach SMYTHE (Journ. Chem. Soc. London 95. 349; C. 1909. I. 1650) wird bemerkt, daß das erste Einwirkungsprod. von HCl auf Benzylsulfoxyd das Oxychlorid $(C_7H_7)_2S(OH)\cdot Cl$ ist, aus welchem der Benzaldehyd entstanden sein muß, wohl infolge einer Dissoziation des Oxychlorids zum Sulfid + O + HCl, worauf der nascierende Sauerstoff einen Benzylrest zum Aldehyd oxydiert. — Die Muttersubstanzen der Basenanhydride R_nMdO . Als Muttersubstanzen, Verbb., in denen R Wasserstoff ist, ist für die Jodosoverbb. das basische Tautomere der unterjodigen S., $H\cdot J : O$ (vgl. SKRABAL, BUCHTA, Chem.-Ztg. 33. 1184, 1193; C. 1910. I. 232), als die der Aminoxyde das Ammoniakoxyd, $H_3N : O$, die bisweilen als solche in Rk. tretende tautomere Form des Hydroxylamins, anzusehen. Schon beim HCl-Additionsprod. $H_3N(OH)\cdot Cl$ verschwindet der Unterschied der beiden tautomeren Formen. Die Umwandlung des Phenylhydroxylamins in saurer Lsg. zu p-Aminophenol kann im Sinne der Dissoziation nach VI. ausgelegt werden. Die B. von p-Chloranilin bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zn und HCl erklärt sich unter der Annahme der Zwischenbildung von Phenylhydroxylamin in dessen tautomeren Form als Aminoxyd, $C_6H_5NH_2 : O$, welche mit HCl das Salz $C_6H_5NH_2(Cl)_2$ bildet; dieses liefert bei der Dissoziation aktives Cl u. dadurch p-Chloranilin. — Basische Eigenschaften der Disulfoxyde. Auch Disulfoxyde haben basische Eigenschaften wie die einfachen Sulfoxyde: sie bilden Tetrahalogenide, z. B. $C_7H_7\cdot S\cdot Hlg_2\cdot SHlg_2\cdot C_7H_7$, welche sich hydrolytisch zu Disulfoxyden spalten lassen. Auch der Entstehung von Arylschwefelchloriden, $Ar\cdot S\cdot Cl$, bei der Chlorierung der Disulfide geht vielleicht die B. von Tetrahalogeniden voraus.



Experimenteller Teil. Nach Arbeiten von Fritz Schäfer, Aquila Forster und Boris v. Scherschewitzki. I. Sulfide und Sulfoxyde, welche keine Halogenide liefern. Da FRIES u. VOGT (LIEBIGS Ann. 381. 337; C. 1911. II. 469) zeigten, daß Diphenylsulfid sowohl Chlor wie Brom am Schwefel addiert, ist die Ansicht von FROMM u. RAIZISS (LIEBIGS Ann. 374. 90; C. 1910. II. 879) hinfällig, daß Sulfide, deren Schwefel bitertiär gebunden ist, Brom nicht mehr addieren. Außer p-Tolylsulfid addieren Br nicht: o- u. p-Nitrothiophenolbenzyläther, $NO_2C_6H_4\cdot S\cdot CH_2C_6H_5$, o,p-Dinitrophenylbenzylsulfid, $(NO_2)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2C_6H_5$, Dinitrothioanisol, $(NO_2)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$, u. o-Dinitrodiphenylidithioäthan, $NO_2C_6H_4\cdot S\cdot CH_2CH_2\cdot S\cdot C_6H_4NO_2$. — p-Nitrothiophenolbenzyläther wird durch Br in p-Dinitrodiphenyldisulfid gespalten, Dinitrophenylbenzylsulfid wird in Chlf.-Lsg. von Br übergeführt in Bromdinitrophenylbenzylsulfid, $C_{18}H_{15}O_4N_2BrS$, gelbe Nadeln (aus Chlf.) vom F. 104°. Die Bromadditionsprodd. lassen sich auch nicht auf dem Umweg über die entsprechenden Sulfoxyde erhalten. Reduziert man o-Dinitrodiphenyldithioäthan zum Diamin und acetyliert letzteres, so kann man nun Brom in Chlf. addieren; o-Diacetaminodiphenyldithioäthantetrabromid, $C_{18}H_{20}O_2N_2Br_4S_2 = CH_3CO\cdot NHC_6H_4\cdot SBr_2\cdot CH_2CH_2\cdot SBr_2\cdot C_6H_4NH\cdot COCH_3$; körnige, orangefarbige, unbeständige Krystalle; F. 60–61°; liefert, mit W. behandelt o-Diacetaminodiphenyldisulfoxyäthan, $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2 = CH_3CO\cdot NHC_6H_4\cdot SO\cdot CH_2CH_2\cdot SO\cdot C_6H_4NH\cdot COCH_3$; entsteht auch aus Diacetaminodiphenyl-

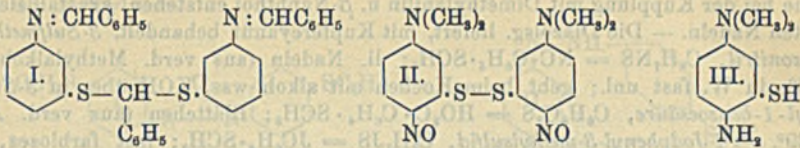
dithioäthan und H_2O_2 ; Nadelchen (aus Eg.); F. 214°: geht in Chlf. mit HBr-Gas über in das vorstehende Tetrabromid.

II. Chloride, Bromide und Jodide von Sulfiden. *Benzylsulfiddichlorid*, $C_6H_5CH_2 \cdot SCl_2 \cdot CH_2C_6H_5$; aus Benzylsulfid in eiskaltem PAe. und Cl; weiße, unbeständige Fällung; geht mit W. über in Benzylsulfoxyd. — *Benzylsulfidibromid*, $C_{14}H_{14}Br_2S$; entsteht besser in PAe. als in Chlf.; F. 55°. — *Benzylsulfiddijodid*, $C_{14}H_{14}J_2S$; aus h. Lsgg. von Benzylsulfid und Jod in Eg.; violettrote, beständige Krystalle; weinrote Tafeln (aus PAe.); F. 64—65°; geht in Eg. mit verd. wss. Lsg. von Silberacetat über in Benzylsulfoxyd. — *Benzylsulfoxychlorid*, $C_{14}H_{14}OClS = (C_6H_5CH_2)_2S(OH)Cl$; beim Einleiten von HCl-Gas in eine Benzollsg. von Benzylsulfoxyd; Krystalle; F. 90°; verwandelt sich an der Luft oder mit W. in Benzylsulfoxyd. — *Dibenzylidithioäthantetrabromid*, $C_{16}H_{16}Br_4S_2 = C_6H_5CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2C_6H_5$; orangeroter Nd.; F. 84°; geht an der Luft über in *Dibenzylidisulfoxyäthan*, $C_{16}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2C_6H_5$ (F. 198°), welches sich mit HBr in Chlf. wieder in das Tetrabromid zurückverwandelt. — *Dibenzylidithioäthantetraiodid*, $C_{16}H_{16}I_4S_2$; aus den Komponenten in h. Eg.; weinrote Nadeln (aus A. oder Eg.); F. 94°; ll. in Ä., Bzl. und Aceton. — *Dibenzylidithioäthantetrachlorid*, $C_{16}H_{16}Cl_4S_2$; unbeständige Krystallmasse; zerfällt mit W. in Dibenzylidisulfoxyäthan. — *Dibenzylidithioäthandioxydichlorid*, $C_{16}H_{20}O_2Cl_2S_2 = C_6H_5CH_2 \cdot S(Cl)(OH) \cdot CH_2C_6H_5$; aus Dibenzylidisulfoxyäthan, suspendiert in PAe., mit HCl-Gas bei 0°; weiß. — *p-Tolylbenzylsulfid*, $C_{14}H_{14}S = CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$; aus p-Tolylmercaptan und Benzylchlorid; Blättchen; F. 44°; geht in Eg. mit H_2O_2 oder mit HNO_3 über in *p-Tolylbenzylsulfoxyd*, $C_{14}H_{14}OS$; Nadeln (aus verd. A.); F. 136—137°. — *p-Tolylbenzylsulfiddichlorid*, $C_{14}H_{14}Cl_2S = CH_3C_6H_4 \cdot SCl_2 \cdot CH_2C_6H_5$; unbeständig. — *p-Tolylbenzylsulfidibromid*, $C_{14}H_{14}Br_2S$; rot. — *p-Tolylbenzylsulfiddijodid*, $C_{14}H_{14}J_2S$; dunkelblaue Tafeln; F. 72°; geht beim Stehen im Exsiccator in p-Tolylbenzylsulfid und Jod über, mit Eg. und Silberacetatlg. in *p-Tolylbenzylsulfoxyd*. Aus letzterem wurden mittels HBr, bezw. HJ das Dibromid und Dijodid zurückerhalten. — *p-Tolylmethylsulfiddijodid*, $C_8H_{10}J_2S = CH_3C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_3$; aus den Komponenten in PAe.; Nadeln; F. 40°. — *Formaldehyd-p-tolylmercaptaltetraiodid*, $C_{15}H_{16}J_4S_2 = CH_2(SJ_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2$; aus den Komponenten in PAe.; aus dem Sulfoxyd mit HJ in Chlf.; ätherlösliche, dunkle Krystalle; F. 68—70°. — *Formaldehydbenzylmercaptaltetraiodid*, $C_{15}H_{16}J_4S_2 = CH_2(SJ_2 \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus den Komponenten in PAe.; aus Dibenzylsulfoxyäthan in CCl_4 und HJ; dunkelgrüne Krystalle (aus Eg.); zers. sich zwischen 110 u. 140°; liefert in b. Eg. mit Silberacetat Formaldehydbenzylmercaptal. — *Acetaldehydbenzylmercaptaltetraiodid*, $C_{16}H_{18}J_4S_2 = CH_3CH(SJ_2 \cdot CH_2C_6H_5)_2$; entsteht in PAe.; tiefgrüne Krystalle (aus Eg.).

III. Halogenide des Benzyldisulfids u. Benzylidisulfoxyds. *Benzylidisulfidtetraiodid*, $C_{14}H_{14}I_4S_2 = C_6H_5CH_2 \cdot SJ_2 \cdot SJ_2 \cdot CH_2C_6H_5$; aus Benzyldisulfid in Eg. und Jod in Eg. nach 4 Stdn.; dunkelgrüne Krystalle (aus Eg.); zers. sich zwischen 113 u. 120°; unl. in Ä.; geht in Eg. mit Silberacetat über in *Benzylidisulfoxyd*, welches sich in der Lsg. in CCl_4 mit HJ wieder in das Tetraiodid umwandelt. — *Benzylidisulfidtetrabromid*, $C_{14}H_{14}Br_4S_2$; F. 2° unter Zers. — *Benzylidisulfidtetrachlorid*, $C_{14}H_{14}Cl_4S_2$; man sättigt eine PAe.-Lsg. von Benzyldisulfid mit CO_2 , dann mit HCl Gas; unbeständige Krystalle. (LIEBIGS Ann. 396. 75—103. 21/2. 1913. [10/12. 1912.] Naturwiss.-mathem. Abt. chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) BLOCH.

Th. Zincke und Joh. Müller, *Über 1,3-Aminophenylmercaptan*. (Vgl. auch die Dissertation von J. MÜLLER, Marburg 1912.) *Na-Salz der 1-Acetaminophenyl-3-sulfosäure*; Darst. aus Metanilsäure, gel. in 33%ig. NaOH, u. Essigsäureanhydrid unter Erwärmen; geht mit PCl_5 über in *1-Acetaminophenyl-3-sulfochlorid*, $C_8H_8O_3NClS$

= $C_7H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl$; Nadelchen (aus Bzl.-Bzn.); F. 88°; ll. in A., Ä. u. Eg.
Das Amid der Sulfosäure hat F. 217°, das Anilid F. 179°.



1-Aminophenyl-3-mercaptan und Derivate. (Vgl. LEUCKART, Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 197; C. 90. I. 758.) *1-Aminophenyl-3-mercaptan*, $C_6H_7NS = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH$; aus dem salzsauren Diaminodisulfid (vgl. unten) beim Kochen mit A., NaOH und Natriumsulfid; schwach gelbliches Öl; Kp.₁₆ 180–190°; ll. in Ä., A. und Eg., fast unl. in Bzn.; oxydiert sich im unreinen Zustand rasch; geht mit $FeCl_3$ in das Disulfid über. — HCl-Salz; Blättchen (aus A. und HCl). — Sulfat; wl. — Diacetylverbindung, $C_{10}H_{11}O_2NS$; ll. Kryställchen (aus Bzl.-Bzn.); F. 97°. — *1-Aminophenyl-3-mercaptan* und Benzaldehyd verbinden sich in alkoh. Lsg. zur Verb. $C_{13}H_{15}N_2S_2$ (I.); hellgelbe Krystalle (aus A.); F. 59°; ll. in Bzl. und Chlf.; spaltet beim Erwärmen mit Alkali oder SS. Benzaldehyd ab. — *1-Aminophenyl-3-methylsulfid*, $C_7H_9NS = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$; aus der Acetylverb. mit A. und konz. HCl; man neutralisiert mit NH_3 ; schwach gelblich gefärbtes Öl; Kp.₁₆ 163–165°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Bzn. — $C_7H_9NS \cdot HCl$; Krystallpulver; ll. in W. — Sulfat; wl. in W. — Acetylverb., $C_9H_{11}ONS$; aus dem 1,1'-Diacetaminodiphenyl-3,3'-disulfid (vgl. unten) beim Erhitzen mit A., NaOH und Natriumsulfid; Nadeln (aus W.); F. 75°; ll. in A., Ä., Bzl.; geht mit Br in Chlf. in Perbromid über, welches sich leicht in ein Dibromsubstitutionsprod. verwandelt; mit Chlor in Chlf. bildet sich die Verb. $C_9H_6OCl_2NS$; Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 160°; ll. in Eg.; wl. in Chlf.; spaltet sich beim Erhitzen mit Anilin in Triphenylguanidin u. in ein Dichlorderivat des 1,3-Acetaminophenylmercaptans vom F. 152°. — *3-Sulfmethylphenyl-1-trimethylammoniumjodid*, $C_{10}H_{16}NSJ = (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$; aus der Acetylverbindung des 1-Aminophenyl-3-methylsulfids mit Jodmethyl u. Methylalkohol auf dem Wasserbad nach 8 Stdn.; Krystalle (aus W. + Bisulfid); F. 183–185° unter Abgabe von Jodmethyl; ll. in Methylalkohol; gibt mit 1 Tl. Jod in h. Methylalkohol ein *Di-jodadditionsprod.*, $C_{10}H_{16}NJ_2S$ (violette Kryställchen, wl. in A.), mit 2 Tln. Jod ein *Tetra-jodadditionsprod.*, $C_{10}H_{16}NJ_4S$; dunkelviolette Blättchen. — Die freie *Ammoniumbase* bildet gelblichweiße, hygroskopische Krystalle, die stark alkal. u. leicht zersetzlich sind. — *3-Sulfmethylphenyl-1-trimethylammoniumchlorid*, $C_{10}H_{16}NCl_3$; aus dem Jodid mit Chlorsilber; hygroskopische Nadeln (aus h. Chlf. + Bzn.); ll. in Methylalkohol. — Platindoppelsalz; hellgelb. — Dichromat; orangegelb. — *1-Dimethylaminophenyl-3-methylsulfid*, $C_8H_{13}NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$; man erhitzt das Ammoniumjodid im Vakuum über den F.; schwach gelbliches, zll. Öl; Kp.₁₆ 165 bis 167°. — *1-Aminophenyl-3-methylsulfoxyd*, $C_7H_9ONS = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$; aus der Acetylverb. mit A. und KOH bei 100°; rhombische Blättchen (aus Chlf.-Bzn. 1:1); F. 115°; ll. in A. und Eg., wl. in W. — HCl-Salz; Nadeln. — Acetylverb., $C_9H_{11}O_2NS$; aus Acetaminophenylmethylsulfid in Eg. und Perhydrol; büschelförmig angeordnete Nadeln (aus Bzl.); F. 112°; ll. in W., A. und Chlf.; liefert mit Br ein Perbromid, welches bald in ein Monobromsubstitutionsprod. übergeht. — *1-Aminophenyl-3-methylsulfon*, $C_7H_9O_2NS = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$; aus der Acetylverb. mit A. und konz. HCl auf dem Wasserbad; man zers. das HCl-Salz mit Na-Acetat; Kryställchen (aus h. W.); F. 72°; ll. in Bzl. und Chlf., fast unl. in Bzn. — Acetylverb., $C_9H_{11}O_3NS$; aus Acetaminophenylmethylsulfid in Eg. mit Perhydrol, Nadelchen (aus Chlf.-Bzn.); F. 137°; ll. in h. W. und A., wl. in Bzl.

Diazoniumchlorid und Umwandlungsprodd. Das *Diazoniumchlorid*,

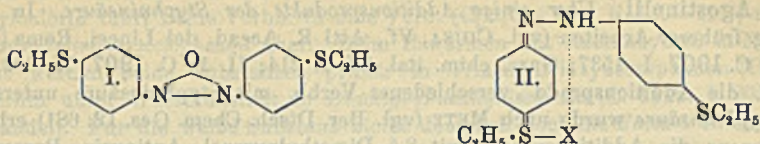
$\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$, läßt sich aus salzsaurem Aminophenylmethylsulfid mit A., alkoh. HCl u. Amylnitrit herstellen; ziemlich beständige, gelbe Blättchen; die Farbstoffe, welche bei der Kupplung mit Dimethylanilin u. β -Naphthol entstehen, krystallisieren in roten Nadeln. — Die Diazolsg. liefert, mit Kupfercyanür behandelt, *3-Sulfmethyl-1-benzonitril*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS} = \text{NC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3$; ll. Nadeln (aus verd. Methylalkohol); F. 40° ; in W. fast unl.; geht beim Kochen mit alkoh.-wass. KOH über in *3-Sulfmethyl-1-benzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3$; Blättchen (aus verd. A.); F. 129° . — *1-Jodphenyl-3-methylsulfid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{JS} = \text{JC}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3$; fast farbloses, ll. Öl von schwachem, eigenartigem Geruch; Kp.₁₆ 157° ; mit Wasserdampf flüchtig.

1,1'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfid und Derivate. *1,1'-Diacetaminodiphenyl-3,3'-disulfid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$; aus 1-Acetaminophenyl-3-sulfochlorid mit A. und Zinkstaub bei $30-35^\circ$; man oxydiert mit FeCl_3 ; Nadeln (aus verd. A.); F. 210° ; ll. in Ä., wl. in Bzl.; geht beim Erhitzen mit HCl über in *1,1'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$; büschelförmig angeordnete Nadeln (aus A. + W.); F. 52° ; ll. in Ä. — $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\cdot 2\text{HCl}$; Krystalle (aus verd. A.); ll. in W. und A. — Nitrat und Sulfat sind wl. — *3,3'-Diphenyldisulfid-1,1'-bistrimethylammoniumjodid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$; aus 1,1'-Diacetaminodiphenyl-3,3'-disulfid mit CH_3J und Methylalkohol auf dem Wasserbad; schwach gelbliche, kompakte Krystalle (aus h. W. + Bisulfid); F. $185-186^\circ$ unter Abspaltung von CH_3J ; ll. in h. A.; geht beim Erhitzen unter vermindertem Druck über in *1,1'-Bisdimethylaminodiphenyl-3,3'-disulfid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$; Öl; Kp.₁₆ $162-166^\circ$; ll. in A., Ä. und Bzl.; wird, gel. in Ameisensäure, mit HCl und Amylnitrit übergeführt in *1,1'-Bisdimethylamino-4,4'-dinitrosodiphenyl-3,3'-disulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (II.); tiefgrüne Nadelchen (aus A.); schmutziggelbe Nadelchen (aus A. + W.); F. 130° ; ll. in A. mit grüner Farbe; geht beim Behandeln mit Schwefelammonium über in *1-Dimethylamino-4-aminophenyl-3-mercaptan* (III.); rotes, in Alkali ll. Öl. — HCl-Salz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$; Nadeln; F. 235° unter Zers.; ll. in W. — Ob dieses Mercaptan identisch ist mit dem bei der Reduktion von Methylenrot (vgl. BERNTHSEN, LIEBIGS Ann. 251. 23; C. 89. I. 841) gebildeten, muß vorläufig dahingestellt bleiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 775-86. 8/3. [22/2.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

K. Brand und A. Wirsing, *Über Thiophenole. III. Über p,p'-Azophenylmethyl- und p,p'-Azophenyläthylsulfid.* (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1757; C. 1912. II. 500.) Das p,p'-Azoxyphenyläthylsulfid (I.) ähnelt in seinen Eigenschaften dem p,p'-Azoxyphenylmethylsulfid. Beim Schmelzen bleibt auch hier die Erscheinung der fl. Krystalle — die sich beim p,p'-Azoxyphenetol beobachten läßt — aus. Während p,p'-Azoxyphenylmethylsulfid beim Behandeln mit Dimethylsulfat glatt in die entsprechende Sulfoniumverb. übergeht, ist es bisher nicht gelungen, Dimethylsulfat an p,p'-Azoxyphenyläthylsulfid anzulagern. — Das p,p'-Hydrazophenyläthylsulfid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$, wird wie die Methylverb. von konz. HCl nicht in ein Diphenylaminderivat umgelagert, sondern unter gleichzeitiger B. von Oxydationsprod. in p-Aminophenyläthylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, verwandelt. Dieses ist weniger basisch als die entsprechende Methylverb. Vers., durch Anlagerung von Dimethylsulfat u. Umsetzung des Additionsprod. mit Alkalihalogeniden zu Verb. $\text{X}\cdot(\text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{X}$ zu gelangen, welche zwei asymmetrische Schwefelatome mit gleichen Atomen, bezw. Atomgruppen tragen, waren ohne Erfolg, denn bei der Einw. von Dimethylsulfat auf p,p'-Azophenyläthylsulfid werden die beiden Äthylgruppen durch Methylgruppen ersetzt. Auch die Anlagerung von Diäthylsulfat an p,p'-Azophenyläthylsulfid führte bisher nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit Mineralsäuren und starken organischen Säuren bildet

p,p'-Azophenyläthylsulfid wie die Methylverb. blau gefärbte Salze von der Konstitution (II). Diese Salze scheinen aber noch weniger beständig zu sein als die Salze der Methylverb.



Experimenteller Teil. *p*-Nitrophenylmercaptannatrium, $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} + 2\text{H}_2\text{O}$; aus p,p'-Dinitrodiphenyldisulfid mit A., NaOH und $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$; goldgelbe Blättchen (aus stark verd. A.); zers. sich wenig oberhalb 100° ; ll. in W. mit orangegelber Farbe; die Lsg. liefert mit Äthylbromid auf dem Wasserbad *p*-Nitrophenyläthylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$; hellgelbe Krystalle (aus verd. A.); F. 44° ; geht mit Na und Methylalkohol über in *p*,p'-Azoxyphenyläthylsulfid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{S}_2$ (I); schwach gelbe, ll. Nadeln (aus h. Eg. oder A.); F. $97-98^\circ$; unl. in W.; wird wie die Methylverb. übergeführt in *p*,p'-Hydrazophenyläthylsulfid, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$; fast farblose Krystalle (aus Bzl. und PAe.); F. 76° ; ll. in A. und Ä. Die Hydrazoverb. geht mit konz. HCl auf dem Wasserbad über in *p*-Aminophenyläthylsulfid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}$; fast farbloses, lichtbrechendes Öl; Kp.₁₂ 165° ; färbt sich an der Luft rasch braun. — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; Krystalle; F. 188° unter Zers.; wird leicht hydrolytisch gespalten. — *p*,p'-Azophenyläthylsulfid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$; man kocht die Lsg. des p,p'-Hydrazophenyläthylsulfids unter Einleiten von Luft auf dem Wasserbad; orangerote Krystalle (aus h. Eg., Essigester oder Bzl.); schm. bei 132° unter Dunkelrotfärbung; ist ähnlich, aber leichter l. als die Methylverb. — Schwefelsaures Azophenyläthylsulfid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$; entsteht in Eg. mit konz. H_2SO_4 ; metallglänzende, grüne Nadeln. — Salzsaurer p,p'-Azophenyläthylsulfidquecksilberchlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2 + \text{HCl} + \text{HgCl}_2$; dunkelviolett gefärbte Nadelchen. — p,p'-Azophenyläthylsulfidchlorhydratferrichlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$; entsteht in Eg. mit überschüssigem FeCl_3 ; grüne, metallischglänzende Blättchen. — Di-p,p'-azophenyläthylsulfidchlorhydratferrichlorid, $[\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2 + \text{FeCl}_3$; entsteht in hochkonz. Lsgg.; wird von Wasser in die Komponenten zerlegt. — p,p'-Azophenyläthylsulfidchlorhydratstannichlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl} + \text{SnCl}_4$; grüne Blättchen. — Di-p,p'-azophenyläthylsulfidchlorhydratstannichlorid, $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2]_2 + \text{SnCl}_4$; dunkelgrüne Nadelchen.

Aus p,p'-Azophenyläthylsulfid bildet sich beim Erhitzen mit Dimethylsulfat über freier Flamme zum Sieden *p*,p'-Azophenyl dimethylsulfoniumjodid. — Di-p,p'-azophenylmethylsulfidchlorhydratstannichlorid, $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl}]_2 + \text{SnCl}_4$; aus *p*,p'-Azophenylmethylsulfid in Eg. mit SnCl_4 u. konz. HCl; smaragdgrüne Nadelchen. — *p*,p'-Azophenyl dimethylsulfoniummethylsulfat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$; wird besser dargestellt als früher angegeben, wenn man p,p'-Azophenylmethylsulfid mit Dimethylsulfat kurz zum Sieden erhitzt u. mit etwas A. versetzt; geht beim Behandeln mit NaOH in eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_4$ über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 820-29. 8/3. [24/2.] Physik.-chem. Lab. Univ. Gießen.)

BLOCH.

N. Schilow und S. Fedotow, *Physikalisch-chemische Studien an photographischen Entwicklern. Berichtigung.* (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 929; C. 1912. II. 2013.) Durch die inzwischen erschienene Arbeit von LEUBNER (vgl. LUTHER und LEUBNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 233; C. 1912. I. 1212) ist die von den Vff. angenommene B. von Zwischenstufen bei der Oxydation von Hydrochinon

sichergestellt worden. Außerdem wird ein Druckfehler korrigiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 268. 15/3. [17/2.]) SACKUR.

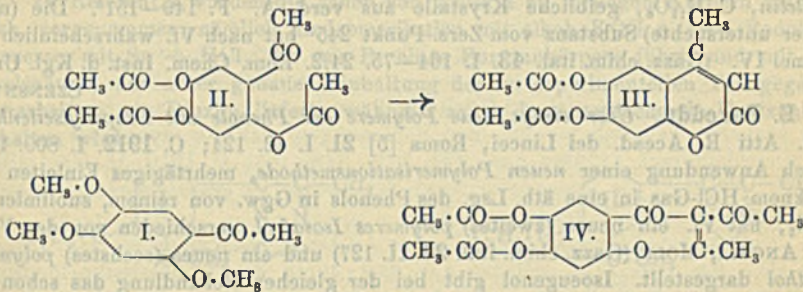
C. Agostinelli, *Über einige Additionsprodukte der Styphninsäure*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. CIUSA, Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 409; C. 1907. I. 1537; Gazz. chim. ital. 37. I. 214; II. 1; C. 1907. II. 392. 976) hat Vf. die Additionsprodd. verschiedener Verb. mit Styphninsäure untersucht. Die *Styphninsäure* wurde nach METZ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 681) erhalten und daraus die Additionsprodd. mit 3,5-Dimethylpyrazol, Antipyrin, Pyramidon, mit einigen Phenylhydrazonen u. mit Azinen, sowie mit SCHIFFSchen Basen durch Mischen molekularer Mengen der möglichst konz. Lsgg. der Komponenten in der Wärme dargestellt. Die vom Vf. untersuchten Phenylhydrazone addierten je 1 Mol. Styphninsäure mit Ausnahme des Zimtaldehydhydrazons, welches 2 Mol. der Säure addierte. Die Phenylhydrazone verhalten sich demnach der Styphninsäure gegenüber analog wie den anderen aromatischen Trinitroderivaten gegenüber (vgl. CIUSA, VECCHIOTTI, Rend. Acc. Linc. 20. 377), so daß hier eine gewisse Gesetzmäßigkeit vorliegen dürfte. Im Gegensatz zu den roten Pikraten der Phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde u. Ketone u. den gelb gefärbten der entsprechenden aliphatischen Verb. sind die Styphnate grün gefärbt. Die Azine, sowie die SCHIFFSchen Basen vereinigen sich mit je 1 Mol. Styphninsäure. Cinnamalanilin gibt ein lebhaft rot gefärbtes Styphnat, während die Molekularverb. des Cinnamalanilins und anderer SCHIFFScher Basen mit verschiedenen Nitrophenolbenzolderivaten gelb gefärbt sind.

Experimenteller Teil. Vf. beschreibt Verb. von *Styphninsäure* mit 1. 3,5-Dimethylpyrazol (aus Hydrazinhydrat u. Acetylaceton), $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$, goldgelbe Flitter aus A., F. 203—204°; — 2. mit *Antipyrin*, $C_{11}H_{13}ON \cdot C_6H_5O_8N_3$, kanariengelbe Plättchen aus A., F. 204°; — 3. mit *Pyramidon*, $C_{13}H_{17}ON_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 191°; — 4. mit *Campherphenylhydrazon* (aus Phenylhydrazin und Pernitrosocampher in wss.-alkoh. Lsg.), $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5O_8N_3$, feine, grüne Nadeln, F. 150—151°; — 5. mit *Acetonphenylhydrazon*, $C_3H_8 : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5O_8N_3$, gelblichgrüne Schuppen aus Bzl., F. 104—106°; — 6. mit *Zimtaldehydphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot (C_6H_5O_8N_3)_2$. B. durch längeres Kochen des Gemisches der konz. Lsgg. der Komponenten in A. Nadeln von hellgrüner Farbe, F. 137—138°; — 7. mit *Benzalanilin*, $C_{13}H_{11}N \cdot C_6H_5O_8N_3$, hellgelbe Schuppen aus A., F. 193°; — 8. mit *Cinnamalanilin*, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_5O_8N_3$, lebhaft rote Blättchen aus A., F. 178°, swl. in A.; — 9. mit *Benzalazin*, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$, gelbe Nadeln, F. 152°; — 10. mit *Cinnamalazin*, $C_{18}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$, feine, orangegelbe Nadeln aus A., F. 176°. (Gazz. chim. ital. 43. I. 124—28. 24/2. 1913. [11/12. 1912.] Pavia. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

G. Bargellini, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. IX. Mitteilung. (VIII. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 351; C. 1912. II. 1917.) (Fortsetzung der II. Mitteilung Vf., AVRUTIN, Gazz. chim. ital. 40. II. 347; C. 1911. I. 217.) Vf. hat die beiden Substanzen $(C_6H_2O)_x$, welche beim Erhitzen von *Triacetoxyhydrochinon* mit $ZnCl_2$ auf 140° für sich oder gel. in Essigsäure, bezw. Monochloressigsäure entstehen, ihrer Konstitution nach aufgeklärt. Beide geben mit Dimethylsulfat 2,4,5-Trimethoxyacetophenon (I.) identisch mit der Verb. aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Acetylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ (Vf., AVRUTIN, Gazz. chim. ital. 40. II. 342; C. 1911. I. 216); es hat also eine Wanderung des Acetylrestes vom Sauerstoff zum Kern-C-Atom stattgefunden.

Die rote Substanz (F. 200—202°) ist 2,4,5-Trioxycetophenon selber, sie entsteht sowohl durch Verseifung der weißen Substanz (F. 165—166°), wie auch durch Einw. von Kaliumpersulfat auf Resacetophenon in alkal. Lsg. Mit Benzoyl-

chlorid in Pyridin erhält man aus der roten Substanz *Tribenzoyltrioxyacetophenon*. Dieselbe Verb. entsteht auch aus der weißen Substanz, es findet also hier gleichzeitig Benzoylierung und Abspaltung der Acetylgruppe, bezw. Acetylgruppen statt, da, wie bereits früher erwähnt, die weiße Substanz ein Acetylprod. der roten ist. Acetylchlorid führt beide Verbb. in eine Verb. $(C_7H_5O)_x$ vom F. 110—111°, nämlich in *Triacetyltrioxyacetophenon* über. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid u. Natriumacetat werden beide Substanzen primär in Triacetyltrioxyacetophenon (II.) und weiterhin unter Wasseraustritt in *Diacetyl- β -methyläsculetin* (C. 1912. I. 906) (III.) verwandelt. Für die weiße Substanz bleibt demnach noch die Formel eines Mono-



oder Diacetylderivats offen. Durch Best. des Mol.-Gew. (kryoskopisch in Bzl.), sowie der beim Erwärmen mit H_2SO_4 abgespaltenen Essigsäure wurde die weiße Substanz als *Diacetyltrioxyacetophenon* erkannt. Als einmal Triacetoxyhydrochinon mit dem Doppelten seines Gewichts $AlCl_3$ ca. 1 Stde. auf 140° erwärmt wurde, beobachtete Vf. die B. eines *gelben Körpers* $(C_7H_5O)_x$ vom F. 186—187°, welcher vielleicht ein Trioxydiacetophenon, $(HO)_3C_6H(\cdot CO \cdot CH_3)_2$, gewesen sein dürfte. Zum Schluß macht Vf. noch auf eine ganze Reihe ähnlicher Umlagerungen — Wanderung einer Acylgruppe vom Phenolsauerstoff in den Kern — aufmerksam.

Experimenteller Teil. *Rote Substanz, 2,4,5-Trioxyacetophenon*, $C_8H_5O_4$. B. Resacetophenon in wss. NaOH lösen, Ferrosulfatlg. zufügen und tropfenweise Kaliumpersulfat in W. zufügen. Man läßt 5 Tage stehen, wobei man alle 12 Stdn. kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Rotbraune Nadeln aus sd. W.; F. 200°; unl. in Chlf., Bzl., Tetrachlorkohlenstoff und Xylol. Identisch mit der roten Substanz aus Triacetoxyhydrochinon und $ZnCl_2$. Gibt mit Dimethylsulfat *2,4,5-Trimethoxyacetophenon* (I) vom F. 101—102°. — *Weißer Substanz, Diacetyl-2,4,5-trioxyacetophenon*, $C_{11}H_{11}O_6$. Die wss. Lsg. gibt mit wenig $FeCl_3$ eine grüne, mit mehr $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung (ebenso verhält sich auch die rote Substanz). Beim Erwärmen mit mäßig konz. H_2SO_4 (2 Teile auf 1 Teil W.) werden 2 Acetylgruppen abgespalten, bei verdünnterer H_2SO_4 ist die Verseifung unvollständig, konz. H_2SO_4 führt tiefere Zers. herbei. Die rote Substanz liefert unter denselben Bedingungen keine Essigsäure.

Einw. von Benzoylchlorid auf die rote Substanz. *Tribenzoyl-2,4,5-trioxyacetophenon*, $C_{15}H_{15}O_7$. B. man fügt zu einer Lsg. der roten Substanz in Pyridin unter Kühlung tropfenweise Benzoylchlorid im Überschuß. Weiße Nadeln aus sd. A.; F. 131—133°; unl. in W. und PAe., wl. in A., leichter in der Wärme in Bzl., Aceton und Chlf., zwl. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 unter Gelbfärbung, beim Erwärmen wird die Lsg. dunkelgrün. Die alkoh. Lsg. gibt keine Eisenchloridfärbung. Die Verbindung wird auch unter denselben Bedingungen aus der weißen Substanz erhalten, daneben entsteht wahrscheinlich auch (nicht isoliertes) Monobenzoyldiacetyltrioxyacetophenon in geringen Mengen. Bei mehrstündigem Kochen sowohl der weißen, wie der roten Substanz mit Acetylchlorid am Rück-

flußkühler wird 2,4,5-Triacetyltrioxyacetphenon, $C_{14}H_{14}O_7$, erhalten, weiße Krystalle aus Tetrachlorkohlenstoff; F. 110—111°; ll. in A., Bzl., Aceton, Chlf. u. in h. CCl_4 . Löst sich in Alkalihydratlsgg. rasch in der Wärme, langsam in der Kälte. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (1:1) werden 3 Acetylgruppen abgespalten. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und wird beim Erwärmen grün. Gibt keine $FeCl_3$ -Färbung und wird von überschüssigem Acetylchlorid nicht verändert.

Wird sowohl die weiße wie die rote Substanz mit Acetanhydrid u. Natriumacetat 24 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt, so entsteht neben einer in A. unl. Substanz vom Zers.-Punkt ca. 245° eine gelbliche Substanz: Diacetyl- β -methyl-äsculetin, $C_{14}H_{12}O_6$, gelbliche Krystalle aus verd. A. F. 149—151°. Die (nicht weiter untersuchte) Substanz vom Zers.-Punkt 245° hat nach Vf. wahrscheinlich die Formel IV. (Gazz. chim. ital. 43. I. 164—75. 24/2. Rom. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.)

CZENSNY.

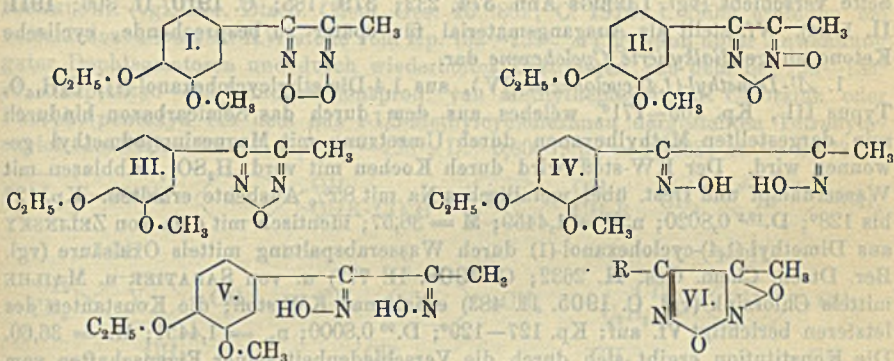
E. Puxeddu, Über einige neue Polymere der Phenole mit Propenylseitenkette. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 42. 124; C. 1912. I. 809. 910.) Durch Anwendung einer neuen Polymerisationsmethode, mehrtägiges Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine äth. Lsg. des Phenols in Ggw. von reinem, sublimiertem $FeCl_3$, hat Vf. ein neues (zweites) polymeres Isosafrol, verschieden von der Verb. von ANGELI, MOLE (Gazz. chim. ital. 24. II. 127) und ein neues (sechstes) polymeres Anethol dargestellt. Isoeugenol gibt bei der gleichen Behandlung das schon bekannte Diisoeugenol; ein Dehydroprod., wie es H. COUSIN und H. HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 247; C. 1908. II. 868) bei Einw. von officineller $FeCl_3$ -Lsg. auf die alkoh. Lsg. des Isoeugenols erhielten, wurde nicht beobachtet. Übrigens wird das isomere Anethol besser durch direkte Einw. von äth. Eisenchloridlsg. auf Anethol in Ä. ohne HCl erzeugt. Ferner hat Vf. die Einw. von Br auf die neuen polymeren Verb. studiert, welche unter reichlicher Entw. von HBr und B. zäher, öligler Prodd. vor sich gehen.

Diisoeugenol. Fügt man zu einer Lsg. von 10 g Isoeugenol in 30 ccm absol. Ä. eine Lsg. von 5 g sublimiertem $FeCl_3$ in 50 ccm absol. Ä. und leitet in das dunkelblaue Gemisch HCl-Gas ein, so entfärbt sich die Lsg. zuerst teilweise, nimmt aber dann später eine rotbraune Farbe an. Nach 3 Stdn. unterbricht man den Gasstrom u. wäscht mit W. Die äth. Lsg. gibt beim Einengen Diisoeugenol, prismenförmige, weiße Nadeln aus verd. A., F. 180°. — Ein neues Polymeres des Isosafrols, $(C_{10}H_{10}O_2)_x$, entsteht durch 5-tägiges Einleiten von HCl in eine $FeCl_3$ -haltige Lsg. von Isosafrol in absol. Ä. Das Rohprod. ist ein zähes, braungelbes Öl, das bei langem Stehen teilweise erstarrt. Warzen aus verd. A., F. 92°. Sil. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in den anorganischen SS. u. in Alkali. — Aus Anethol entsteht bei der gleichen Behandlung ein neues polymeres Anethol, $(C_{10}H_{12}O)_x$, weißes Pulver, ist bei 340° noch nicht geschmolzen; unl. in A., Ä., Bzl., in Alkali u. in den anorganischen SS., l. in Toluol, Chlf., CS_2 , läßt sich aber nicht daraus umkrystallisieren. (Gazz. chim. ital. 43. I. 128—33. 24/2. Cagliari. Allgem. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.)

CZENSNY.

E. Puxeddu, Einwirkung von salpetriger Säure auf Äthylisoeugenol. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 42; C. 1912. I. 809.) Äthylisoeugenol addiert an die Doppelbindung zwei NO-Gruppen unter B. einer Verb. vom F. 85°, der nach Analogie mit ähnlichen Verb. ANGELIS und seiner Schüler (Gazz. chim. ital. 22. II. 445. 493; 23. II. 165; 24. II. 1) die Formel I. zukommt. Auf Diäthylisoeugenol wirkt HNO_2 nicht ein, da es keine Doppelbindung mehr enthält. [Die gegen teiligen Angaben im Ref. C. 1912. I. 809, Zeile 24—29 sind daher durch die folgenden zu ersetzen: Einw. von HNO_2 auf Äthylisoeugenol und Diäthylisoeugenol. Peroxyd des Diisnitrosoäthylisoeugenols, $C_{12}H_{14}O_4N_2$. B. Zu einer abgekühlten Lsg.

von Äthylisoeugenol in Essigsäureanhydrid wird in kleinen Portionen eine wss. Lsg. von KNO_3 gegeben, 20 Stdn. in der Kälte stehen lassen. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, aus A. umkrystallisiert prismenförmige Tafeln, F. 85° , wl. in W., all. in A. Durch Einw. von alkoh. Kali entsteht ein Isomeres. — Auf Diäthylidiisoeugenol wirkt HNO_3 nicht ein, vielmehr wurde aus der Reaktionsflüssigkeit nur unverändertes Diäthylidiisoeugenol wiedergewonnen (d. Red.)] Mit dem Peroxyd des Diisonitrosoäthylisoeugenols, für welches übrigens auch die Oxyfuranformel (II.) in Betracht zu ziehen wäre (vgl. WIELAND, SEMPER, LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 649 [NB. WIELAND formuliert die Verb. nach Formel VI. D. Referent.]) wurden die schon von ANGELI an analogen Körpern studierten Rkk. vorgenommen, nämlich die Isomerisation mit alkoh. KOH u. zwei Reduktionsprozesse mit $\text{Sn} + \text{HCl}$, der zur B. eines Fuzazankörpers führt, und mit $\text{Zn} + \text{Essigsäure}$, der unter genauer Einhaltung der im experimentellen Teil gegebenen Vorschriften ein Dioxim liefert, während sonst der entsprechende Fuzazankörper erhalten wird.



Experimenteller Teil. *Äthylisoeugenol*. B. aus Äthylsulfat u. Isoeugenol in Alkali. Durch Einw. von HNO_3 in möglichst wenig W. auf die in Eg. gelöste Substanz entsteht *Diisonitrosoäthylisoeugenolperoxyd*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (I.), Nadeln aus verd. A., F. 85° , wl. in W., viel leichter l. in A., swl. in Lg., unl. in Kali.

Einw. von alkoh. Kali auf das Peroxyd. In eine alkoh. Lsg. des Peroxyds wird eine Lsg. von KOC_2H_5 in wenig A. gegossen und kurze Zeit erwärmt. Eingießen in W. und Ansäuern mit Eg. Es scheidet sich ein gelber Nd. ab. *Verb.* $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (II.), kleine, warzenförmige Krystalle aus Bzl., F. 172° oder gelbe, prismenförmige Nadeln aus A., wird bei 170° rot, F. 180° unter Zers. Die Verb. ist im Gegensatz zu dem isomeren Peroxyd l. in KOH und gibt beim Kochen mit konz. Essigsäure Rotfärbung. — Die *Reduktion des Peroxyds mit Zinn und rauchender HCl* auf dem Wasserbade führt zur B. eines *Fuzazankörpers* $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (III.) Man erwärmt das Rohprod. mit alkoh. Kali, um das unangegriffene Ausgangsmaterial zu isomerisieren und l. zu machen. Krystalle aus verd. A., F. 116° ; unl. in W., anorganischen SS. u. Alkalihydraten. — *Reduktion des Peroxyds mit Zink und Essigsäure*. α -Dioxim aus dem Äthylisoeugenol (IV.), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. B. Zu einer Lsg. von 5 g Peroxyd in 70 ccm A. in der Wärme fügt man 10 g Zn-Pulver, sodann tropfenweise 2,4 g Eg., gelöst in wenig A., und läßt einige Tage in der Wärme stehen. Filtrat unter Zufügen von etwas HCl eindunsten und mit W. fällen. Rötlicher Nd., aus Bzl. umkrystallisiert, farblose, glänzende Schuppen; F. 150° . In Analogie mit ähnlichen Dioximen kommt der Verb. die Formel IV. zu. — Erwärmt man das α -Dioxim für sich einige Stunden auf 150° , so wird es quantitativ in das β -Dioxim umgelagert, prismenförmige Krystalle aus Essigester, F. nicht ganz scharf

ca. 190°. (Gazz. chim. ital. 43. I. 133—38. 24/2. Cagliari. Allgem. Chem. Lab. d. Kgl. Univ.) CZESNSY.

Otto Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 114. Abhandlung. *Zur Kenntnis der ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe*. Mitbearbeitet von W. Volk. Cyclohexene mit semicyclischer Bindung vom Typus I. werden am sichersten erhalten, wenn man den nach REFORMATZKY bereiteten Oxyssäuren II. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser entzieht und gleichzeitig CO_2 abspaltet (vgl. LIEBIGS Ann. 359. 297; 365. 255. 276; C. 1908. I. 2158; 1909. I. 1815). Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 gehen sie in ringungesättigte Isomere über. Bei der Behandlung von tertiären Alkoholen vom Typus III. mit Schwefelsäure erhält man infolge der umlagernden Wrkg. derselben daher direkt ringungesättigte KW-stoffe. Absolut einheitliche, ungesättigte KW-stoffe entstehen nur in seltenen Fällen, da sich bei Möglichkeit von Isomeren Gleichgewicht zwischen diesen herstellt, das sich je nach den Bedingungen nach der einen oder anderen Seite verschiebt (vgl. LIEBIGS Ann. 374. 232; 379. 185; C. 1910. II. 306; 1911. II. 1134). Vf. stellt als Ausgangsmaterial für später zu besprechende, cyclische Ketone einige dialkylierte Cyclohexene dar.

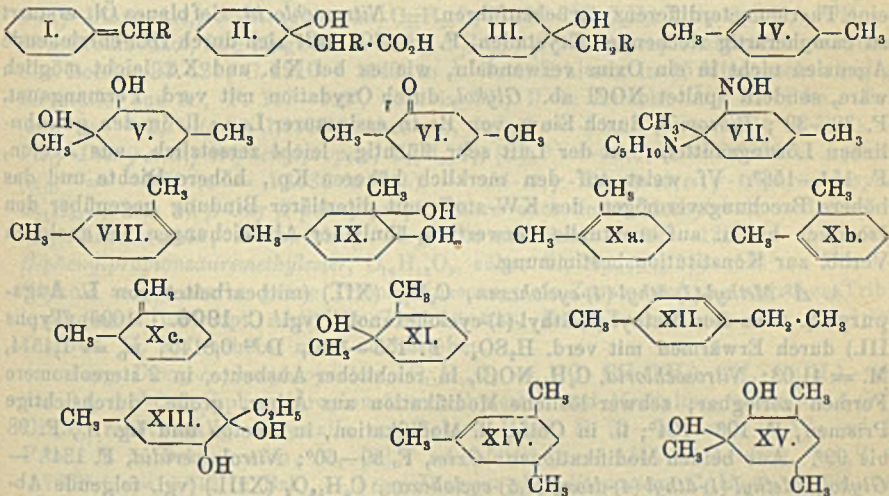
1. Δ^1 -Dimethyl-(1,4)-cyclohexen (IV.), aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-(1), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Typus III., Kp. 169—171°, welches aus dem durch das Semicarbazon hindurch rein dargestellten Methylhexanon durch Umsetzung mit Magnesiumjodmethyl gewonnen wird. Der KW-stoff wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 , Abblasen mit Wasserdampf und Dest. über metallisches Na mit 85% Ausbeute erhalten. Kp. 127 bis 128°; $D_{20}^{10.5}$ 0,8020; n_D^{20} = 1,4459; M = 36,57; identisch mit dem von ZELINSKY aus Dimethyl-(1,4)-cyclohexanol-(1) durch Wasserabspaltung mittels Oxalsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2632; C. 1908. II. 777) u. von SABATIER u. MAILHE mittels Chlorzink (vgl. C. 1905. II. 483) erhaltenen KW-stoff; die Konstanten des letzteren berichtet Vf. auf: Kp. 127—129°; D_{20}^{20} 0,8000; n_D = 1,4451; M = 36,60. Die Konstitution ergibt sich durch die Verschiedenheit seiner Eigenschaften vom 1,4-Methylmethenhexan (Typus I.) (vgl. LIEBIGS Ann. 365. 268; C. 1909. I. 1818); Kp. 122°; D 0,7920; n_D = 1,4450; M = 36,96; F. des Glykols, $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{OH})_2$, 87°; F. des Nitropiperidids aus dem Nitrosochlorid 134—135°; u. aus den Abwandlungsprod.

Dioxy-(1,2)-dimethyl-(1,4)-cyclohexan, $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{OH})_2$ (V.), Oxydationsprod. mittels 1% Permanganatlg. bei 0°; F. 77°. Das gleiche Glykol entsteht aus 1,4-Dimethylcyclohexan durch Bromierung in Eg., Überführung des Bibromids mittels Silberacetat in das Acetat u. Verseifung desselben (bearbeitet von C. Ottmers); es geht durch verd. H_2SO_4 glatt in Dimethyl-(1,4)-cyclohexanon (VI.) über, ein Beweis für die Lage der Äthylenbindung.

Nitrosochlorid aus Δ^1 -Dimethyl-(1,4)-cyclohexen. Der KW-stoff wird in Portionen zu 6 ccm in 10—12 ccm Eg. mit 7,5 ccm Äthylnitrit versetzt, in der Kältemischung 5 ccm konz. HCl tropfenweise zugegeben; F. roh 73—75°, aus Aceton 83—84°; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Nitropiperidid (VII.); F. 169—170°. — Δ^6 -Dimethyl-(1,4)-cyclohexenonoxim, aus dem Nitrosochlorid durch HCl-Abspaltung; F. 92 bis 93°. Vf. weist auf die ähnliche Kp.-Differenz zwischen den isomeren niederen Homologen, Methylcyclohexen, Kp. 110,5—111,5°, und Methylmethencyclohexen, Kp. 102—106°, hin, die den früher ausgesprochenen Satz, daß bei der Verschiebung der semicyclischen Bindung bei KW-stoffen aus der Seitenkette in den Kern gewöhnlich Erniedrigung des Kp. eintritt, einschränkt.

2. Δ^3 -Dimethyl-(1,3)-cyclohexen (Tetrahydro-m-xylol) (VIII.). Ausgangsmaterial ist das 1,3-Methylcyclohexanon; aus dem aktiven Keton stellt ZELINSKY (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2880; 35. 2679; C. 1901. II. 987; 1902. II. 589) einen

tertiären Alkohol dar, den er in eine feste Modifikation, F. 71–72°, und in eine flüssige zerlegte. Vf. erhält aus dem inaktiven Keton nur fl., tertiären Alkohol; Kp.₂₅ 86–87°; geht beim Kochen mit verd. H₂SO₄ in das Δ^8 -Dimethyl-(1,3)-cyclohexen über; Kp. 127,5–128,5°, D.²¹ 0,8025, n_D²¹ = 1,4466, M. = 36,60. Das Prod. scheint nicht vollständig einheitlich, doch geht die Rk. vorzugsweise in der Richtung der B. von VIII. Den Beweis hierfür gibt das Oxydationsprod. mit Permanganat IX., F. 98–99°, identisch mit dem früher (S. 1419) dargestellten Glykol, das bei der Wasserabspaltung 1,3-Dimethylcyclohexanon-(4) liefert. Das Nitroschlorid bildet sich ziemlich langsam; Nitrolpiperidid, F. 130–131°. Die Eigenschaften des aus i-1,3-Methylcyclohexanon aufgebauten KW-stoffs zieht Vf. zur Charakterisierung des von ihm neben m-Xylol bei der durch Chlorzink oder Phosphorpenoxyd eingeleiteten Selbstkondensation des Methylheptenons erhaltenen Tetrahydro-m-xylols (vgl. S. 1419) heran. Bei der Kondensation von Methylheptenon entsteht ein ziemlich konstant von 132–134° sd. KW-stoff, dessen Konstanten das Vorhandensein von reinem Dihydroxylol vortäuschen; AUWERS und EISENLOHR (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 832; C. 1910. I. 1609) erhielten bei verschiedenen Darst. KW-stoffe vom Kp. 132–135°. Vf. gewann unter Anwendung guter Deplematoren und durch wiederholtes Destillieren aus dem bei 132–134° sd. Hauptanteil des Kondensationsprod. von Methylheptenon mit Chlorzink oder Phosphorpenoxyd ein dem aus i-1,3-Methylcyclohexanon dargestellten Tetrahydroxylol identisches Prod. Kp. 127–128°; D.²¹ 0,8000; n_D = 1,4463; M. = 36,73. —



Nitrolpiperidid, F. 130–131°. Die B. von Tetrahydroxylol aus Methylheptenon ist dadurch bewiesen. — Vf. erörtert die Frage, ob bei der Selbstkondensation von Methylheptenon überhaupt Dihydroxylol entsteht. Bei Anwendung von Chlorzink oder Phosphorpenoxyd entstehen keine isolierbaren Mengen. Nach HARRIES und NERESHEIMER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2849; C. 1906. II. 1422) erhält man bei Anwendung eines von VERLEY ausgearbeiteten Kondensationsverfahrens (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 180; C. 97. I. 495) mit H₂SO₄ und Oxydation mit Ozon Resultate die auf Dihydroxylol hindeuten; der Gehalt an solchem erscheint jedoch nicht groß. Vf. hat bei seinen Verss. zur B. von Tetrahydroxylol bei der Selbstkondensation des Methylheptenons die Schwefelsäuremethode nicht angewandt, da bei der Rk. auch sauerstoffhaltige Prodd. gebildet werden können und die Schwefelsäure oxydierend wirken könnte.

Kondensation von Methylheptenon mit 75%ig. H₂SO₄ (mitbearbeitet von C. Ottmers). Reichliche Entw. von SO₂ deutet auf Nebenreaktionen, es entsteht ein Prod. dessen niedrig sd. Anteile bei Fraktionierung sich in *Tetrahydroxyol* u. auch *m-Xylol* trennen lassen. Unterhalb 130° sd. Anteile sind kaum auszuschleiden. Die *niedrig siedenden Anteile*, C₈H₁₄, Kp. 130—131°; D.^{21,5} 0,819; n_D = 1,460; M. = 36,79, sind identisch mit dem aus 1,3-Methylhexanon gewonnenen *Tetrahydroxyol*. *Glykol* aus dem KW-stoff mit verd. Permanganatlg.; F. 98—99°; *Nitroschlorid*, F. 118—119°; *Nitrolpiperidid*, C₁₈H₂₄N₂O, F. 130—131°; *Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-(4)-oxim*, F. 97°, aus dem Nitroschlorid durch Erwärmen mit Na-Acetat in Eisessiglg., zerlegen des entstandenen Oxims des ungesättigten Ketons durch Schwefelsäure, Reduktion des ungesättigten Ketons nach PAAL zum *gesättigten Keton*, C₈H₁₄O, und Oximierung. Die *oberhalb 137° siedenden Anteile* enthalten bedeutende Mengen *m-Xylol*. Nach dem Entfernen der ungesättigten Anteile durch Schütteln mit Permanganat, Kp. 138°, D.²¹ 0,8550, n_D = 1,4909. — *Dihydro-m-xylol* entsteht demnach höchstens zu einem geringen Teil bei der Kondensation mit H₂SO₄.

3. *Δ¹-Dimethyl (1,2)-cyclohexen* (Xa.), von ZELINSKY und GORSKY durch Wasserabspaltung aus XI. mittels Oxalsäure, von SABATIER u. MAILHE mittels Chlorzink dargestellt. Vf. bewirkt die Wasserabspaltung mit verd. H₂SO₄; Kp. 135—137°, D.²⁰ 0,824, n_D²⁰ = 1,4587, M. = 36,47, entsprechend den von ZELINSKY u. GORSKY angegebenen Werten; nach SABATIER Kp. 132°, D.⁰ 0,8411; die Differenz ist auf eine Thermometerdifferenz zurückzuführen. — *Nitroschlorid*, tiefblaues Öl, erstarrt zu campherartig riechenden Krystallen, F. 58—60°, läßt sich durch HCl-entziehende Agenzien nicht in ein Oxim verwandeln, wie es bei Xb. und Xc. leicht möglich wäre, sondern spaltet NOCl ab. *Glykol*, durch Oxydation mit verd. Permanganat, F. 38—39°; *Bibromid*, durch Einw. von Br in essigsaurer Lsg.; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; an der Luft sehr flüchtig, leicht zersetzlich, aus Aceton, F. 154—156°. Vf. weist auf den merklich höheren Kp., höhere Dichte und das höhere Brechungsvermögen des KW-stoffs mit ditertiärer Bindung gegenüber den Isomeren hin u. auf eventuelle Verwertung ähnlicher Abweichungen bei analogen Verbb. zur Konstitutionsbestimmung.

4. *Δ³-Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexen*, C₉H₁₆ (XII.) (mitbearbeitet von L. Augspurger). Aus dem Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanol-4 (vgl. C. 1906. I. 1096) (Typus III.) durch Erwärmen mit verd. H₂SO₄. F. 153—154°, D.²² 0,8145, n_D = 1,4514, M. = 41,03; *Nitroschlorid*, C₉H₁₆NOCl, in reichlicher Ausbeute, in 2 stereoisomere Formen zerlegbar; schwer lösliche Modifikation aus Äther, große, durchsichtige Prismen, F. 103—104°; ll. in Chlf.; ll. Modifikation, in Aceton und Lg. ll., F. 98 bis 99°. Aus beiden Modifikationen: *Oxim*, F. 59—60°; *Nitrolpiperidid*, F. 134°. — *Glykol*, *Methyl-(1)-äthyl-(4)-dioxy-(4,5)-cyclohexan*, C₉H₁₈O₂ (XIII.) (vgl. folgende Abhandlung). Aus dem KW-stoff mit verd. Permanganat, F. 76—77°. Vf. zieht zum Vergleich die Eigenschaften des isomeren KW-stoffs vom Typus I. heran. Kp. 152—153°; D. 0,8100; n_D = 1,4571; M. = 41,69; *Nitroschlorid*, F. 117—118° und 113—114°; *Nitrolpiperidid*, F. 119—120° und 130—131°; *Oxim*, F. 116—117°.

5. *Δ¹-Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexen* (*Tetrahydromesitylen*), C₉H₁₆ (XIV.) (mitbearbeitet von Hans Schlubach). Aus *Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-(5)* über das *Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexanol-(1)*, C₉H₁₈O, Kp. 181°, durch Wasserabspaltung mit verd. H₂SO₄; Kp. 142,5—143,5°; D.²¹ 0,7965; n_D²¹ = 1,4447; M. = 41,41; *Nitroschlorid*, F. 134°; *Nitrolpiperidid*, F. 122—123°. — *Trimethyl-(1,3,5)-dioxy-(1,2)-cyclohexan*, C₉H₁₆O₂ (XV.), durch Oxydation des KW-stoffs mit verd. Permanganatlg., F. 104°; flüchtig mit Wasserdampf. (LIEBIGS Ann. 396. 264—84. 19/3. [31/1.] Göttingen. Univ.-Lab.)

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Bupleurol, der Alkohol aus dem ätherischen Öl von Bupleurum fruticosum.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 153—61. — C. 1913. I. 1114.)
 CZENSZY.

S. J. Peachey, *Die Einwirkung von Sauerstoffgas auf Kautschuk.* Der Vf. ist von Wo. OSTWALD darauf aufmerksam gemacht worden, daß der S-förmige Verlauf der Oxydationskurven (vergl. S. 926) für Autoxydationsprozesse charakteristisch sei, und daß deshalb die Versuche des Vfs. dafür sprächen, daß die Oxydation des Kautschuks ein Autoxydationsprozeß ist, bei dem, wie bei der B. von Firnis aus Leinöl, ein labiles, O-reiches Zwischenprod., wahrscheinlich ein organisches Peroxyd als Katalysator auftritt. Für diese Annahme spricht der Umstand, daß nach den Beobachtungen des Vfs. das harzartige Oxydationsprod., das teilweise in W. l. ist, bei der Behandlung des wss. Extrakts mit angesäuertem KJ-Lsg. deutliche Jodreaktion gibt. Auch mit Titansulfatlag. gibt das wss. Extrakt schwache, aber deutliche Gelbfärbung. Bei der Oxydation des Kautschuks durch atmosphärischen O₂ wird demnach entweder H₂O₂ oder eine peroxydartige organische Substanz gebildet. Verss. nach dieser Richtung hin werden fortgesetzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 179—80. 28/2.)
 ALEXANDER.

Alex. Mc Kenzie und Geoffrey Martin, *Optisch-aktive Glykole aus Phenylmilchsäuren.* Teil I. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 473; C. 1910. I. 1612.)
d-α,γ-Dioxy-α,α,γ-triphenylpropan, C₂₁H₂₀O₂ = HO·CH(C₆H₅)·CH₂·C(C₆H₅)₂·OH, aus 38 g Brombenzol, 24 g Magnesium u. 3 g *d-β-Oxy-β-phenylpropionsäure* (Journ. Chem. Soc. London 97. 121; C. 1910. I. 1140) in Ä. beim Erhitzen in 15 Min., rechtwinklige Krystalle aus A., F. 147—148°, swl. in W., ll. in Aceton, Ä., sd. PAe., Bzl., [α]_D¹⁶ = -3,1° (c = 1,1368 in Aceton), [α]_D¹⁰ = +3,4° (c = 1,174 in Bzl.). — *l-α,γ-Dioxy-α,α,γ-triphenylpropan*, C₂₁H₂₀O₂, [α]_D¹⁵ = +3,6° (c = 2,0828 in Aceton), [α]_D¹⁸ = -3,7° (c = 1,1632 in Bzl.). — *d,l-α,γ-Dioxy-α,α,γ-triphenylpropan*, C₂₁H₂₀O₂, aus *d,l-β-Oxy-β-phenylpropionsäure* oder deren Methylester und Phenylmagnesiumbromid, rechtwinklige Krystalle aus Bzl., F. 127—128°. — *d,l-β-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester*, C₁₀H₁₄O₃, zühes Öl, Kp.₁₇₋₁₈ 158—161°. — Die drei Glykole zeigen starke grüne Tribolumineszenz; ein Zusammenhang zwischen Tribolumineszenz und opt. Aktivität (TSCHUGAEFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1820; C. 1901. II. 257) scheint nicht zu bestehen.

d-α,γ-Dioxy-α-phenylisopentan, C₁₁H₁₆O₂ = HO·CH(C₆H₅)·CH₂·C(CH₃)₂·OH, aus 6 g *d-β-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester* und Methylmagnesiumjodid (37 g CH₃J), rechtwinklige Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 70—71°, unl. in W., wl. in PAe., ll. in Bzl., Aceton, Ä., [α]_D¹³ = +56,8° (c = 4,502 in Aceton), [α]_D¹⁴ = +72,3° (c = 3,742 in Bzl.). — *l-α,γ-Dioxy-α-phenylisopentan*, C₁₁H₁₆O₂, F. 70—71°, [α]_D¹³ = -57,1° (c = 4,746 in Aceton), [α]_D¹³ = -72,3° (c = 3,676 in Bzl.). — *d,l-α,γ-Dioxy-α-phenylisopentan*, C₁₁H₁₆O₂, rechtwinklige Krystalle aus PAe. — Diese Glykole triboluminescieren nicht. — *l-β,δ-Dioxy-α,δ-diphenyl-β-benzyl-n-butan*, C₂₃H₂₄O₂ = HO·CH(C₆H₅)·CH₂·C(C₆H₅)₂·OH, aus 3 g *l-β-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester* und Magnesiumbenzylchlorid (28 g Benzylchlorid) bei 1-stünd. Kochen, farblose Nadeln aus wss. A., F. 85—86°, wl. in k. PAe., sl. in Chlf., Bzl., A., [α]_D¹⁸ = -82,8° (c = 3,655 in Aceton), [α]_D¹⁸ = -87,5° (c = 3,761 in Bzl.), [α]_D¹⁶ = -74,7° (c = 4,463 in A.).

l-α,β-Dioxy-α,α,γ-triphenylpropan, C₂₁H₂₀O₂ = C₆H₅·CH₂·CH(OH)·C(C₆H₅)₂·OH, aus *l-α-Oxy-β-phenylpropionsäure* (Journ. Chem. Soc. London 97. 1355; C. 1910. II. 797) u. Phenylmagnesiumbromid (38 g Brombenzol) bei 3-stünd. Kochen, rechtwinklige Krystalle aus PAe., F. 96—97°, wl. in k. PAe., ll. in Bzl., [α]_D^{16,5} = -109,9° (c = 2,502 in Aceton), [α]_D¹⁶ = -138,0° (c = 2,753 in Bzl.), zeigt leb-

hafte Triboluminescenz. — *l-α-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_8$, aus der S. und Methylalkohol in Ggw. von HCl, Nadeln aus A., F. 47,5–48,5°, Kp.₁₇ 155°, ll. in Aceton, Bzl., $[\alpha]_D^{18,5} = +6,4^{\circ}$ ($c = 3,131$ in A.), $[\alpha]_D^{18,5} = -8,5^{\circ}$ ($c = 3,879$ in Aceton), $[\alpha]_D^{18} = -12,1^{\circ}$ ($c = 3,092$ in Bzl.), liefert mit Methylmagnesiumjodid *l-β,γ-Dioxy-α-phenylisopentane*, $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, farblose Prismen aus PAe., F. 73–74°, ll. in Ä., A., Aceton, Bzl., wl. in k. PAe., $[\alpha]_D^{20} = -70,8^{\circ}$ ($c = 3,424$ in Aceton), $[\alpha]_D^{20} = -67,6^{\circ}$ ($c = 2,898$ in Bzl.), schwache Triboluminescenz. — *d-β,γ-Dioxy-α-phenyl-γ-äthyl-n-pentane*, $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$, aus 3 g *d-α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester* und C_2H_5MgJ (25 g C_2H_5J), rechtwinklige Nadeln aus PAe., F. 74 bis 75°, ll. in k. A., Ä., Bzl., wl. in k. PAe., $[\alpha]_D^{18} = +58,7^{\circ}$ ($c = 2,54$ in Aceton), $[\alpha]_D^{18} = +45,5^{\circ}$ ($c = 2,734$ in Bzl.), starke Triboluminescenz. — *d-β,γ-Dioxy-α,δ-diphenyl-β-benzyl-n-butan*, $C_{23}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_7)_2 \cdot OH$, aus 2,1 g *d-α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester* u. Benzylmagnesiumchlorid (23 g $C_7H_7 \cdot Cl$), farblose Nadeln aus A., F. 182,5–183,5°, wl. in k. Ä., Bzl., PAe., zl. in k. Aceton, $[\alpha]_D^{18} = +7,5^{\circ}$ ($c = 0,5016$ in Aceton), $[\alpha]_D^{18} = -22,3^{\circ}$ ($c = 0,3928$ in Bzl.), schwache Triboluminescenz. (Journ. Chem. Soc. London 103. 112–19. Januar. London. Birkbeck College.) FRANZ.

J. Hämäläinen, *Synthetische β-Glucoside der Terpenalkohole*. Die Glucoside der Terpenalkohole haben ein praktisches Interesse insofern, als sie bei der Darreichung, bezw. der therapeutischen Verwendung jener Alkohole wahrscheinlich als intermediäres Stoffwechselprod. entstehen, während ihr wissenschaftliches Interesse auf der Tatsache beruht, daß sie, im Organismus unbeständig, zu den entsprechenden gepaarten Glucuronsäuren oxydiert werden und somit dem experimentellen Beweis der von E. FISCHER und PILOTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 521) aufgestellten Theorie der Glucuronsäurebildung im Organismus dienen können. Vf. hat daher eine Reihe solcher Verb. synthetisch hergestellt. Er bediente sich dabei des Verf. von KÖNIGS u. KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 974; C. 1901. I. 1095): Schütteln der äth. Lsg. des betreffenden Alkohols mit Acetobromglucose u. Silbercarbonat. Die entstandene Acetylverb. liefert beim Verseifen das gesuchte Glucosid.

Experimentelles. *d-Citronellotetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 30 g *d-Citronellol* (Kp. 221–222° u. $[\alpha]_D^{20} = +4,79^{\circ}$) bei 14-tägigem Schütteln mit portionsweise zugesetzten 16,5 g Acetobromglucose u. 11,1 g frischen, trockenen Ag_2CO_3 in absol. äth. Lsg. Der Ätherrückstand wird durch Wasserdampfdest. von flüchtigen Bestandteilen befreit, der nichtflüchtige Anteil mit Aceton aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Acetons gelblicher Sirup, der im Eisschrank allmählich kristallisiert. Ausbeute 9 g = 38% der nach der Menge der Acetobromglucose berechneten Theorie. Glänzendweiße Nadeln, F. 30° (korr.), sl. in Aceton, Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Ä., A. und Methylalkohol, swl. in W., unl. in PAe. — *d-Citronellol-d-glucosid*, $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_{11}O_5$. Durch Verseifen der in A. gel. Acetylverb. mit Barytwasser. Zäher, farbloser, sehr bitter schmeckender, geruchloser Sirup. Ll. in Aceton, Chlf., Essigester, Methylalkohol und A., l. in Ä. und Bzl., wl. in W., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -28,59^{\circ}$ (0,1739 g Substanz in absol. A. zu 9,0340 g gel.). Durch Mineralsäuren und durch *Emulsin* wird das Glucosid leicht u. vollständig gespalten. — *Cyclohexanol-tetraacetyl-d-glucosid*, $C_6H_{11}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 40 g *Cyclohexanol* durch 11-tägiges Schütteln mit portionsweise zugesetzten 27 g Acetobromglucose und 24 g trockenen Ag_2CO_3 . Ausbeute 22 g = 77,7% der Theorie. Schöne, über 1 cm lange, farblose, glänzende Nadeln aus wss. A. F. 119 bis 120° (korr.). Sl. in Aceton, Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Methylalkohol, l. in Ä., wl. in k. A., swl. in kochendem W., unl. in PAe. — *Cyclohexanol-d-glucosid*,

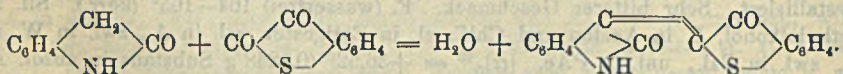
$C_6H_{11}O \cdot C_6H_{11}O_5$. Durch Verseifen der in A. gel. Acetylverb. mit Barytlg. Farblose Nadeln oder farblose, matte, kugelförmige Krystallaggregate aus h. Essigesterlsg. mit Lg. gefällt, von sehr bitterem Geschmack. F., nach vorherigem Sintern, 133—135° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., A. und W., wl. in Essigester und in Ä., swl. in Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -42,52^\circ$ (0,2779 g Substanz in absol. A. zu 8,7981 g gel.). $C_6H_{11}O \cdot C_6H_{11}O_5 + ?H_2O$. Beim Zufügen weniger Tropfen W. zur sd. h. Lsg. der wasserfreien Substanz in Essigester. Lange, biegsame, glänzende Nadeln. F. 128,5—129,5° (korr.). Mineralsäuren und langsamer *Emulsin* hydrolysieren das Glucosid. — *Terpineol-32°-tetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 30 g *Terpineol-32°* mit 20 g Acetobromglucose und 15 g frischen, trockenen Ag_2CO_3 beim 5-tägigen Schütteln in äth. Lsg. Ausbeute 3,8 g = 16,1% der Theorie. Lange, biegsame, glänzende Nadeln aus wss. A. F. 114—116° (korr.). Sll. in Ä., Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Methylalkohol und Ä., zl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — *Terpineol-32°-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5$. Durch Verseifen des Tetraacetylglucosids in alkoh. Lsg. mit wss. Barytlg. Feine, farblose, biegsame Nadeln aus sd. Essigester durch Lg. gefällt. F. unscharf; sintert bei 50° u. ist bei ca. 90° geschmolzen. Schmeckt sehr bitter. Sll. in Aceton, ll. in Chlf., Essigester, Methylalkohol, A., nicht sll. in Ä. u. W., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -10,94^\circ$ (0,2092 g Substanz in absol. A. zu 9,1580 g gel.). $C_6H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Durch Umkrystallisieren der wasserfreien Substanz aus wasserhaltigem Essigester. Lange, glänzende Nadeln. F. 80,5—82,5° (korr.). Mineralsäuren hydrolysieren das Glucosid rasch, *Emulsin* langsam. — *Terpineol-35°-tetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 20 g *Terpineol-35°* mit 18 g Acetobromglucose und 10 g Ag_2CO_3 , 5 Tage in äth. Lsg. geschüttelt. Ausbeute 3,85 g = 18,2% der Theorie. Lange, glänzende, biegsame Nadeln aus wss. A., sll. in Aceton, Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Ä., zl. in Methylalkohol und A., swl. in W., fast unl. in PAe. — *Terpineol-35°-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5$. Durch Verseifen des Tetraacetylglucosids in wss.-alkoh. Lsg. mittels Baryt. Farblose Nadeln, aus sd. Essigester und Lg. gefällt. Sintert gegen 100° (korr.), F. gegen 110° (korr.). Geschmack sehr bitter. Ll. in Chlf., Essigester, Aceton, Methylalkohol und A., zl. in W., swl. in Ä. u. Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -5,88^\circ$ (0,1665 g Substanz in absol. A. zu 8,6950 g gel.). — $C_6H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + ?H_2O$. Durch Umkrystallisieren der wasserfreien Substanz aus wenig h. W. oder aus wss. Essigester. Glänzende, biegsame Nadeln. F. 106—108° (korr.). Mineralsäuren spalten schnell, *Emulsin* träger. — *d-Dihydrocarveoltetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 30 g *d-Dihydrocarveol* (Kp. 220—224°, $[\alpha]_D^{20} = +16,88^\circ$) in äth. Lsg. beim 5-tägigen Schütteln mit 20 g Acetobromglucose und 15 g Ag_2CO_3 . Ausbeute 7,5 g = 32% der Theorie. Farblose, biegsame Nadeln, bis zu 2 cm lang, aus wss. A. F. 155 bis 156° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Ä., zl. in Methylalkohol und A., swl. in W., unl. in PAe. — *d-Dihydrocarveol-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5$. Beim Eintragen des Acetylglucosids in wss.-alkoh. Barytlg. Farblose, glänzende, 1—2 cm lange, sehr biegsame, krystallwasserhaltige Nadeln aus h. W. krystallisiert. Sehr bitterer Geschmack. F. (wasserfrei) 164—165° (korr.). Sll. in Methylalkohol, ll. in Aceton und Chlf., zl. in Essigester, wl. in A., zwl. in W. u. Ä., swl. in Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = +36,52^\circ$ (0,1248 g Substanz in absol. A. zu 8,6538 g gel.). Mineralsäuren, sowie *Emulsin*, spalten sehr leicht. — *cis-Terpintetraacetylmono-d-glucosid*, $C_{24}H_{38}O_{11}$. Beim 10-tägigen Schütteln in äth. Lsg. von portionsweise zugesetzten 27 g Acetobromglucose mit 28 g Ag_2CO_3 und 40 g feingepulvertem *cis-Terpin*. Ausbeute 9,2 g = 27,9% der Theorie. Kleine, farblose Nüdelchen aus wss. A. F. (unscharf) 129—139° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl. und Essigester, ll. in Methylalkohol, zl. in A. und Ä., swl. in W., unl. in PAe. — *cis-Terpinmono-d-glucosid*, $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Durch Verseifen der Acetyl-

verb. mittels Baryt in wss.-alkoh. Lsg. Farblose, etwas bitter schmeckende Kryställchen, aus h. Essigester mit Ligroin gefällt. F. 143—149° (korr.). Ll. in W., Methylalkohol und A., zl. in Aceton, Ä. und Chlf., wl. in Essigester, swl. in Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -11,09^\circ$ (0,2636 g Substanz in absol. A. zu 9,0277 g gel.). Mineralsäuren spalten rasch, *Emulsin* viel langsamer. (Biochem. Ztschr. 49. 398 bis 412. 27/3. [6/2.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)
RIESSER.

Ant. Hamsik, Über das Schwefelsäurehämatoporphyrin. Es wurden krystallisierende u. krystallinische Präparate des Hämatoporphyrins, das durch Einw. von H_2SO_4 auf Hämatin, resp. Hämin entsteht, mittels Essigsäure u. Aceton dargestellt. Aceton scheint, obgleich mit seiner Hilfe große Krystalle erhalten werden, zur Darst. weniger geeignet. Die Präparate sind nicht völlig schwefel- und eisenfrei. Die Darst. des Schwefelsäurehämatoporphyrins geschah durch Zerreiben von Hämin mit der 100-fachen Menge konz. H_2SO_4 u. Eingießen des Filtrats in überschüssiges W., wobei nach Absitzen des Nd. die überstehende Fl. stark gefärbt war. — *Schwefelsäurehämatoporphyrin*; amorphes, dunkelblaues Pulver, ll. in verd. Alkalien, fast unl. in verd. Mineralsäuren; teilweise l. in konz. HCl, völlig l. in konz. H_2SO_4 ; unl. in Aceton und 96%ig. A., in diesen Lösungsmitteln teilweise l. nach Zusatz von HCl oder H_2SO_4 ; lufttrocken unl. in Eg., nach Zusatz von etwas W. oder Mineralsäure fast völlig l. in Eg.; das saure, besonders das alkal. Spektrum sind etwas verwaschen.

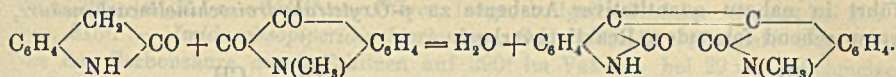
Darst. der krystallinisch-krystallisierten Derivate mittels Essigsäure und Aceton. Durch Lösen von Schwefelsäurehämatoporphyrin in wasserhaltigem Eg. in der Kälte, Versetzen des erwärmten Filtrats mit so viel HCl, bis das Gemisch 40% H_2O enthielt. Nach dem Erkalten fiel der Farbstoff teils krystallisiert in schwach oder dunkelgrünen Nadeln oder langen Stäbchen, meistens zu sternartigen oder büschelförmigen Drusen gruppiert, teils krystallinisch in Form von roten Kugeln verschiedener Größe mit angedeuteter radiärer Struktur oder in sehr kleinen, undeutlichen Formen von grüner Farbe aus. Die in W. suspendierten Krystalle verlieren teilweise ihr Cl und werden braun; auch beim Trocknen, besonders über 100°, geben sie Cl ab. Die Präparate sind makroskopisch von blauvioletter Farbe. — Durch Lösen des Schwefelsäurehämatoporphyrins in HCl-haltigem Aceton in der Hitze und Eindunsten des Filtrats bei Zimmertemp. fiel der Farbstoff in den gleichen Formen aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 60—66. 18/3. [10/2.] Prag. Med.-chem. Inst. d. böhm. Univ.)
FÖRSTER.

A. Wahl und P. Bagard, Synthesen in der Gruppe der Indigoide. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 714; C. 1909. I. 1575.) Das durch Kondensation von Oxindol mit *Diketo-2,3-dihydrothionaphthen* (*Thioisatin*) entstehende Prod., welches Vf. anfangs als ein Isoindigo ansprachen, erwies sich im weiteren Verlauf der Arbeit als identisch mit dem *Thioindigoscharlach* von KALLE & CO. (DRP. Nr. 241327; C. 1912. I. 102). Die Kondensation verläuft also in folgendem Sinne:



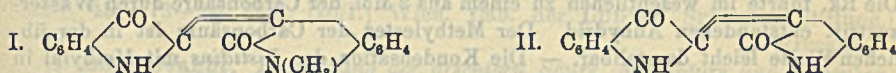
Vgl. hierzu FRIEDLÄNDER und BEZDIK, Monatshefte f. Chemie 29. 376; C. 1908. II. 515. — Wenn das verschiedene Verhalten des Isatins und Thioisatins bei der Kondensation mit Oxindol durch die Unfähigkeit des Thioisatins, in zwei isomeren Formen aufzutreten, bedingt ist, so müßte das Methyl-1-isatin, dem ebenfalls das bewegliche H-Atom des Isatins fehlt, mit Oxindol in der gleichen Weise wie das Thioisatin reagieren. Es entsteht aber ein in braunen Nadeln krystallisierender

Farbstoff $C_{17}H_{13}O_2N_2$, l. in den organischen Lösungsmitteln mit orangebrauner Farbe, der mit den alkal. Reduktionsmitteln keine Küpe, sondern eine farblose Lsg. liefert, aus welcher der Farbstoff durch Luft nicht regeneriert wird. Das Prod., ein *Methyl-1-isoindigotin*, hat sich also nach folgender Gleichung gebildet:



Das Methyl-1-isatin reagiert also wie das Isatin.

Das *Methyl-1-indirubin* (I.), erhalten durch Kondensation von Indoxylsäure mit Methyl-1-isatin, krystallisiert in braunen, schillernden Nadeln, welche in den organischen Lösungsmitteln leichter l. sind, als das Indirubin selbst, aber mit einem etwas verschiedenen violettroten Stich, u. mit Hydrosulfit eine gelbe Küpe liefern. — Um zu entscheiden, ob etwa beim Methylisatin wider Erwarten auch eine Iso-



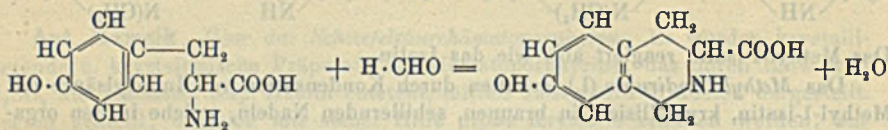
merisierung stattgefunden hat, wurde das *O-Methylisatin* mit Oxindol kondensiert. Wird die Kondensation in essigsaurer Lsg. in Ggw. von wss. HCl ausgeführt, so entsteht unter Verseifung der CH_3O -Gruppe *Isoindigotin*. Arbeitet man aber in wasserfreier Fl., so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute *Indirubin* (II.). Man löst äquimolekulare Mengen von O-Methylisatin u. Oxindol in einem Gemisch gleicher Teile Bzl. und Essigsäureanhydrid und gibt einen Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu; die Kondensation erfolgt augenblicklich und ist nach 15–20 Minuten beendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 898–901. [17/3.*]) DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos, *Über die Konstitution des Hypnals*. Nach BÉHAL und CHOAY (Ann. Chim. et Phys. [6] 27. 319; C. 92. I. 853) vereinigen sich Chloral und Antipyrin in wss. Lsg. zu Mono- und Dichloralantipyrin, von denen das erstere unter dem Namen Hypnal bekannt ist, während letzteres vom Vf. mit *Dihypnal* bezeichnet wird. BÉHAL und CHOAY halten es für ausgeschlossen, daß in den beiden Körpern Molekularverb. vorliegen. Vf. hat die beiden Körper durch Zusammenschmelzen von 1, bezw. 2 Mol. Chloralhydrat, F. 51,6°, mit 1 Mol. Antipyrin erhalten: Hypnal schm. bei 62,3°, Dihypnal bei 61,8°. Die Art der Darst. und die Identität der FF. der beiden Körper ließ erwarten, daß es sich dennoch um Molekularverb. handelt. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. die Schmelzkurve der verschiedenen Gemische von Chloralhydrat und Antipyrin studiert und dabei ein Kurvenbild erhalten, dessen Form mit den Schmelzkurven binärer Gemische übereinstimmt, deren Komponenten unter sich zwei Molekularverb. bilden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 281–85. 20/3.) DÜSTERBEHN.

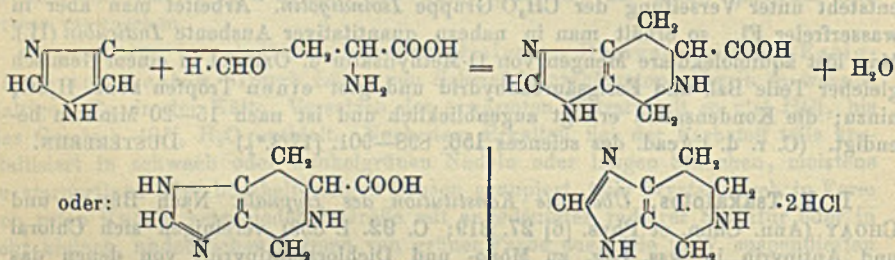
Julius Wellisch, *Über synthetische Alkaloide aus Tyrosin, Tryptophan und Histidin*. Einer der Wege, die, auch im pflanzlichen Organismus von Eiweißspaltungsprod. zu alkaloidartigen, vom Chinolin, bezw. Pyridin sich ableitenden Substanzen führen könnte, besteht im Ringschluß der Seitenkette cyclischer Amidosäuren oder der durch CO_2 -Abspaltung aus ihnen entstehenden Amine. In der Tat führt Einw. von Formaldehyd zu einem derartigen Ringschluß in der Seitenkette. So haben PICTET u. SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2030; C. 1911. II. 967) Phenylalanin und *l*-Tyrosin mit Formaldehyd zu Isochinolinderivaten kondensiert. Vf. hat in analoger Weise *l*-Tyrosin, sowie *Histidin* und *Tryptophan* mit *Formaldehyd* zu kondensieren gesucht, um dann, durch Abspaltung der CO_2 , von

den Carbonsäuren zu den entsprechenden Aminen zu gelangen; auch auf die Darst. der Ester der Carbonsäuren bat er Wert gelegt.

Die nach PICTET u. SPENGLER durchgeführte Kondensation des opt.-akt. *l*-Tyrosins mit Methylal als Formaldehydbildner unter der Einw. konz. HCl in der Wärme führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu *p*-Oxytetrahydroisochinolincarbonensäure, entsprechend folgendem Reaktionsverlauf:



Bei dem Vers., durch CO₂-Abspaltung beim Erhitzen im Vakuum zum entsprechenden Isochinolin zu gelangen, konnte die Base selbst nicht isoliert werden. Die Rk. führte im wesentlichen zu einem aus 2 Mol. der Carbonsäure durch Wasseraustritt entstandenen Anhydrid. Der Methylester der Carbonsäure ist in der üblichen Weise leicht darstellbar. — Die Kondensation des *Histidins* mit Methylal in salzsaurer Lsg. verlief glatt und führte in einer maximalen Ausbeute von 75% der Theorie zum Chlorhydrat der *Imidazoltetrahydropyridincarbonensäure* (*Imidazolisopiperidincarbonensäure*). Reaktionsverlauf:



Beim Erhitzen im Vakuum spaltet die Substanz CO₂ ab, wobei, in allerdings mäßiger Ausbeute, das Chlorid des *Imidazolisopiperidins* (I.) als mikrokrystallinischer Körper erhalten wurde. Die Veresterung der Carbonsäure gelingt nicht mittels HCl und A. Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz konnte der Ester schließlich als Öl isoliert werden; sein Pikrat wurde krystallinisch gewonnen.

Die Verss., *Tryptophan* mit Methylal zu kondensieren, führten nicht zu einheitlichen Substanzen, wahrscheinlich infolge der großen Zersetzlichkeit des Kondensationsprod. Auch die Verss., *Histidin* mit Acetaldehyd oder mit Brenztraubensäure zu kondensieren, verliefen negativ.

Experimentelles. *p*-Oxytetrahydroisochinolincarbonensäure, C₁₀H₁₁NO₃. 13 g *l*-Tyrosin mit 75 g konz. HCl und 19 g Methylal 12—14 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdampfen mit NH₃ neutralisiert, durch Umlösen mittels NH₃ und Essigsäure gereinigt und mit A. gewaschen. Ausbeute quantitativ. Mikrokrystallinischer Nd. Bei 135° Bräunung, bei 360° noch nicht geschmolzen; [α]_D²⁵ = −45,62°. — Pikrat, F. bei 290° nicht erreicht. — *Anhydrid*, C₂₀H₂₀N₂O₆. Beim Erhitzen der Carbonsäure bei 20 mm Vakuum auf 275° im Glycerinbade und Extraktion der Schmelze mit h., 10% ig. HNO₃. Amorph, rot; unl. in W., A., Ä. Bräunt sich bei 135°, verkohlt bei 260°. — *Methylester der p*-Oxytetrahydroisochinolincarbonensäure, C₁₁H₁₃NO₃; swl. in W. Bei 330° unzersetzt; [α]_D²⁵ = −77,46°. — *Pikrat des Esters*. Zers. 230°. — *Imidazoltetrahydropyridincarbonensäure* (*Imidazolisopiperidincarbonensäure*) *Chlorhydrat*, C₇H₉N₃O₂ · 2HCl. Darst. 7 g *Histidin*-chlorhydrat mit 30 g konz. HCl unter allmählichem Zufügen von 5 g Methylal 6 bis

8 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Verdampfen der HCl Rückstand aus wenig W. umkrystallisiert. Ausbeute maximal 75% der Theorie. Krystalle rhombisch, zweiachsiges System. Sll. in W., unl. in A., Methylalkohol und Ä. Krystallwasserfrei. F. unter Zers. und Aufschäumen 276° (korr. 278—279°); $[\alpha]_D^{25} = -84,24^\circ$. — *Pikrat*, lange, hellgelbe Nadeln. Sintert bei 205°, Zers. 215°. — *Imidazolisopiperidinchlorhydrat*, $C_8H_9N_3 \cdot 2HCl$. (Formel? Der Ref.) Aus der Carbonsäure durch Erhitzen auf 290° im Vakuum bei 29 mm. Schmelze in W. gelöst, mit A. versetzt und eingeengt zur Krystallisation. Zers.-Punkt 258°. — *Pikrat des Imidazolisopiperidins*, mikrokrystallinisch. Zers. bei 150—152°. — *Silbersalz der Imidazolisopiperidincarbonsäure*, beim Schütteln des Chlorhydrats mit Ag_2CO_3 . Amorph, am Licht sich schwärzend; Zers. bei 175°. — *Imidazolisopiperidincarbonsäureäthylester*, beim Schütteln des Ag-Salzes der Carbonsäure mit Äthyljodid. Öl, l. in W., A., Ä. — *Pikrat des Esters*, $C_{15}H_{18}N_6O_9$. Kurze, tafelförmige, orangegelbe Krystalle. Bei 140° Dunkelfärbung, Zers. bei 196°. (Biochem. Ztschr. 49. 173—94. 22/3. [20/1.] Wien. Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)
RIESSER.

C. Bongiovanni, *Einwirkung der arsenigen Säure, Arsensäure und Phosphorsäure auf Eiweiß*. Im Anschluß an die (vergeblichen) Verss. von DIOSCORIDE VITALI (Atti del II. Congr. nazi. di Chimica Appl. 385) Verbh. von Arsensäure u. arseniger S. mit Eiweiß zu erhalten, hat Vf. die Konstatierung von Einwirkungsprodd. der in der Überschrift genannten SS. mit Eiweiß durch Bestst. der *elektrischen Leitfähigkeit* der betreffenden Säurelsgg. mit oder ohne Zusatz von Eiweiß versucht. Es ergab sich, daß Eiweiß sich nicht mit arseniger S., Arsen- u. Phosphorsäure kombiniert. Leitfähigkeitstabellen s. Original. Da der Zusatz von Eiweiß im allgemeinen eine Verminderung der Leitfähigkeit ergab, nimmt Vf. im Gegensatz zu LEVI (Gazz. chim. ital. 30. II. 64; C. 1900. II. 658) u. in Übereinstimmung mit ARRHENIUS und HAMBURGER eine *Verminderung der Ionenbeweglichkeit durch das Kolloid* an. (Gazz. chim. ital. 43. I. 161—63. 24/2. 1913. [Okt. 1912.] Rimini. Lab. d. Techn. Inst.)
CZENSNY.

Emil Abderhalden und Dionys Fuchs, *Über den Gehalt der Proteine an l-Tyrosin und die Genauigkeit der Bestimmung dieser Aminosäure*. Die Best. des l-Tyrosins im Gemisch mit anderen Aminosäuren durch Krystallisierenlassen liefert bessere Resultate, wenn man zur Abscheidung des Tyrosins unter vermindertem Druck eindampft. Bei exaktem Arbeiten läßt sich nach diesem Verf. dem Leim zugesetztes Tyrosin in guter Ausbeute wiedergewinnen. Die colorimetr. Methode von FOLIN u. DENIS zur Best. des Tyrosins (Journ. of Biol. Chem. 12. 245; C. 1912. II. 1239) vermag seine Best. durch Krystallisation nicht zu ersetzen, da sie auch andere Aminosäuren nachweist und infolgedessen zu hohe Werte liefert. Das FOLIN-DENISsche Reagens liefert mit *Oxytryptophan* einen zunächst grünblauen, dann tiefblau werdenden Farbstoff und gibt mit *Tryptophan* zunächst grünblaue, dann rein blaue Färbung. — Das Ausbleiben des Auskrystallisierens ganz erheblicher Tyrosinmengen ist oft durch die offenbar salzartige Verb. von Tyrosin mit basischen Bausteinen der Proteine bedingt. In solchem Falle läßt sich die Krystallisation nach Fällung der stark verd. Lsg. mit Phosphorwolframsäure und Filtration bewirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 468—73. 7/3. [8/2.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

W. Kopaczewski, *Über die Dialyse der Maltase*. Kõjimaltase (Takadiastase des Handels) mit alkal. Rk. u. einem Aschegehalt von 6,10% wurde in Kollodium-XVII. 1.

membran zuerst der einfachen, darauf der elektrischen Dialyse nach DHÉRE (DHÉRE u. GORGOLEWSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 934. 993; C. 1910. I. 1728. 1840) unterworfen. Die Resultate waren folgende. Die gewöhnliche Dialyse erhöht zuerst das Hydrolysierungsvermögen der Maltase; nach Erreichung des Höhepunktes nimmt dasselbe wieder etwas ab. Eine weitere Verlängerung der Dialyse ruft alsdann keine merkliche Veränderung dieser Eigenschaft mehr hervor. Die zu dieser Zeit durchgeführte elektrische Dialyse entfernt eine neue Menge von Elektrolyten und erniedrigt noch etwas die enzymatische Wirksamkeit, die letzten Spuren von Elektrolyten sind durch dieses Verf. aber auch nicht zu entfernen. Die Maltase wandert im magnetischen Feld zum negativen Pol. Die so gereinigte Maltase reagiert Helianthin gegenüber schwach sauer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 918—21. [17/3.*])
DÜSTERBEHN.

W. Palladin, *Atmung der Pflanzen als hydrolytische Oxydation*. Vorläufige Mitteilung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 80—82. — C. 1913. I. 1439.) FRÖHLICH.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze*. IX. Mitteilung. Über die durch *Exobasidium Vaccinii* Woron. auf *Rhododendron ferrugineum* L. erzeugten Gallen. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 1057; C. 1912. I. 733.) Die durch *Exobasidium Vaccinii* auf Alpenrosenblättern erzeugten Gallen bilden stecknadelkopfbis wallnußgroße, grünliche oder gelbliche, oft rötlich angelaufene, apfelartig aussehende Gebilde, welche mit relativ kleiner Basis auf den im übrigen unveränderten Blättern aufsitzen. — Die Gallen enthielten lufttrocken 11,2% W., die Blätter 8,4%. — Der Petrolätherauszug der Gallen ist ein grünes, dickfl., geruchloses Öl mit krystallinischer Ausscheidung. SZ. 93,4, VZ. 165,1, Unverseifbares 12,5%, rotgelb; letzteres enthält 2 Alkohole der Phytosteringruppe. Der eine bildet Nadeln (aus Essigester), sintert bei 118°, F. 129—130°, $[\alpha] = -29,4^\circ$; beim Schütteln der Chlf.-Lsg. mit H_2SO_4 werden beide Schichten braun, nach 24-stdg. Stehen erscheint die H_2SO_4 unverändert rotbraun, das Chlf. rötlichviolett. Das andere, in geringer Menge vorhandene Phytosterin scheidet sich aus der wss. Seifenlsg. nach längerem Stehen flockig ab; Krystalle (aus viel h. A.), färbt sich über 200° dunkler, F. über 280° unter Zers., wl. in A. und Ä., auch in Chlf. schwerer l. als das erste. Beim Schütteln der Lsg. in Chlf. mit H_2SO_4 wird die H_2SO_4 hell gelbbraun, nach 24 Stdn. tief gelbbraun, das Chlf. tief rotviolett, nach 24 Stdn. grünlichgelb. — Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temp. ziemlich fest. — Der Petrolätherauszug der Blätter ist ein stark riechendes, dickfl., durch viel Chlorophyll fast schwarzgrün gefärbtes Öl, SZ. ca. 60, VZ. ca. 150; enthält krystallinische, mit den obigen wahrscheinlich identische Phytosterin, und reichlich unverseifbare Stoffe (Harz und Terpen).

Der Ätherextrakt der Galle ist braungrün und amorph; der in W. l. Teil besteht vorwiegend aus Gerbstoff, der in W. unl. Teil ist ein grünlichbraunes, nicht sprödes Harz, gibt keine MORAWSKI-STORCHSche Rk., ist völlig l. in A., Essigester und Aceton, unvollständig in Chlf., swl. in CS₂. — Der Ätherextrakt der Blätter ist ähnlich beschaffen; das Harz ist von Chlorophyll stark grün gefärbt, spröde, vollkommen l. in Chlf., gibt die MORAWSKI-STORCHSche Rk. deutlich. — Der Alkoholextrakt der Gallen, ein dicker, bräunlicher, nach Wochen teilweise krystallisierender Sirup, scheidet beim Verdünnen mit W. einen braunen, amorphen Körper, wahrscheinlich ein Phlobaphen, ab; die Lsg. enthält Glucose in beträchtlichen Mengen, Lävulose, Rhodotannsäure (gelber, amorpher Rückstand), geringe Mengen organ. SS. (Citronensäure?) und minimale Mengen von durch Kaliumquecksilberjodid fällbaren Stoffen. — Der Alkoholauszug der Blätter besteht hauptsächlich aus Gerbstoffen (Rhodotannsäure), ferner enthält er den phlobaphenartigen Körper, Zucker

aber nur in geringer Menge. — Der Wasserauszug der Gallen enthält noch etwas Gerbstoff, zur Hauptsache amorphe, durch A. gallertartig gefüllte Kohlenhydrate, keine Stärke. — Der wss. Auszug der Blätter ist gering, enthält noch etwas Gerbstoff, kleine Mengen amorpher Kohlenhydrate, auch Stärke. — Der k. bereitete Wasserauszug sowohl der Gallen wie der Blätter enthält nur sehr wenig l. Eiweißstoffe; Invertasen oder Diastasen konnten in den getrockneten Gallen nicht nachgewiesen werden.

Während also die Gallen bezüglich ihrer qualitativen Zus. im wesentlichen mit den Blättern übereinstimmen, bestehen zum Teil erhebliche quantitative Verschiedenheiten. Die Trockensubstanzen enthalten:

| | Gallen | Blätter |
|------------------------------|-----------------------------------|---|
| Asche | 3,57% | 3,07% |
| Petrolätherauszug | 1,71 „ | 9,20 „ |
| Ätherisches Öl | 0 „ | 0,2 „ |
| Ätherauszug (Harz) | 2,68 „ | 8,34 „ |
| Alkoholauszug | 39,1 „ | 32,6 „ |
| Glucose | 20,62 „ | 6,1 „ |
| Lävulose | 4,46 „ | — |
| Gerbstoff | — | 3—3 $\frac{1}{2}$ mal so viel wie in den Gallen |
| Wasserauszug | 13,32 „ | 1,70% |
| Freie Säure | 2 mal so viel wie in den Blättern | — |
| Chlorophyll | — | 27 mal so viel wie in den Gallen |
| Unl. Zellgewebe | 42,5% | 48,1% |

Demnach ist der Gehalt der Gallen an in W. unl. Stoffen, wie Fett, äth. Öl, Harz und Chlorophyll, bedeutend herabgesetzt. Von wasserlöslichen Stoffen sind nur die Gerbsäuren, die kaum eine besondere osmotische Wrkg. besitzen, stark vermindert, während eine ausgesprochene Steigerung osmotisch wirksamer Stoffe (Zucker, Pflanzensäure, Mineralsalze) stattfindet. Der Pilz bewirkt also in den Blättern Vorgänge, welche denjenigen bei der B. fleischiger Früchte in mehrfacher Beziehung analog sein müssen. (Monatshefte f. Chemie 34. 311—19. 22/2. 1913. [24/10.* 1912.])

HÖHN.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. X. Mitteilung: Über Armillaria mellea Vahl., Lactarius piperatus L., Pholiota squarrosa Müll. und Polyporus betulinus Fr.* Zweck der Unters. war, weitere Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage zu gewinnen, inwieweit die verschiedenen Gattungen u. Arten der höheren Pilze bezüglich ihrer chemischen Zus. übereinstimmen und differieren, bezw. wie systematische Stellung und Zus. der Pflanzen zusammenhängen.

I. *Armillaria mellea* Vahl. Der Petrolätherextrakt des teils saprophytisch, teils parasitisch lebenden Pilzes ist ein dunkelbraunes, dickfl., beim Stehen einen krystallinischen Nd. abscheidendes Öl; das merkliche Mengen Lecithin (0,49% P) enthaltende Rohfett hat SZ. 89,1, VZ. 179,6, JZ. 94,2, Unverseifbares 4,5%. Das Unverseifbare besteht teils aus einer gelben, harzartigen M., teils aus Ergosterinen. Die sehr dunklen Fettsäuren sind der Hauptsache nach fl., im festen Anteil überwiegt Palmitinsäure. — Der gelbe Ätherextrakt besteht aus einem hellgelben, amorphen Anteil u. einem Gemisch von Ergosterinen (ähnlich wie bei Mutterkorn, Fliegenpilz etc.), weiße Krystalle (aus Essigester), sintert bei 150°, F. 155°, [α] = — 114,8°; ergibt mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb., Blättchen (aus A.-Bzl.),

sintert bei 163°, F. 169°. Cerebrin wurde nicht gefunden. — Der krystallinisch erstarrende Alkoholauszug enthält viel *Mannit* (ca. 10% des lufttrockenen Materials), der einen etwas zu hohen F. (163—170°) hat, wahrscheinlich infolge Ggw. einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung (Mykose?), ferner Glucose und geringe Mengen einer durch Kaliumquecksilberjodid fällbaren Subst., wahrscheinlich Cholin.

II. *Lactarius piperatus* L. Der saprophytisch lebende Pilz liefert 5,9% der Trockensubstanz eines gelblichen, festen Petrolätherextraktes; SZ. des Rohfetts 121,3, VZ. 200,2. Aus der Seifenlsg. gehen in Ä. ein Ergosterinkörper (farblose Nadeln aus h. Eg., sintert bei 138°, schm. größtenteils bei 146°, vollständig bei 150°) und ein in Essigester leichter l., amorpher, harzartiger, vermutlich aus dem Milchsaft des Pilzes stammender Körper, dessen alkoh. Lsg. sich mit FeCl₃ dunkeloliv färbt. Cerebrin war nicht nachweisbar. Ferner enthält die Seifenlsg. geringe Mengen eines vermutlich der Purinreihe angehörigen Körpers; Häutchen, unl. in W., wl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, l. in Eg. unter chemischer Veränderung, färbt sich bei ca. 150° dunkel unter Verkohlung. Nach dem Zers. der wss. Seifenlsg. enthält die Unterlage reichlich Phosphorsäure und Cholin, herührend von verseiftem Lecithin. Die den Hauptbestandteil der Fettsäuren u. im Pilz größtenteils im freien Zustand vorhandenen festen Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus *Stearinsäure*, mit der die vermeintliche „*Lactarsäure*“ von BISSINGER identisch ist (vgl. BOUGAULT, CHARAUX, Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 56; C. 1912. I. 732). — Der Ätherextrakt, ca. 1,2% des Trockengewichts, enthält ein gelbliches Harz, dessen alkoh. Lsg. durch Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat grünlich gefällt und durch FeCl₃ olivbraun gefärbt wird; der Alkoholextrakt enthält 15% vom Trockengewicht an Wannit, vermutlich Spuren von Inosit, ferner Glucose und etwas Cholin.

III. *Pholiota squarrosa* Müll. Der Pilz, möglicherweise ein Wurzel-schmarotzer, liefert einen tiefgelbbraunen, salbenartigen Petrolätherextrakt, ca. 3,5% des lufttrockenen Materials, SZ. 51,8, VZ. 168,3, Unverseifbares 12,9%, stark phosphorhaltig (Lecithin). Das Unverseifbare enthält ein Gemisch von Ergosterinen (0,3%), Blättchen (aus A.), sintert bei 154°, F. 159°, ferner einen amorphen, intensiv gelben, z. T. die lebhafteste Farbe des Pilzes bedingenden harzartigen Körper, l. in A. und daraus durch Bleizucker hell ockerfarben, durch Kupferacetat braun gefällt, l. in wss. Lauge. — Der Ätherextrakt enthält dieselben Bestandteile. — Der Alkoholextrakt enthält ein in W. unl. Phlobaphen (Pulver, intensiv gelb, l. in A., durch Kupferacetat braun, Bleiacetat rotbraun gefällt, mit FeCl₃ tief olivbraun, Magnesiumacetat rot; rotgelb l. in wss. Laugen u. NH₃, durch SS. fällbar), ferner Mannit, Mykose (ca. 1% des lufttrockenen Materials), Glucose u. Cholin.

IV. *Polyporus betulinus* Fr. Der Petrolätherextrakt des parasitisch lebenden Pilzes, ca. 3,5% der Trockensubst., ist gelbbraunlich und ziemlich fest mit einer gallertigen amorphen und einer krystallinischen Ausscheidung; SZ. 96,3, VZ. 155,0, JZ. 98,6, Unverseifbares 17,5%. Das Unverseifbare enthält ein Gemisch ergosterinartiger Stoffe (Nadeln aus Essigester oder Blättchen aus A., F. 139—144°, $[\alpha] = -97,6^\circ$), ein Cerebrin (mkr. Sphärokrystalle aus Essigester, F. 115°), ein gelbbraunes Harz u. einen gallertartigen Körper, dessen Hauptmenge im Ätherextrakt enthalten ist. Zwischen den festen Fettsäuren befand sich ein nicht s., anscheinend den Ergosterinen nahestehender Körper; weißes Pulver, F. gegen 260° unter Zers., wl. in A., Ä. und Chlf.; gibt mit Essigsäureanhydrid und H₂SO₄ eine violette, bald in Braun übergehende Färbung, mit Chlf. u. H₂SO₄ eine schwach rötliche Färbung. — In den Ätherextrakt gehen eine in A., Essigester u. sd. wss. Lauge völlig l. Harz, SZ. 114,0, VZ. 178,4, dessen Harzsäuren (blaßgelbliches Pulver) mit Essigsäureanhydrid und nicht ganz konz. H₂SO₄ eine rotbraune,

rasch in Grün übergehende Färbung geben, ferner eine Verb. $C_{81}H_{60}O_8$ (?), für die Vf. den Namen *Polyporol* vorschlägt; blaßgelbes, amorphes Pulver oder hornartige Stückchen (aus A. und W.), gallertig aus Ä. und A., gibt mit Chlf. und H_2SO_4 eine rotbraune, mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 eine grüne, rasch in Rotbraun übergehende Färbung. Konz. HNO_3 liefert ein gelbes (Nitro-?) Prod., amorphe Flocken aus A. oder Aceton; Essigsäureanhydrid eine amorphe, leicht verseifbare Acetylverb. — Aus dem Alkoholextrakt wurden isoliert kleine Mengen einer phlophenartigen Substanz (l. in A., durch Kupferacetat bräunlichgrün, Bleiessig gelblich, $FeCl_3$ rotbraun gefällt), amorphe Kohlenhydrate, wenig Mannit, ferner Glucose. Die holzigen und lederigen Pilze scheinen gegenüber den fleischigen sehr arm an Mannit, bezw. Mykose zu sein. — Der Wasserauszug enthält neben Kaliumphosphat einen Körper der Inulin- oder Stärkegruppe; blaßgraugelbe, faserige M. (aus h., verd. HCl mit A.), l. in W. mit starker Opalescenz, mit Jodlsg. schwach blaugrau, leicht hydrolysierbar. — Durch Extraktion mit 6%ig. Lauge gelang es nicht, ein dem *Paraisodextran* WINTERSTEINS völlig gleiches Kohlenhydrat zu isolieren; Vf. erhielt eine bräunliche Lsg., daraus mit Essigsäure eine graugelbe Gallerte, schließlich blaß graugelbliche Körnchen, die mit H_2SO_4 und Jod keine blaue Farbenk. gaben. (Monatshefte f. Chemie 34. 321—36. 22/2. 1913. [24/10. 1912.*]) HÖHN.

C. Sakaki, Über einige Phosphatide aus der menschlichen Placenta. I. Mitteilung. Der Drüsenteil sorgfältig gereinigter Placenten wurde mit A. bei 60° extrahiert. Beim Abkühlen der alkoh. Lsg. fällt ein weißer Nd. aus, der durch Umkrystallisieren aus A. als ein leichtes, schneeweißes Pulver erhalten wird. Winzige Krystallnadelchen, bei 450facher Vergrößerung als solche erkennbar; ll. in Chlf. und Bzl., swl. oder unl. in A., Ä., Methylalkohol, Amylalkohol, CS_2 , PAe. und Aceton, l. beim leichten Erwärmen in A., Ä., Methylalkohol und Amylalkohol. Durch Erwärmen über 70° tritt Zers. ein. Aus alkoh. Lsg. durch $CdCl_2$ und ammoniakalische Bleizuckerlsg. fällbar. Die Resultate der Analyse stimmen zur Formel $C_{54}H_{111}N_2PO_{10}$. Das Verhältnis P : N = 1 : 2. Die Substanz ist also als ein *Diaminomonophosphatid* anzusehen. Sie ähnelt dem von STERN u. THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 370; C. 1907. II. 1853) aus Eigelb isolierten Phosphatid und steht wohl auch dem Sphingomyelin aus Ochsenhirn (THUDICHUM) nicht fern. Aus dem alkoh. Filtrat des geschilderten Phosphatids wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels, Aufnehmen mit Ä. und Fällen der äth. Lsg. mit Aceton eine braune, honigartige Substanz gewonnen, die ihrer Darst. nach dem von LETSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 108; C. 1907. II. 1537) aus dem Blut isolierten *Jecorin* nahesteht, aber durch das Fehlen der Reduktionsfähigkeit eher mit dem von MANASSE (Ztschr. f. physiol. Ch. 20. 478; C. 95. I. 1178) aus Nebennieren isolierten Phosphatid übereinstimmt. Sie ist ll. in Chlf., Ä., CS_2 und PAe., nur teilweise l. in A., Amylalkohol und Methylalkohol. Mit W. quillt sie auf und löst sich schließlich darin zu einer trüben, braunen Fl. Sie enthält S, P und Na. (Biochem. Ztschr. 49. 317—25. 22/3. [4/2.] Kiushu. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

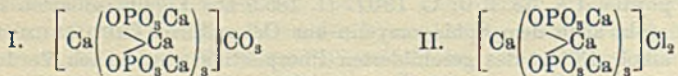
C. Sakaki, Über einige Phosphatide aus der menschlichen Placenta. II. Mitteilung. Das in der I. Mitteilung (vgl. vorst. Ref.) erwähnte S- und Na-haltige, dem *Jecorin* nahestehende Phosphatid aus menschlicher Placenta wird näher untersucht. Die in der schon beschriebenen Weise aus dem alkoh. Extrakt gewonnene Substanz wurde weiterhin dem *Jecorin*reinigungsverf. nach DRECHSEL (Ztschr. f. Biologie 33. 85; C. 96. I. 864) unterworfen. Die so erhaltene Substanz ist sehr stark hygroskopisch. Sie ist ll. in Ä. und löst sich zu einer klaren Fl. in W. nach vorherigem Aufquellen. Sie reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Sie fällt weder mit $PtCl_4$, noch mit $CdCl_2$, dagegen mit Bleizucker. Der Na-Gehalt der nach

DRECHSEL gereinigten Substanz ist um $\frac{4}{5}$ geringer als der des Ausgangsmaterials, der S-Gehalt um das 4fache höher. Die mit Bleizucker in wss. Lsg. erhaltene Pb-Verb. ist S- und Na-frei. Sie ist unl. in W., A. und Ä. Ihre Analyse entspricht einer Formel $C_{95}H_{140}N_3P_2O_{163}Pb$ oder $C_{93}H_{139}N_3P_2O_{160}Pb$. Das Verhältnis N : P = 3 : 2 charakterisiert die Substanz als *Triaminodiphosphatid*. (Biochem. Ztschr. 49. 326—32. 22/3. [4/2.] Kiushu. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Temistocle Jona, *Über die Extraktivstoffe der Muskeln*. Um zu prüfen, ob in den Extraktivstoffen der Muskeln infolge der Hydrolyse mit konz. HCl auch Polypeptide vorhanden sind, wird LIEBIGs Fleischextrakt und ZARDONIScher Fleischextrakt auf Dipeptide nach der FISCHERSchen Methode (Umwandlung in Diketopiperazin) untersucht. Aus beiden Extrakten wurde etwas *Taurin* isoliert, während größere Mengen von Glykokoll ausgeschlossen wurden.

Ein Dipeptid konnte nur aus dem ZARDONISchen Extrakt gewonnen werden, nämlich das *Anhydrid des d-Alanyl-d-alanins* ($[\alpha]_D^{20} = -28,1^\circ$). Zur genaueren Identifizierung wurde daraus unter Aufschließung der Kette durch das freie Dipeptid dargestellt. Nach dem SCHMIDTSchen Verf. (Chem.-Ztg. 34. 839; C. 1910. II. 920) wurde auf Anwesenheit von Gelatine in dem aus der wss. Lsg. des Fleischextrakts mit Ammoniumsulfat gefällten Anteil geprüft. Die Befunde ließen erkennen, daß die Extrakte einen ziemlich starken Gehalt von Substanzen enthalten, die sich dem SCHMIDTSchen Reagens gegenüber wie *Gelatine* verhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 458—67. 7/3. [3/2.] Pavia. Inst. f. pharm. u. toxikol. Chem. d. Univ.) FÖRSTER.

Th. Gaßmann, *Die Darstellung eines dem Apatittypus entsprechenden Komplexsalzes und seine Beziehungen zum Knochenbau*. Für die Theorie von A. WERNER, daß der Hauptbestandteil der Knochen u. der Zähne aus *Phosphatocalciumcarbonat* (I.) besteht, hat Vf. analytische Belege geliefert. Er stellte durch 15 Min. langes Erhitzen von sorgfältig veraschter Zahnschubstanz mit feingepulvertem Calciumchlorid das entsprechende Chlorid, *Phosphatocalciumchlorid* (II.), ein weißes, amorphes



Pulver, dar, das in seiner Unlöslichkeit in W. u. Eg. u. nach seinen Analysenergebnissen mit Apatit übereinstimmt. Nur, wenn man dem Phosphatecalciumcarbonat die Formel I. zuschreibt, kann daraus das identifizierte Chlorid der Formel II. entstehen. — Für den gesunden Knochen ist das Verhältnis $\text{Ca} : \text{PO}_4 : \text{CO}_3$ 10 : 5,74 : 0,82; für den rachitischen 10 : 5,8 : 0,88; für das Phosphatocalciumcarbonat ist 10 : 6 : 1. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 403—8. 7/3. [21/1.] Zürich.) FÖRSTER.

L. Michaelis und Miss Maud L. Menten, *Die Kinetik der Invertinwirkung*. V. HENRI (Lois générales de l'action des diastases, Paris 1903) hat als erster eine mathematische Formulierung des Verlaufes der *Invertin*wrkg. gegeben, basierend auf der Annahme, daß das Invertin mit der *Saccharose* eine Verb. eingehe, die sehr labil und in freies Ferment, Glucose und Lävulose zerfällt. Dieselbe Annahme liegt den Verss. der Vf. zugrunde, bei deren Ausführung jedoch, als wichtige Ergänzung und Verbesserung der HENRISchen Verss., der Einfluß der H-Ionenkonzentration und die Multirotation der bei der Invertierung entstehenden Glucose berücksichtigt sind. Es wurde daher bei der für die Invertinwrkg. optimalen H-Ionenkonzentration von 2×10^{-5} gearbeitet und der durch die Multirotation etwa bedingte Beobachtungsfehler in geeigneter Weise ausgeschaltet. Prinzip der

Verss. war: Verfolgung der Anfangsgeschwindigkeit der Inversion bei wechselnder Anfangskonzentration der Saccharose und weiterhin die Messung des Einflusses zugesetzter Spaltprodd. auf diesen Vorgang. Die Beschränkung auf die Anfangsgeschwindigkeit hatte dabei den Vorteil, den Einfluß der bei der Inversion selbst entstehenden Prodd. in engsten Grenzen zu halten.

Die Ergebnisse der Verss. sind einer exakten theoretischen Deutung zugänglich auf Grund der HENRICH'Schen Annahme, daß 1 Mol. Ferment mit 1 Mol. Saccharose sich zu 1 Mol. der labilen Zucker-Fermentverb. vereinigt. Die Berechnung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und die Anwendung graphischer Verff. führt zu einer Dissoziationskurve, aus der in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die Dissoziationskonstante der Invertin-Saccharoseverb. zu 0,0167 gefunden wird. Damit ist zum ersten Male ein Bild von der Größe der Affinität eines Fermentes zu seinem Substrat gegeben, und die Größe einer „spezifischen“ Affinität nach der VAN'T HOFF'Schen Definition der chemischen Affinitätsgröße gemessen worden. Die Verss. mit Zusatz verschiedener Substanzen zeigen, daß Invertin auch zu den Spaltprodd. *Fructose* und *Glucose* eine Affinität hat, erkennbar und meßbar durch den Grad der Hemmung, den die Anfangsgeschwindigkeit der Invertinwrkg. bei gleicher Saccharosemenge durch Zusatz jener Substanzen erfährt. Auch zur *Mannose*, zum *Mannit* und *Glycerin* zeigt das Ferment Verwandtschaft. Der Grad der Affinität ist abgestuft nach der Reihenfolge: Saccharose, Fructose, Glucose, Mannose, Glycerin, Mannit, wobei die Affinität zur Saccharose bei weitem die stärkste ist. Dagegen fehlt jede Affinität zum *Milchzucker*. Jene Verb. sind indessen im Gegensatz zur Verb. Ferment-Saccharose nicht labil. Ihre Dissoziationskonstante läßt sich ebenfalls berechnen, wenn auch nicht so genau wie die der Saccharoseverb. Da die Zers. der Saccharose-Invertinverb. eine monomolekulare Rk. sein muß, so ist die jeweilige Zersetzungsgeschwindigkeit der Saccharose einfach proportional der Konzentration jener Verb. Aus den gemachten Annahmen läßt sich eine Differentialgleichung für den Gang der Saccharosespaltung ableiten, deren Integral sich den Beobachtungen gut anschließt. (Biochem. Ztschr. 49. 333—69. 27/3. [4/2.])

RIESSER.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Ein Enzym, das aus Ketoaldehyden Oxy-säuren bildet*. Kaninchen, welche per os pro kg Körpergewicht 1—1,5 g *Phenylglyoxal*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$, erhielten, schieden im Harn *l-Mandelsäure* u. Hippursäure aus. Ließ man einen wss. Extrakt aus Kaninchenleber, Pankreas, Herz, Muskulatur, Niere, Blut, Milz oder Gehirn bei 37° in Ggw. von Toluol 24 Stdn. lang auf eine Lsg. von Phenylglyoxal und $NaHCO_3$ einwirken, so ließ sich im Reaktionsprod. gleichfalls *l-Mandelsäure* nachweisen, und zwar wurden 40—60% des verwandten Phenylglyoxals in *l-Mandelsäure* übergeführt. Wurde der Gewebsextrakt vor Zusatz des Phenylglyoxals zum Sieden erhitzt, so wurde keine *l-Mandelsäure* gebildet; es handelt sich demnach um eine Enzymwrkg. — *Methylglyoxal* wird durch Hundeleberextrakt sehr rasch zers. unter B. von Milchsäure. (Journ. of Biol. Chem. 14. 155—57. März. New York. HERTER Lab.)

HENLE.

J. Houdas, *Über die Gegenwart von Cholin oder ähnlichen Basen im Speichel des Pferdes*. Der Speichel der Pferde enthält nach den Beobachtungen des Vfs. stets Cholin oder andere Basen dieser Gruppe, gleichgültig, welche Futtermengen den Tieren gegeben wurden, und wieviel Zeit seit der Fütterung verstrichen war. Der Nachweis der Cholinbasen erfolgte mit Hilfe des BOUCHARDAT'Schen Reagenses. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 824—26. [10/3.*])

DÜSTERBEHN.

Heinrich Davidsohn, *Über die Abhängigkeit der Lipase von der Wasserstoff-ionenkonzentration*. Frühere vergleichende Unterss. des Vfs. über die Lipasen des

menschlichen Magensaftes und des tierischen Pankreasextraktes (Biochem. Ztschr. 45. 284; C. 1912. II. 1878) werden durch ausführlichere Versuchsreihen am Magen- und Duodenalsaft von Säuglingen ergänzt. Die Studien gelten insbesondere der Abhängigkeit der Lipolyse von der H-Ionenkonzentration und sind, wie in den früheren Verss., unter Anwendung von Tributyrinlsg. als Substrat mit Hilfe der stalagmometrischen Methode ausgeführt. Sie führten zu folgenden, vom Vf. zusammengefaßten Ergebnissen.

Die *Lipase* des Duodenalsaftes (*Pankreaslipase*) von Säuglingen (mittels Duodenalsonde gewonnen) zeigt das Optimum ihrer Wrkg. bei einer $[H^+]$ von $3,2 \times 10^{-9}$ ($p_H = 8,5$). Auf Grund einer größeren Versuchsreihe mit dem gleichen Ferment wurde der bei jeder $[H^+]$ vorhandene relative Fermentgehalt berechnet u. graphisch als Funktion der H-Ionenexponenten dargestellt. Dabei ergab sich eine Kurve, die erstens mit der Dissoziationskurve einer schwachen S. übereinstimmt, u. zweitens, der Größenordnung nach, fast identisch ist mit der auf die gleiche Weise früher von MICHAELIS und DAVIDSOHN (Biochem. Ztschr. 36. 280; C. 1911. II. 1832) für das Trypsin experimentell festgestellten Kurve. Im Hinblick darauf wird der Analogieschluß gezogen, daß auch die Lipase des Pankreas ein amphoterer Elektrolyt ist mit der Säuredissoziationskonstante $K_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$. Die lipolytische Wirksamkeit ist demgemäß an die Fermentanionen gebunden u. geht ihrer Menge genau proportional. — Die *Lipase des Magensaftes* hat ein breites Optimum, das bei einer $[H^+]$ von 10^{-5} bis 10^{-4} liegt. Die auf die gleiche Weise wie bei der Pankreaslipase bestimmte Kurve zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit der früher (Biochem. Ztschr. 35. 386; C. 1911. II. 1248) für das Invertin gefundenen u. wird als Säuredissoziationsrestkurve eines schwachen Ampholyten mit der Konstanten $K_a = 4,5 \cdot 10^{-7}$ gedeutet. In diesem Falle ist also das wirksame Prinzip an den Dissoziationsrest gebunden, und das Optimum entspricht dem isoelektrischen Punkt des Ampholyten, dessen Basendissoziationskonstante auf 10^{-12} geschätzt wird. Die festgestellte Divergenz im Verhalten der Pankreas- u. der Magenlipase gilt als Beweis der Existenz zweier verschiedener Lipasen; Vf. benutzt diese Verschiedenheit zur Begründung einer Methode, welche im einzelnen Falle die Ggw. von Magen- oder Pankreaslipase oder beider zusammen erkennen läßt. Die Anwendung der Methode auf die Unters. des Mageninhaltes von Säuglingen bei Ernährung mit den üblichen Milchmischungen läßt erkennen, daß die Annahme eines Rückfließens von Pankreassaft in den Magen unbegründet ist. Orientierende Versuche über die Abhängigkeit der in der Frauenmilch vorkommenden Lipase von der H-Ionenkonzentration zeigen, daß dieses Ferment sich genau wie die Pankreaslipase verhält. (Biochem. Ztschr. 49. 249—77. 22/3. [2/2.] Berlin. Städt. Kinderasyl und Waisenhaus.)
RIESSER.

Anna Drzewina und **Georges Bohn**, *Anoxybiose und chemische Polarität*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1639; C. 1912. II. 852.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vf. beobachtet, daß bei den Plattwürmern u. *Convoluta* eine Art von chemischer Polarität existiert, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß das vordere Ende des Körpers der Entziehung des O durch Pyrogallol gegenüber weit widerstandsfähiger ist, als das hintere Ende. Es ist möglich, daß die größere Widerstandsfähigkeit des Kopfendes darauf zurückzuführen ist, daß dieser Teil reicher an Sauerstoffreserven ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 810—12. [10/3.*])
DÜSTERBEHN.

Lawrence J. Henderson und **Walter W. Palmer**, *Über die äußersten Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration des menschlichen Harns*. (Vgl. S. 946.) Es wurde die H-Ionenkonzentration menschlichen Harns nach Verabreichung von

NaH_2PO_4 u. von NaHCO_3 bestimmt. Der unter der Einw. von NaH_2PO_4 beobachtete höchste Aciditätswert beträgt 10^{-6} ; der unter Einw. von NaHCO_3 beobachtete höchste Alkalinitätswert $10^{-8.7}$. (Journ. of Biol. Chem. 14. 81—85. März. Massachusetts General Hospital.)
HENLE.

H. S. Raper, *Die Funktion der Leber beim Fettstoffwechsel. I.* Um zu erfahren, ob gesättigte höhere Fettsäuren in der Leber in ungesättigte SS. umgewandelt werden, verabreichte man Katzen und Hunden per os, intravenös oder durch Injektion in den Dünndarm Cocosnußöl, bestimmte den Ölgehalt des Magendarmtrakts, trieb die von der Leber aufgenommenen flüchtigen SS. mit Dampf über und ermittelte, wieviel Jod sie absorbierten. Eindeutige Resultate hat die Unters. nicht ergeben. (Journ. of Biol. Chem. 14. 117—34. März. Univ. of Toronto.)
HENLE.

Hans Steck, *Über den Ort der Eiweißsynthese und die Erzielung minimalen Stickstoffgleichgewichtes mit Eiweißkörpern verschiedener Zersetzlichkeit.* Die Frage, ob die Synthese der aus dem Nahrungseiweiß stammenden Verdauungsprodukte zu Körpereiwweiß in der Darmschleimhaut oder auch anderwärts stattfindet, sucht Vf. dadurch zu prüfen, daß er untersucht, ob Eiweißkörper verschiedener Zersetzlichkeit in gleichem oder verschiedenem Grade befähigt sind, Körpereiwweiß zu ersetzen. Die Synthese von körpereigenem Eiweiß in der Darmwand setzt voraus, daß alle Bausteine gleichzeitig vorhanden sind; ein Eiweißkörper, dessen Zersetzung im Darmkanal unvollständig, bezw. langsam vor sich geht, müßte also weniger befähigt sein, Körpereiwweiß zu ersetzen, als ein vollständig und schnell zersetzlicher. Die Versuchsanordnung gestaltete sich folgendermaßen. Durch eine möglichst N-arme und hohlenhydratreiche Kost wurde die N-Abgabe des Körpers (Selbstvers.) auf jenes Minimum gebracht, das der Abnutzungsquote nach RUBNER entspricht. Nach 3 Vortagen wurde am Versuchstage der N der Abnutzungsquote durch die entsprechende Menge eines Eiweißkörpers ersetzt und festgestellt, inwieweit ein vollkommener Ersatz, also minimales N-Gleichgewicht, eintritt; ein Nachttag folgte als fünfter Untersuchungstag. Es zeigte sich, daß Rindfleisch, Ovalbumin u. Casein in gleichem Maße minimale N-Gleichgewicht bewirkten. Da diese Eiweißkörper eine sehr verschiedene Zersetzlichkeit im Tierkörper haben, ihre Zerfallsprodukte also nicht in gleichem Maße jedesmal in der Darmschleimhaut zur Verfügung stehen, so spricht ihre gleiche Fähigkeit, die Abnutzungsquote zu ersetzen, gegen die Annahme einer ausschließlichen Synthese des Körpereiwweißes in der Darmwand. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß, besonders bei Zugabe des leicht zersetzlichen Caseins, die N-Ausscheidung auch am Nachtage stark herabgesetzt ist. Vf. sieht in dieser wiederholt beobachteten Erscheinung einen Beitrag zu der Annahme einer Synthese von Körpereiwweiß aus abgespaltenem N des Nahrungseiweißes und N-freien, den Kohlenhydraten der Nahrung entstammenden, Oxyssäuren.

Hämoglobin in geringen Mengen vermochte kein N-Gleichgewicht herzustellen, was an seiner schlechten Resorbierbarkeit, z. T. vielleicht an seiner speziellen Konstitution als Histon gelegen sein mag. Der Ovalbumin-N wird, wie schon FALTA (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 86. 517) zeigte, sehr langsam ausgeschieden. Nach den Zahlen, die Vf. für den Kot-N nach Ovalbuminzugabe fand, scheint eine ziemlich starke Resistenz gegenüber den Verdauungssäften der Grund dieses Verhaltens zu sein. Bei mehrtägiger Superponierung von Ovalbumin zur Standardkost trat starke Vermehrung des Kot-N ein, wodurch die Erzielung eines länger andauernden minimalen N-Gleichgewichtes vereitelt wurde. (Biochem. Ztschr. 49. 195—224. 22/3. [26/1.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Fred C. Koch, *Über die Natur des jodhaltigen Komplexes des Thyreoglobulins.* Es wurden der Jodgehalt und die physiologische Wrkg. von getrockneter Schild-

drüsensubstanz vom Schwein, von Thyreoglobulin aus Schweineschilddrüsen, von verschiedenen Prodd. der Hydrolyse dieses Globulins u. von synthetischem Tetra-jodhistidinanhydrid und Jodtryptophan bestimmt. Die quantitative Ermittlung der physiologischen Wirksamkeit der Präparate geschah unter Verwendung von Mäusen mit Hilfe der HUNTSchen Acetonitrilprobe. Die Verss. lehren, daß die physiologische Wirksamkeit unveränderten Schilddrüsengewebes quantitativ von dessen Jodgehalt abhängt, daß die Wirksamkeit des Schilddrüsengewebes ausschließlich der Thyreoglobulinfraktion zukommt, und daß in der aus diesem Globulin zu gewinnenden Metaproteinfraktion die von 1 Atom Jod ausgeübte physiologische Wrkg. noch die gleiche ist wie die auf 1 Atom Jod entfallende Wrkg. der ganzen Schilddrüse. Die übrigen untersuchten Hydrolyseprodd. (primäre Albumose, Jodothyryn, sekundäre Albumose) zeigen ein allmähliches Absinken der auf 1 Atom Jod umgerechneten physiologischen Wirksamkeit. Tetra-jodhistidinanhydrid u. Jodtryptophan zeigen keine durch die HUNTSche Methode nachweisbare schilddrüsenartige Wirksamkeit. (Journ. of Biol. Chem. 14. 101—16. März. Chicago. Biochem.-pharmakol. Univ.-Lab.)

HENLE.

J. E. Sweet und A. I. Ringer, *Die Wirkung von Phlorrhizin bei Hunden mit Eckischer Fistel*. Es wurde die Zuckerausscheidung durch phlorrhizinisierte Hunde mit ECKScher Fistel untersucht. Dieselbe unterschied sich in keiner Weise von der durch phlorrhizinisierte Hunde ohne ECKSche Fistel. Auch auf die B. von Extraglucose aus Glykokoll durch phlorrhizinisierte Hunde hatte die ECKSche Fistel keinerlei Einfluß. (Journ. of Biol. Chem. 14. 135—38. März. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

HENLE.

J. H. Austin und A. I. Ringer, *Die Wirkung von Phlorrhizin bei einem milzlosen Hunde*. Die Zuckerausscheidung eines phlorrhizinisierten Hundes, dessen Milz man exstirpiert hatte, unterschied sich in keiner Weise von der anderer phlorrhizinisierter Hunde. (Journ. of Biol. Chem. 14. 139. März. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

HENLE.

E. Salkowski, *Über das Verhalten des Quecksilbers gegenüber dem menschlichen und auch tierischen Organismus bei den üblichen therapeutischen Applikationsarten. Neue Methode für den quantitativen Nachweis des Quecksilbers im Harn und in den organischen Geweben. Bemerkungen zu der gleichlautenden Arbeit Hans Buchtalas* (vgl. S. 1529). Berichtigung einer Angabe BUCHTALAS über eine Methode des Vf. zum Nachweis des Quecksilbers im Harn. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 67—68. 18/3. [22/2].)

FÖRSTER.

Thor Stenström, *Über die Kaffeinhyperglykämie*. Mit Hilfe der von BANG angegebenen Mikromethode zur Best. des Blutzuckers (vgl. S. 1545) wird der zeitliche Verlauf der nach Injektion von Kaffeinpräparaten (Na-Theobrominosalicylum und Na-Coffeinosalicylum) eintretenden Hyperglykämie bei Kaninchen studiert. Es tritt etwa 1 Stde. nach der subcutanen Injektion eine schnelle Steigerung des Blutzuckergehaltes ein, die bis zur zweiten Stunde ihr Maximum erreicht hat. Je nach der zugeführten Menge bleibt dieser Maximalwert längere oder kürzere Zeit bestehen, um dann allmählich abzusinken. Das Maximum der Blutzuckermenge betrug im allgemeinen ca. 0,25%. In den Fällen, wo, besonders bei Kaffeininjektion, Krämpfe auftraten, stiegen die Blutzuckerwerte mit dem Einsetzen der Krämpfe und der Asphyxie plötzlich sehr hoch an, um unmittelbar danach ebenso rapide wieder abzusinken. (Biochem. Ztschr. 49. 225—31. 22/3. [30/1.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

L. Wacker und W. Hueck, *Chemische und morphologische Untersuchungen über die Bedeutung des Cholesterins im Organismus*. (Vgl. WACKER, Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 383; C. 1912. II. 2131.) Vff. bestimmten den Cholesterin- und Cholesterinestergehalt in normalen und pathologischen Nebennieren durch histologische Unters. (Best. der doppeltbrechenden Substanz) und auf chemischem Wege (Methode von WINDAUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 110; C. 1910. I. 1752). Aus der mkr. Unters. läßt sich ein ungefährer Anhaltspunkt über die Menge der vorhandenen Cholesterinester gewinnen. Für eine normale Nebenniere ergab sich durchschnittlich 0,10—0,15 g Cholesterinester und ca. 0,4 g Cholesterin. Unter pathologischen Verhältnissen steigen die Cholesterinester um das 5—7fache oder nehmen bis um das 10fache ab. Der Cholesteringehalt bleibt ziemlich konstant. Es scheint, daß das freie Cholesterin einen integrierenden stabilen Zellbestandteil darstellt, während es in Form der Ester als ein vorwiegend labiles Element den Zellen der Nebennierenrinde zur Verfügung steht. Die Nebenniere zeigt häufig einen sehr reichlichen Gehalt an Cholesterinestern bei Atherosklerose, chronischen Nierenleiden, Diabetes und während der Schwangerschaft, einen stark herabgesetzten Gehalt dagegen bei allen länger bestehenden infektiösen und septischen Prozessen, Carcinomen und Tuberkulosen.

Otto Köhler erbrachte durch Cholesterinbest. im Blutserum den Beweis, daß der Gehalt der Nebenniere an Cholesterinestern innig mit dem Blut und seinem Gehalt an diesen Substanzen zusammenhängt. Die Best. des freien Cholesterins erfolgte durch Best. der Schutzkraft des Serums gegen die Saponinhämolyse. Die Cholesterinester der Nebennierenrinde ließen sich experimentell (durch Saponininjektion) vom Blut aus beeinflussen, und zwar ließen sie sich sowohl stark verringern, als auch stark vermehren. — In einer ausführlichen Besprechung der Methode von WINDAUS werden sämtliche Fehlerquellen dieser Methode erörtert. Diese machen sich besonders bei der Best. des als Ester vorhandenen Cholesterins bemerkbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 373—94. 25/3. München. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. A. Withers, B. J. Ray, R. S. Curtis und G. A. Roberts, *Studien über Baumwollsamemehlvergiftung. I. Pyrophosphorsäure*. Es wurde die Wrkg. der Verfütterung von Baumwollsamemehl, Na-Pyrophosphat, eines Pepsin-Pankreatinextraktes aus Baumwollsamemehl, eines wss. Extraktes aus Baumwollsamemehl, des bei Behandlung von Baumwollsamemehl mit W., Pepsin und Pankreatin verbleibenden Rückstandes u. des bei Extraktion von Baumwollsamemehl mit NH_4 -Citrat verbleibenden Rückstandes bei Kaninchen beobachtet. Die Verss. lehren, daß der Pepsin-Pankreatinrückstand toxischer ist als der wss. oder Pepsin-Pankreatinextrakt aus dem Mehl; daß eine Baumwollsamemehlfraction, die nicht-toxische Mengen von Pyrophosphorsäure enthält, gleichwohl toxisch wirken kann; u. daß Pyrophosphorsäure als das die giftigen Eigenschaften des Baumwollsamemehles bedingende Agens nicht anzusehen ist. (Journ. of Biol. Chem. 14. 53—58. März. Raleigh, North Carolina.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. J. Klyver, *Die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der alkoholischen Gärung*. Bericht über die in den letzten 10 Jahren ausgeführten Arbeiten. (Chemisch Weekblad 10. 239—52. 22/3.) HENLE.

Charles Lepierre, *Über die Nichtspezifizität des Zinks als biologischer Katalysator für die Kultur des Aspergillus niger. Sein Ersatz durch andere Elemente.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 285—94. 20/3. — C. 1913. I. 948. 1125.)

DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen und F. Egger, *Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen.* VII. Mitteilung. *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Bacillus kiliense in konstant zusammengesetzten Nährböden.* (Vgl. FRANZEN, EGGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 177; C. 1912. II. 1142.) Zu den Verss., die bei 17, 21 und 27° ausgeführt wurden, wurden künstliche Nährböden in Anwendung gebracht. Während aus den makroskopischen Bildern der Verss. bei 17 und 27° die Verschiedenheit der Zahlen untereinander auf einen verschiedenen physiologischen Zustand der Bakterien zurückzuführen ist, erklärt sich die Verschiedenheit des Ameisensäurevergärungsvermögens bei den Verss. bei 21° mit einer Verschiedenheit des physiologischen Zustandes. Es wurde makroskopisch festgestellt durch den Verlust des Farbstoffbildungsvermögens des Bacillus kiliense zu verschiedener Zeit. In den Gärverss. bei 17° wurde bei einer Serie am ersten Tage 7—8% Ameisensäure vergoren; in einer anderen Serie setzte die Vergärtigkeit erst am zweiten Tage ein. Bei höherer Temp. setzt die Gärtigkeit energischer ein; ein Einfluß der Temp. auf die Menge der gebildeten Ameisensäure ist nicht anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 226—48. 31/1. [3/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im zweiten Halbjahre 1912.* (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 563; C. 1912. II. 1784.) Zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten auf genanntem Gebiete. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 139—44. 1/3. 178—84. 15/3. Dresden. Physiolog.-chem. Vers.-Stat. d. Kgl. Tierärztl. Hochschule.) RÜHLE.

Amedeo Colombano, *Ein Fall einer mehrfachen Arsenvergiftung durch Gebrauch eines Schwefelsäureballons.* (An Stelle des S. 1219 abgedruckten Referats ist folgendes zu setzen. Die Red.) Ein Ballon, welcher rohe H_2SO_4 zur Herst. von Selterswasser enthalten hatte, war zum Transport von Trinkwasser benutzt worden. Nach Genuß des W. erkrankten 6 Personen, von denen 2 starben. Eine Unters. ergab, daß sich in dem Ballon bis zu ca. $\frac{1}{3}$ seiner Gesamthöhe ein weißer, krustiger Überzug befand, der bei der Analyse einen Gehalt von 1,82% As_2O_3 ergab. Infolge ihrer schweren Löslichkeit in W. war die aus der H_2SO_4 stammende As_2O_3 beim Reinigen des Ballons nicht entfernt worden, so daß reichliche Mengen zurückblieben, die sich später teilweise in dem Trinkwasser gelöst hatten und so die Ursache der Vergiftung wurden. (Giorn. Farm. Chim. 62. 57—59. Februar. [Januar.] Cagliari. Chem.-pharm. u. toxikol. Inst.) GRIMME.

A. Bömer, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle.* IV. Über gemischte Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure aus Schweinefett. (III. vgl. BÖMER und LIMPRICH, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 641; C. 1912. II. 703.) Es sollte versucht werden, nach dem Verf. der fraktionierten Lsg. aus Schweinefett reine Glyceride darzustellen, wie dies damit bereits bei Rinds- und Hammeltalg (vgl. BÖMER und HEIMSOTH, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 353; C. 1909. I. 1598) gelungen war. Zu dem Zwecke wurden 2 kg Schweinefett in 2 l Ä. gel. u. auskristallisieren gelassen; es wurden 3 Fraktionen erhalten, die weiter durch fraktionierte Lsg. aufgeteilt wurden. Wegen

der Einzelheiten dieser Unterss. muß auf das Original verwiesen werden; es gelang nachzuweisen, daß *Tristearin* im Schweinefett nicht vorhanden ist, im Gegensatz zu Rinds- und Hammeltalg (l. c.). Als unlöslichstes Glycerid des Schweinefettes wurde das α -Palmitodistearin (vgl. nachf. Ref.) festgestellt, das sich von dem im Hammeltalg gefundenen β -Palmitodistearin (l. c.) nach F. und Krystallform unterscheidet. Außerdem enthält das Schweinefett noch *Stearodipalmitin*; es ist unentschieden, ob es mit dem Stearodipalmitin des Hammeltalges identisch oder isomer ist. Die aus dem Schweinefette gewonnenen Glyceride zeigen, sowohl aus Lsg. krystallisiert als auch aus Schmelzfluß erstarrt, je denselben F. (Kennzeichen reiner, einheitlicher Glyceride), nämlich:

| | F. | Umwandlungspunkt |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Stearodipalmitin | 58,0° (korrigiert 58,2°) | 47,0° (korrigiert 47,1°) |
| α -Palmitodistearin | 68,0° („ 68,5°) | 51,3° („ 51,5°) |

Die Menge des erhaltenen Stearodipalmitins des untersuchten Schweinefettes betrug etwa 2%, die Menge des α -Palmitodistearins etwa 3%. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 321—53. 15/3. Münster i. W.) RÜHLE.

A. Bömer und R. Limprich, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle*. V. Die Bezeichnung der gemischten Glyceride und über synthetisches α -Distearin und β -Palmitodistearin. (IV. vgl. vorsteh. Ref.) 1. Die Bezeichnung der gemischten Glyceride. Bei den gemischten Glyceriden mit zwei verschiedenen Fettsäureradikalen empfiehlt sich die Säure, die in zwei Radikalen vorhanden ist, u. die dem Glycerid seinen vorwiegenden Charakter verleiht, als Stammwort zu wählen, und die Bezeichnung der anderen, nur mit einem Radikale vorhandenen Fettsäure der ersteren vorzuschicken, z. B. Palmitodistearin, Stearodipalmitin usw. Da es von den Glyceriden mit zwei verschiedenen Fettsäureradikalen zwei Isomere gibt, so empfehlen Vf., diese nach der Stellung der nur mit einem Radikale vorhandenen Säure zu unterscheiden, z. B. in den Glyceriden mit einem Palmitinsäure- u. zwei Stearinsäureradikalen wie folgt:

| | I. | II. |
|------------------------------|---|---|
| α -Stellung | $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ | $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}$ |
| β - „ | $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ | $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ |
| γ - „ | $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}$ | $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}$ |

das Glycerid I. als α -Palmitodistearin u. II. als β -Palmitodistearin zu bezeichnen. Die α - und γ -Stellungen sind gleichwertig.

Bei den gemischten Glyceriden mit drei verschiedenen Fettsäureradikalen wird empfohlen, zuerst die gesättigten Fettsäuren nach ihrer steigenden C-Atomzahl und dann die ungesättigten Fettsäuren anzugeben, z. B. Palmitostearolein. Von jedem dieser Glyceride sind 3 Isomere möglich, je nachdem, welches Säureradikal sich in β -Stellung befindet; es genügt, nur dieses in der Bezeichnung hervorzuheben, z. B. Palmito- β -stearolein, β -Palmitostearolein und Palmitostearo- β -olein.

2. Synthetische Darstellung von α -Distearin und β -Palmitodistearin. Da durch die Unters. der beiden im Hammeltalg und Schweinefett gefundenen, voneinander verschiedenen Palmitodistearine nicht entschieden werden konnte, welches die α - und welches die β -Verb. war, haben Vf. eine dieser Verb., und zwar das β -Palmitodistearin synthetisch dargestellt, wobei sie vom α -Distearin ausgingen. Die Darst. des α -Distearins geschah aus α -Dichlorhydrin u. K-Stearat nach dem von KREIS und HAFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2766; C. 1903. II.

895) abgeänderten GUTH'schen Verf. Das β -Palmitodistearin wurde aus α -Distearin und Palmitinsäure nach GUTH (Ztschr. f. Biologie 44. 78; C. 1903. I. 133) dargestellt. Die Ergebnisse dieser Unterss., auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, sind folgende: Bei der synthetischen Darst. von α -Distearin bildeten sich auch beträchtliche Mengen von Tristearin. Der F. des synthetischen α -Distearins beträgt $77,8^\circ$ (korr. $78,5^\circ$), einen sogenannten doppelten F. zeigt dieses Glycerid nicht. Bei der synthetischen Darst. des β -Palmitodistearins entstanden auch wesentliche Mengen von Tristearin und anscheinend auch von Stearodipalmitin. Das synthetische β -Palmitodistearin schm. bei rund 63° ; es stimmt hierin, sowie in seinem Verhalten beim Krystallisieren aus Ä. u. in der Krystallform mit dem Palmitodistearin aus Hammeltalg überein (vgl. vorsteh. Ref.); dieses ist daher als die β -Verb. anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 354 bis 366. 15/3.) RÜHLE.

A. Bömer und R. Limprich, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle*. VI. Die POLENSKEsche Differenzzahl und ihre theoretischen Grundlagen. (V. vgl. vorsteh. Ref.) Es sollte festgestellt werden, ob die von POLENSKE nachgewiesenen Unterschiede in den Differenzzahlen von Talg u. von Schweinefett (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 272; C. 1908. II. 1472) auf die Verschiedenheit der in beiden Fettarten nachgewiesenen unlöslichsten Glyceride zurückzuführen sind. Die angestellten Unterss., die zugleich eine Nachprüfung des Differenzzahlverf. nach POLENSKE an reinen Fetten und ihren Mischungen darstellen, ergeben zunächst, daß damit gröbere Verfälschungen von Schweinefett mit Talg nachzuweisen sind; ferner, daß in der Tat das Verf. auf der Verschiedenheit der Glyceride des Schweinefettes und der Talge beruht, und zwar im besonderen auf dem verschiedenen Verhalten des α -Palmitodistearins des Schweinefettes mit der Differenzzahl 18,4 und des β -Palmitodistearins der Talge mit der Differenzzahl 11,8. Verss., durch Krystallisation der Fette aus Lösungsmitteln, Best. der Differenzzahl der auskrystallisierten Glyceridgemische u. durch den Vergleich dieser Differenzzahlen mit den FF. dieser Glyceridgemische eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit des POLENSKEschen Differenzzahlverf. herbeizuführen, ergaben, daß auf diesem Wege eine solche Steigerung nicht möglich ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 367—86. 15/3.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Fr. Rolly und Fr. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. VII. Mitteilung. *Der Blutzucker bei Diabetes mellitus*. (VI. vgl. S. 1452.) Bei Diabetes mellitus ist die Menge des Blutzuckers erhöht; ein Parallelismus mit der Zuckerausscheidung im Harn besteht indessen nicht. Außerordentlich hohe Blutzuckerwerte werden im Coma gefunden. In allen Fällen ist das Blutplasma reicher an Zucker als das Gesamtblut. Nur in einem Fall von leichtem Diabetes fanden Vf. einen völlig normalen Zuckergehalt des Blutes, der selbst nach reichlicher Kohlenhydratkost, bei welcher der Harnzucker stark anstieg, die Grenzen des Normalen nicht überstieg. Auch bei Dextrosezufuhr verhielt sich der Blutzucker dieser Patienten wie der eines normalen Menschen. Die Niere scheint also in diesem Falle besonders exakt zu arbeiten. Der typische Diabetiker reagiert auf Dextrosezufuhr mit einer Erhöhung der Blutzuckermenge auf das Doppelte. Fleischzufuhr bewirkt beim schweren Diabetiker eine mäßige Erhöhung der Blutzuckermenge, und ähnlich wirkt Zufuhr von pflanzlichem Eiweiß (Aleuron). Weder bei normalen Menschen, noch bei fleischfressenden und pflanzen-

fressenden Tieren hat Eiweißgenuß eine derartige Wrkg. auf den Zuckergehalt des Blutes. (Biochem. Ztschr. 49. 278—92. 22/3. [4/2.] Leipzig. Medizin. Klinik.)
RIESSER.

Giacomo Pighini, *Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen*. V. Mitteilung. **Pietro Barbieri** und **Domenico Carbone**, *Biochemische Studien über die Gehirnschwellung*. (IV. vgl. S. 187.) a) *Die akute Schwellung des Gehirns und die kolloidale Lehre vom Ödem*. M. H. FISCHERS Lehre von der Entstehung des Ödems beruht auf dem experimentellen Beweis, daß verschiedenartige Gewebe einer experimentellen Quellung unterliegen können, wenn die Rk. des Mediums sich, insbesondere nach der sauren Seite hin, ändert. Vf. haben versucht, diese Lehre durch Experimente am lebenden Tier zu stützen, indem sie sich bemühten, durch Injektion von *Milchsäure* oder *Salzsäure* an Kaninchen irgendwelche ödemartige Erscheinungen hervorzurufen. Die Injektion geschah subdural, intravenös, intraarteriell und intramuskulär. Die Konzentration der Milchsäure war 1, 7, 10 u. 30%, die der HCl $\frac{1}{100}$ -n. Etwas anderes als hier und da ein entzündliches Ödem an der Injektionsstelle konnte bei diesen Verss. nicht festgestellt werden. Auch die Herabsetzung der Gewebsoxydation durch Morphiumpgaben oder CO-Vergiftung, die eine allzu schnelle Zerstörung der S. verhindern und ihre Wrkg. dadurch befördern sollte, änderte das negative Ergebnis nicht. (Biochem. Ztschr. 49. 293—316. 22/3. [4/2.] Reggio Emilia. Wissenschaftl. Lab. des Psychiatr. Inst.)
RIESSER.

Agrikulturchemie.

M. Bresaola, *Beitrag zur Bekämpfung der Kleeseide. Die Abtötung der Samen*. Die ausführlichen Verss. des Vf. ergaben, daß die Samen der Kleeseide durch halbstündiges Erhitzen auf 70° ihre Keimkraft verlieren, während Kleesamen hierdurch in ihrer Keimung nicht beeinträchtigt werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 89 bis 136. Bologna. Landwirtschaftl. Hochschule. Landwirtschaftl. Lab.)
GRIMME.

A. Demolon, *Untersuchungen über eine die Fruchtbarkeit steigernde Wirkung des Schwefels*. Die die Fruchtbarkeit steigernde Wrkg. des Schwefels (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 524; C. 1912. I. 1329) kann eine beträchtliche Intensität annehmen; sie dürfte zuzuschreiben sein einerseits einer Wrkg. auf die Mikroorganismen des Bodens, andererseits einer allmählichen Umwandlung in Schwefelsäure, welche nicht nur eine Quelle des Schwefels für die Pflanze sein, sondern auch zur Löslichkeitsvermehrung einiger mineralischer Elemente des Bodens beitragen kann, sei es direkt oder indirekt durch die B. von Calciumsulfat, welches die Bewegung des Kaliums beeinflußt. — Die Bewegung des Schwefels im Boden stellt einen Parallellfall zu der des Stickstoffs dar. — Vergleichsverss. mit Schwefel, schwefeliger S., Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure bei Zuckerrüben zeigen, daß Schwefelkohlenstoff die beste, Schwefelsäure gar keine Wrkg. ausübt. Bei einem normalen Ansatz von Dünger zeigt der Schwefel noch seine Wrkg.; bei Zusatz großer Mengen organischen oder Mineräldüngers wird seine Wrkg. aber herabgesetzt, bezw. vernichtet. Der Zusatz von Schwefel wirkt besonders gut bei Kartoffeln. Zusatz von Schwefel mit gleicher Dosis von Stickstoff hat dieselben Resultate ergeben, wie eine vollständige Mineräldüngung (Superphosphat, Gips, Kaliumsulfat). (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 725—28. [3/3.*])
BLOCH.

L. Moreau und **L. Vinet**, *Über die vergleichsweise Wirkung des Arsens und Bleis bei der gegen die Cochyliislarven gerichteten Behandlung*. Es war von den Vf.

mehrfach festgestellt worden, daß in den mit Bleiarseniat erfolgreich behandelten Weinbergen die der sofortigen Vernichtung entgangenen Cochylislarven klein, schwächig und gelblich waren und wenig Schaden anrichteten, während die Larven, welche eine andere insektentötende Behandlung, z. B. mit Nicotin, überstanden hatten, zu derselben Zeit ein normales Aussehen hatten, vollständig entwickelt und lebensfähig waren. Um zu entscheiden, ob dieser Erfolg der Bleiarseniatbehandlung auf Rechnung des As oder des Pb zu setzen sei, haben Vf. gewisse Reben mit Zinkarseniat, Calciumarseniat, Bleiarseniat, Bleiacetat u. Bleicarbonat behandelt u. etwa 3 Wochen nach der ersten Behandlung an mindestens 10 Stöcken einer jeden Parzelle die Larven gesammelt und gewogen. Es ergab sich, daß in den mit As-Verbb. behandelten Parzellen die Larven das geringste Gewicht zeigten, während dieselben in den nur mit Bleisalzen behandelten Gegenden ihr normales Gewicht zeigten. Von den Arsenverbb. wirkte Bleiarseniat am besten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 906—8. [17/3.*])

DÜSTERBEHN.

L. Bernardini und G. Mazzone, *Die Lateritbildung in Böden Süditaliens*. Die Vf. bestimmen zur Feststellung des Grades der Lateritbildung die Löslichkeit des Bodens in HCl (D. 1,20) u. in konz. H_2SO_4 . 5 g Boden werden dreimal durch Kochen mit je 80 cem HCl (D. 1,20) $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. ausgekocht. Der unl. Rückstand wird mit NaOH neutralisiert und sodann mit einer genügenden Menge NaOH (D. 1,04) 5 Min. lang bei 50—60° digeriert, um die durch Säurebehandlung in Freiheit gesetzte SiO_2 zu lösen. Vereinigen der Lsgg. und Bestimmen von SiO_2 und Al_2O_3 und des Verhältnisses $\frac{\text{Moleküle } SiO_2}{1 \text{ Molekül } Al_2O_3}$ (A). Der bei vorbeschriebener Behandlung ungel. verbleibende Teil wird mit 10—20 cem konz. H_2SO_4 zur Trockne verdampft, mit NaOH neutralisiert, mit 80 cem Sodalsg. (D. 1,06) 20 Min. bei 50 bis 60° ausgezogen und in der erhaltenen Lsg. SiO_2 und Al_2O_3 bestimmt und aus den erhaltenen Werten das Verhältnis $\frac{\text{Moleküle } SiO_2}{1 \text{ Molekül } Al_2O_3}$ (B) berechnet. Beträgt das Verhältnis A 3 oder mehr, so kann man auf eine normale, tonige Zers. schließen, sinkt A beträchtlich unter 3 unter gleichzeitigem Steigen von B über 3, so liegt eine ausgesprochene Lateritzers. vor. Die so vorgenommene Unters. von zahlreichen Böden Süditaliens ergab ein beträchtliches Überwiegen der lateritartigen Zersetzungsprodd. im Gegensatz zu den Böden Mittelitaliens. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 146—56. [November 1911.] Portici. Chem.-landwirtschaftl. Unters.-Station.)

GRIMME.

G. de Angelis d'Ossat, *Über die Verbesserung eines Ackerbodens aus der Gegend von Rom*. Vf. berichtet über seine Verss. zur Verbesserung eines humusarmen, sehr wasserdurchlässigen Bodens. Als Zusätze wurden gewählt vulkanischer Tuff, sandiger Tuff und Mergel. Aus den an vielen Tabellen erläuterten Verss. wurde der Beweis geführt, daß zur Verbesserung schlechter Böden sich am besten der Mergel eignet, dann folgt der vulkanische Tuff und dann erst der sandige Tuff. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 246—52. 16/2.)

GRIMME.

W. E. Tottingham und C. Hoffman, *Wirkung von gärendem Mist auf Düngersphosphate*. Die Vf. kommen auf Grund ihrer an einem reichlichen Tabellen- und Bildermaterial erläuterten Verss. zu nachstehenden Schlüssen: Eine vier- bis sechsmonatliche Gärung bewirkt einen Verlust an wasserl. P_2O_5 sowohl im Dünger wie in Düngermischungen mit Phosphaten. Die unl. gewordene P_2O_5 ließ sich nicht immer in Ammoniumcitratlsg. oder in 5-n. HNO_3 in Lsg. bringen. Ammoniumcarbonatlsg. löst nicht besser wie W. die P_2O_5 in gegorenem Dünger, gesättigte

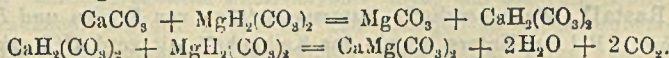
CO₂-Lsg. bietet ebenfalls keinen merkbaren Vorzug als Lösungsmittel, wenn die Gärung erst kurze Zeit im Gange war, nach zehnmonatlicher Gärung wirkte sie bedeutend stärker. Zusätze von Chlf. oder Formaldehyd, wodurch die Gärung aufgehoben wurde, vermindern das Unlöslichwerden der P₂O₅. Reinkulturen der Gärungsbakterien bewirkten einen starken Rückgang der Löslichkeit. Betreffs der Düngeverss. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 199—209. März 1913. [21/10. 1912.] Madison. Landwirtschaft.-chem. u. bakteriolog. Lab. der Wisconsin Versuchsstation.) GRIMME.

Th. Remy, *Beiträge zur Kultur wichtiger Nutzpflanzen. Anbauversuche mit Zuckerrüben* zeigten, daß der Nährstoffverbrauch für die Ernteeinheit Rüben und Zucker in weiten Grenzen schwankt. Für diese Schwankungen kommen verschiedene Faktoren in Betracht. *Anbauverss. mit der Kohlrübe* ergaben, daß diese wie alle Hackfrüchte zur Erzeugung großer Ernten viel Nahrung nötig hat. Sie nähert sich in dieser Beziehung der Zuckerrübe, mit der sie im Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäurebedarf fast vollständig übereinstimmt. (Landw. Jahrb. 43. 437—99. 31/12. 1912. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Boden- und Pflanzenbaulehre.) KEMPE.

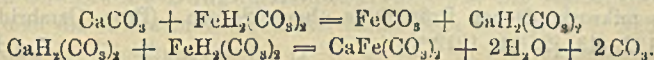
Franz Schmidt, *Über den Sandgehalt und sonstige Verunreinigungen der Kraftfuttermittel*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Großhändler in Düng- und Kraftfuttermitteln am 18/11. 1912.) Zusammenfassende Betrachtung über den gegenwärtigen Reinheitszustand der Kraftfuttermittel. Vf. weist auf die Verschiedenheit der Stoffe hin, die als „Sand“ schlechthin bezeichnet werden, aber je nach ihrer Art ganz verschiedene Beurteilung erheischen. Weiterhin werden noch die Verunreinigungen durch Ricinussamen, die Ausputzfrage im Leinkuchenmehle, sowie Verunreinigungen von Palmkern- und Cocoskuchenmehl durch Anteile des Kernes der Dhumpalme, deren Kerne wie die Steinnüsse auch in der Knopfindustrie verwendet werden, besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 83—87. 15/3. 1913. [23/11. 1912.] Hamburg 8.) RÜBLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. A. Redlich und O. Großpietsch, *Die Genesis der krystallinen Magnesite und Siderite*. Die Arbeit enthält eine große Zahl von GROßPIETSCH ausgeführter Analysen, welche einen Einblick in die komplizierten Vorgänge gestatten, durch welche die Magnesit- und Sideritlagerstätten der Alpen, unter sich genetisch ident, auf metamorphem Wege entstanden sind. Insbesondere werden Analysen von Fossilien gegeben, deren Kalk in Dolomit oder in *Magnesit* umgewandelt ist, während das einhüllende Gestein noch Kalk oder Dolomit ist. Ob sich der Dolomit in Magnesit umzuwandeln vermag, steht nicht fest, jedenfalls existieren in der Natur keine Übergangsglieder, andererseits ist aber ohne die Annahme jener Umwandlung die Magnesitierung von Muschelschalen im Dolomit kaum zu erklären. Denkbar wäre noch die Magnesit- u. nebenher Dolomitbildung auf direktem Wege nach den Gleichungen:



Der *Siderit* der Ostalpen tritt in ausgesprochenen Gängen, und zwar in metamorphen Lagern auf. Seine epigenetische Natur ist erst neuerdings sicher gestellt worden. Der Chemismus der Sideritgenese muß analog dem beim Magnesit sein, nämlich:



Hiernach bildet sich zuerst Siderit dann *Ankerit*, für welchen Gang die Vff. auch Belegstücke abbilden. Besonders interessant ist die Tatsache, daß fast alle alpinen Siderite $MgCO_3$ enthalten, und daß die mit ihnen auftretenden Ankerite reicher daran sind. Hierdurch wird die Hypothese der metasomatischen Verdrängung des Kalkes durch Mg- und Fe-reiche Lsgg. zur Gewißheit erhoben, über die Zufahrtswege und die Herkunft der Lsgg. herrscht aber noch keinerlei Sicherheit. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 90—101. Februar. Leoben.) ETZOLD.

Ugo Panichi, *Millosevichit, ein neues Mineral von Furaglione di Levante von der Vulkaninsel*. Das neue Mineral findet sich in schön blauen Krusten mit glasartigem Glanz. Seine Oberfläche ist mit fast farblosen Warzen besetzt, die aus triklinen Krystallen zusammengesetzt sind. Infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften überzieht sich das Mineral alsbald unter Verlust der blauen Färbung mit einem hellgrauen Überzuge. Es scheint ein normales Eisen-Aluminiumsulfat zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 303. 2/3.) GRIMME.

Jonescu Bujor, *Untersuchung eines Hornfels mit Andalusit und Cordierit eingeschlossen in dem Granitstock von Susita*. Nach dem vorliegenden verbesserten Abdruck ist in dem Referat, S. 105S, zu ändern, daß das Gestein 12,5% Oligoklasandesin enthielt, u. 30—35% desselben Anorthit sind. (Bull. de l'Acad. Roum. I. 186. 10/2.) ETZOLD.

H. Preiswerk, *Über einige Zinnerzlagertstätten in Spanien und Portugal*. Vff. beschreibt die Vorkommnisse von Almaraz, Lumbrales und Pozo d'oro bei Mirandella. Die Erze sind durchweg an Quarzgänge und -adern gebunden, und zwar entweder nur im Granit oder als selbständige, die Schiefer durchbrechende Erzgänge in einiger Entfernung vom Granit. Das Zinn findet sich nur als Zinnstein. Begleitminerale sind Turmalin und ziemlich häufig Arsenkies. Da der durchschnittliche Gehalt an Bergzinn meist 1% noch nicht erreicht, könnte nur ganz rationeller Abbau im Großen lohnen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 74—81. Februar. Basel.) ETZOLD.

F. H. Hatch, *Bemerkenswertes Beispiel vollständiger Gesteinszersetzung durch Verwitterung*. In Diamantina, Minas Geraes, Brasilien, werden die oktaedrischen oder rhombendodekaedrischen, von einer dünnen chloritischen Haut überzogenen Diamanten in einem Konglomerat gefunden, welches durch langdauernde Verwitterung so vollständig zersetzt ist, daß es bis zur größten erreichten Tiefe mit der Schaufel umgearbeitet werden kann. Die wohl gerundeten Gerölle bestehen aus Quarz, Gangquarz, einem Seifenstein (zersetzt vulkanisches Olivinegestein) und aus Quarzturmalinfels. Alle diese Gerölle lassen sich zwischen den Fingern leicht zu Pulver oder zu Körnern zerdrücken. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. I. 62—64. [25/11. 1912*].) ETZOLD.

B. H. Rastall, *Die mineralische Zusammensetzung von Sanden und Kiesen aus Cambridgeshire*. Bei der Unters. wurde der Kalkgehalt mit verd. HCl erkannt und entfernt und Wert darauf gelegt, daß alsdann durch langes und unter Umständen wiederholtes Kochen in starker HCl die Eisenoxyde beseitigt wurden, welche oft Häute über den Körnern bilden und letztere dadurch unkenntlich machen. Die weitere Trennung wurde mit Bromoform vorgenommen und die Unters. mit der Prüfung des mikroskopischen Präparates abgeschlossen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. I. 132—43. [25/11. 1912*].) ETZOLD.

B. B. Dole, *Die Zusammensetzung der Salzquellen der Silver Peak Marsch, Nevada*. (Mit Analysen von **Walton van Winkle** u. **A. R. Merz**.) Vollständige Analysen von zahlreichen Solen und Wässern der Silver Peak Marsch. Das ganze Becken zeichnet sich durch großen Reichtum von NaCl aus. Geringe Ablagerungen von Kaliumsalzen konnten festgestellt werden. Bis zu einer Tiefe von 50 Fuß besteht der Grund aus salzhaltigem Ton mit Einlagerungen von kristallisiertem Salz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 196—98. März 1913. [12/11. 1912.] Washington D.C. U.S. Geolog. Survey.) GRIMME.

Walton van Winkle und **N. M. Finkbiner**, *Zusammensetzung des Wassers des Kratersees in Oregon*. Vollständige Analyse des W. des Kratersees, des Wood- und des Roguaflusses. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 198—99. März 1913. [14/11. 1912.] Salem, Oregon. U.S. Geolog. Survey.) GRIMME.

Analytische Chemie.

J. B. Rather, *Anwendung der Ammoniumcarbonatmethode zur Bestimmung von Humus in hawaiischen Böden*. Die in üblicher Weise hergestellte Humuslg. wird klar filtriert, 100 ccm gibt man in einen Meßkolben und erhitzt nach Zusatz von 2 g Ammoniumcarbonat 1 Stde. lang im Wasserbade. Nach dem Abkühlen auf 100 ccm wieder auffüllen, über Nacht stehen lassen, dann 50 ccm der klaren Fl. in gewogener Schale abdampfen, Rückstand bei 100° 3 Stdn. trocknen, wägen, veraschen und abermals wägen. Differenz beider Wägungen = Humus. Die Methode gibt sehr gut untereinander stimmende Resultate. Der erhaltene Humus zeichnet sich durch äußerst geringen Aschengehalt aus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 222—23. März 1913. [12/11. 1912.] Texas. Texas Agricult. Exp. Station, College Station.) GRIMME.

Eilhard Alfred Mitscherlich und **Wilh. Simmermacher**, *Zur Düngemittelanalyse*. I. Die Sandkulturversuche oder die Resultate unserer pflanzenphysiologischen Düngemittelanalyse. (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 75. 231; C. 1911. II. 1056.) Aus der logarithmischen Formulierung des *Gesetzes vom Minimum* haben Vf. rein theoretisch geschlossen, daß das Verhältnis, in dem die Wirkungsfaktoren verschiedener Düngemittel zueinander stehen, ein konstantes ist, sofern die Verss., aus denen das Verhältnis gefolgt wird, unter konstanten Vegetationsbedingungen angestellt werden. Durch *Düngungsversuche an Hafer mit verschiedenen Phosphaten* konnte diese Folgerung experimentell bestätigt werden. Nicht nur die Ernten an Trockensubstanz, sondern auch die an Phosphorsäure folgten bei diesen Verss. dem Gesetze vom Minimum. Die Wirkungsfaktoren der Phosphorsäurerträge standen in gleichem Verhältnis wie die Faktoren der Trockensubstanzerträge, woraus Vf. folgern, daß sie bei Ausarbeitung der *Düngemittelanalyse für kohlenensäurelösliche Phosphorsäure* nicht auf die P₂O₅-Ernten zurückzugreifen brauchen, sondern direkt mit den Erträgen an Trockensubstanz arbeiten können. Die Phosphorsäure verschiedener Düngemittel wirkt ganz verschieden. Der einbasisch phosphorsaure Kalk nimmt gegenüber den anderen Ca-Phosphaten eine Ausnahmestellung ein insofern, als bei ihm eine Luxusaufnahme von P₂O₅ stattfindet, die durch seine Wasserlöslichkeit begründet ist.

II. Die chemische Düngemittelanalyse. Für die Lösungsgesetze erhält man, falls man die in einem Düngemittel vorhandene Menge an l. Nährstoffen (P) ins Auge faßt, die Gleichung: $I. \log(P - y) = C - kw$, die besagt, daß die je-

weilig bei konstanter Zeit mit steigender Wassermenge w aus der Düngemittelseinheit x in Lsg. gehenden Salze y proportional sind den Salzmenge, die aus der Düngemittelseinheit noch nicht gel. sind ($P - y$). Berücksichtigt man die Sättigungskonzentration S der Lsg., so gilt die Gleichung: $\text{II. } \log(S - z) = C_1 - \gamma \cdot x$, die angibt, wie mit steigenden Mengen des Düngemittels x die in der Wassereinheit gel. Salze (z) zunehmen. In Verss. mit zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk ließ sich die Brauchbarkeit dieser Gleichungen bestätigen. Der Wert P wird am besten direkt bestimmt. Nach ihren Verss. glauben Vf., die Gesamtmenge an aufnehmbaren Nährstoffen bei den Düngemitteln dem Gehalt des Düngemittels an Nährstoffen direkt gleichsetzen zu dürfen und diesen direkt als P zu bestimmen. Für die Best. der Sättigungskonzentration ergibt sich insofern eine besondere Schwierigkeit, als sie im Gegensatz zur völligen Lsg. von der Temperatur abhängig ist.

III. Der Zusammenschluß zwischen der chemischen und der pflanzenphysiologischen Düngemittelanalyse. Die Höhe der Erträge ist von der Löslichkeit der Nährstoffe bedingt. Darum muß das konstante Verhältnis der Wirkungsfaktoren auch seinen Ausdruck in der Düngemittelanalyse finden, u. zwar in der Größe, welche gleichfalls von der absol. Menge der im Düngemittel verabfolgten Nährstoffe losgelöst ist, in der Sättigungskonzentration. Da diese mit der Temp. wechselt, kann das Wertverhältnis der verschiedenen Düngemittel nur dann konstant sein, wenn diese Düngemittel in der Natur bei ungefähr der gleichen Temp. zur Wirkung gelangen, wie es etwa in unseren Breiten der Fall ist. Die Sättigungskonzentration der Düngemittel ist bei der Temp. anzustellen, bei der unsere Pflanzen vegetieren, also etwa bei 15° . Der pflanzenphysiologische Wert der Düngemittel ist hiernach kein konstanter. Vf. haben bei ihren in 2 Jahren ausgeführten Versuchen nur deshalb so übereinstimmende Resultate erhalten, weil sie in beiden Versuchsjahren bei ungefähr der gleichen Temp. die Vegetationsverss. angestellt hatten. Bei gleichen klimatischen Verhältnissen dürften die Einflüsse der Temp. aber nur derart geringe Änderungen hervorrufen, daß sie mit der pflanzenphysiologischen Düngemittelanalyse nicht mehr zu fassen sind. (Landw. Jahrb. 43. 405—35. 31/12. 1912. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. für Pflanzenbau.)

KEMPE.

René Dubrisay, *Über eine neue Methode der physikalisch-chemischen Volumetrie.* Nach DONNAN (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 42; C. 1900. I. 243) wird die Oberflächenspannung an der Trennungsschicht von W. u. einem Petrol-KW-stoff durch eine Spur von Alkali, welches in dem W. gel. ist, außerordentlich vermindert, wenn der KW-stoff eine Fettsäure (Stearinsäure, Ölsäure etc.) gel. enthält. Vf. hat auf diese Tatsache eine *acidimetrische Methode* aufgebaut, wobei er die von DONNAN benutzte Arbeitsweise beibehält. Letztere beruht auf der Anwendung des TAFTSchen Gesetzes; man taucht eine gebogene, mit der betreffenden Fl. gefüllte Pipette in W. und zählt die Tropfen, welche von einem bestimmten Volumen der Fl. beim Ausfließen gebildet werden. Benutzt wurde gereinigtes, mit Stearinsäure gesättigtes Vaselineöl. Studiert wurde zunächst die Veränderung der Tropfenzahl, wenn wachsende Mengen von Natronlauge in destilliertes W., dann, wenn solche in Lsgg. verschiedener SS. gegeben wurden. Es ergab sich, daß auf diese Weise die Neutralisation einer starken Säure genau ermittelt werden kann, da die Kurven am Neutralitätspunkt einen sehr deutlichen Winkel beschreiben. Bei Borsäure macht sich die Hydrolyse des Alkalisalzes deutlich bemerkbar. Die Phosphorsäure verhält sich zu Anfang wie eine starke S.; die Hydrolyse beginnt sich beim Dinatriumsalz bemerkbar zu machen u. verstärkt sich weiter beträchtlich bis zum neutralen Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 894—98. [17/3.*])

DÜSTERREHN.

Erich Richter, *Über die Bestimmungen von SO_3 in Schwefelofengasen*. Die Methode von REICH und LUNGE (vgl. LUNGE, Technische Untersuchungsmethoden 1908, S. 302) führte zu keinen verlässlichen Resultaten. Der Vf. arbeitete dann Methode u. App. aus, um aus den Ofengasen das Trioxyd heraus zu kondensieren und auf diese Weise zu bestimmen. Er machte dabei folgende Beobachtungen: Trotz langsamen Gasstromes (20 Minuten für 1000 ccm) ließ sich SO_3 mittels Eis nicht immer in einer Röhre kondensieren, dagegen vollständig in zwei Röhren. Der wss. Auszug unbenutzter Glasröhren enthält Stoffe, welche als Bariumverbb. niedergeschlagen werden; die Mengen derselben können für die zu den Verss. benutzten Röhren als konstant bezeichnet werden (0,0005 g SO_3). Bei längerem Durchleiten von Luft durch reine konz. H_2SO_4 wird von der letzteren eine nicht zu vernachlässigende Menge mitgerissen. Schwefeldioxyd, auch mit Luft gemischt, übt keinen Einfluß auf die gefundene Menge Trioxyd aus. Bezüglich der Methode und des App. selbst, sowie der bei zwei verschiedenen Ofenarten gefundenen Zahlen sei auf das Original verwiesen. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 132—35. 28/2. 1913. [23/12. 1912.] Hawkesbury. Ont.) BLOCH.

Sidney Crook, *Arsenbestimmung in Zink*. Die Methode zur *Arsenbest. im Zink in Marshschen App.* beruht darauf, daß der App. mit As-freiem Zink und verd. H_2SO_4 in Gang gesetzt wird, und die gekörnte Probe während des Ganges des App. durch einen Trichter mit Hahn in die H_2SO_4 fallen gelassen wird. (*Chem. News* 107. 149. 28/3. Public Analyst's Office, Swansea.) JUNG.

M. Otto Mayer, *Bestimmung des Eisens im Wasser*. 1. Methode. Unter Zusatz von bromhaltiger HCl verdampft man in einer Porzellanschale je nach dem Fe-Gehalt 100—500 ccm des zu prüfenden W. zur Trockne, nimmt mit 5 ccm HCl (1 + 4) auf, fügt 10%ige Rhodansalzlg. hinzu und verdünnt mit dest. W., je nach dem Fe-Gehalte, auf 20—100 ccm. In einem zweiten Gefäße von gleicher Größe versetzt man 10 ccm der Rhodansalzlg., eventuell nach dem Verdünnen mit W. tropfenweise mit einer Lsg., die 0,2251 g $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oder 0,2157 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ im Liter enthält, bis annähernd die Färbung der Versuchslsg. erreicht ist. Dann füllt man auf das Volumen der Versuchslsg. auf und fährt mit dem Titrieren fort, bis die Färbungen beider Lsgg., auf weißem Grunde verglichen, miteinander übereinstimmen. 1 ccm der Fe-Lsg. entspricht einem Fe-Gehalt von 0,025 mg Fe im Liter. Um ganz sichere Ergebnisse zu erhalten, nimmt man Parallelverss. mit verschiedenen Mengen W. vor, wobei aber zu beachten ist, daß bei der Verwendung einer größeren Wassermenge leicht Fehler durch Fe-haltigen Staub verursacht werden. Das Verdampfen muß deshalb möglichst schnell geschehen.

2. Methode. 100 ccm des zu prüfenden W. von der ursprünglichen Konzentration versetzt man mit 10—20 Tropfen bromhaltiger HCl (1 Volumen Br in 500 Volumen konz. HCl), fügt 20—40 Tropfen Rhodanatlg. (250 g Rhodankalium oder Rhodanammonium gel. in $\frac{1}{2}$ l W.) und 10 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumina Äther und Amylalkohol hinzu und mischt, ohne stark zu schütteln, durch 20—30maliges Neigen des Zylinders. Der Amylalkohol scheidet sich rasch wieder ab und ist entsprechend dem Fe-Gehalte rot gefärbt. Noch ein Fe-Gehalt von 0,01 mg im Liter ist durch die Rosafärbung der Amylalkoholschicht deutlich wahrnehmbar. Bei einem 0,2 mg Fe im Liter übersteigenden Fe-Gehalt ist auch die wss.-äth. Schicht rot gefärbt. Für den colorimetrischen Vergleich versetzt man 95 ccm destillierten W. in entsprechender Weise wie bei der ersten Methode mit den Reagenzien, bis die Färbung der Amylalkoholschichten gleich ist. 1 ccm der Fe-Lsg. entspricht 0,1 mg Fe im Liter. Wenn mehr als 5—10 ccm Fe-Lsg. erforderlich sind, muß das zu prüfende W. mit destilliertem W. verdünnt werden.

Mittels der angegebenen Methode wird der Gesamt-Fe-Gehalt bestimmt. Wendet man statt Br-haltiger Br-freie HCl an, so kann man das Ferrieisen allein bestimmen. Der Gehalt an Ferroeisen ergibt sich aus der Differenz. Die Methoden sind nicht nur für das Laboratorium, sondern auch für die Anwendung an der Gewinnungsstelle bestimmt. (Moniteur scient. [5] 3. I. 81—82. Februar.) ALEXANDER.

Fritz Haas, *Über die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Mangan im Trinkwasser.* Es wird das Verf. von MARSHALL (Chem. News 83. 76; C. 1901. J. 705) in folgender Ausführung empfohlen: 100 ccm des W. werden mit 5 ccm 20%ig. H_2SO_4 angesäuert, mit $\frac{1}{2}$ —1 g festem KSO_4 versetzt und langsam erhitzt, bis Rotviolett- oder Braunfärbung durch sich ausscheidende Superoxyde eintritt. Nach dem Erkalten gibt man eine Spur Na-Disulfid hinzu und wiederholt die Rk. unter sehr vorsichtigem Erhitzen. Als Vergleichslsg. dient $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg., von der 1 ccm 0,11 mg Mn entspricht. Das Verf. liefert genaue Werte bei einem Gehalte von 0,05—1,0 mg Mn in 1 l. Die Rk. wird durch keine der im Trinkwasser zu erwartenden Stoffe in den Mengen, in denen sie gewöhnlich vorkommen, beeinflusst. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 392—95. 15/3. [26/1.] Jena. Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Frederic P. Dewey, *Die Gay-Lussacsche Methode zur Silberbestimmung.* Vf. beschreibt seine Erfahrungen mit der Methode und fordert, daß bei Parallelanalysen zwischen zwei Untersuchern keine größere Latitude wie 1 Feinheitegrad zugelassen werde. Bei der Wertbest. von metallischem Ag drückt man den %-Gehalt besser in Feinheitegraden wie in % aus, z. B. 500° fein statt 50% rein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 209—14. März 1913. [19/11. 1912.] Washington D.C. Münzlab.) GRIMME.

D. J. Demorest, *Die Sulfocyanat-Permanganatmethode zur Bestimmung von Kupfer in Erzen.* 0,05—0,30 g des Erzes (je nach Gehalt an Cu) werden in einem 200 ccm Becherglase einige Minuten mit 5 ccm konz. HCl erhitzt, nach Zusatz von 10 ccm HNO_3 wird unter Erwärmen bis zur vollständigen Lsg. digeriert. Darauf versetzt man mit 10 ccm H_2SO_4 (1:1) und kocht bis zum Entweichen von SO_2 -Dämpfen. Nach dem Abkühlen mit 50 ccm Weinsäurelsg. (6%) versetzen und bis zur Lsg. des Nd. erwärmen, nach abermaligem Abkühlen NH_3 bis zur tiefen Blaufärbung zugeben und mit H_2SO_4 eben wieder ansäuern. Nach Zusatz von 1 g Na_2SO_3 , gel. in 20 ccm W., in der Siedehitze mit einer Lsg. von 1 g KCNS in 20 ccm W. unter kräftigem Umrühren versetzen, einige Minuten ungefähr zum Sieden erhitzen. Noch warm durch einen Goochtiiegel abfiltrieren, nach dem Auswaschen Nd. in 30 ccm 10%iger NaOH lösen und Tiegel mit W. auswaschen. Filtrat auf 50° erwärmen und mit n. $KMnO_4$ -Lsg. versetzen, bis ein Tropfen der Fl. mit 1 Tropfen konz. HCl und 1 Tropfen 10%iger $FeCl_3$ -Lsg. fast farblos wird, sodann nach Zusatz von 30 ccm H_2SO_4 (1:1) zwecks Lsg. des ausgeschiedenen MnO_2 in gewohnter Weise zu Ende titrieren. Ist die $KMnO_4$ -Lsg. so eingestellt, daß 1 ccm = 0,01 g Fe ist, so entspricht jedes verbrauchte ccm = 0,001897 g Cu. An einer Reihe von Beleganalysen wird die Brauchbarkeit der Methode bewiesen. Enthält das Erz Pb, so muß nach dem Abdampfen mit H_2SO_4 das ausgeschiedene $PbSO_4$ vor dem Weiterverarbeiten der Lsg. abfiltriert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 215—16. März 1913. [12/11. 1912.] Columbus. Abteil. für Metallurgie der Ohio State Univ.) GRIMME.

D. J. Demorest, *Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Erzen, welche Arsen, Antimon oder Wismut enthalten.* 1 g Erz wird in einer Mischung von je

7 ccm HCl + HNO₃ unter Erwärmen gel., die Lsg. nach Zusatz von 5 ccm H₂SO₄ bis zum Entweichen von SO₂-Dämpfen erhitzt. Zugeben von 30 ccm 10%ig. Weinsäurelg., bis zur Lsg. erwärmen und nach dem Abkühlen mit überschüssigem NH₃ versetzen. Mit H₂SO₄ wieder ansäuern und mit 2 g Na₂SO₃ bis zur klaren Lsg. verrühren. Durch Zusatz von 1 g KCNS gel. in 5 ccm W. Cu als CuCNS fällen, unter Umrühren bis zum Sieden erwärmen und Nd. 5 Min. absetzen lassen, Nd. abfiltrieren und mit 1%ig. KCNS-Lsg. weinsäurefrei waschen. Nd. + Filter in einem großen Becherglase unter Bedecken mit einem Uhrglase mit 18 ccm HNO₃ (1:2) behandeln bis zur Lsg. des Nd., Lsg. abfiltrieren und Filter + Becherglas mit möglichst wenig W. auswaschen. Lsg. 5 Min. zur Zers. der HCNS stark kochen, auf 125 ccm auffüllen und elektrolysieren unter Anwendung einer Gitterkathode mit einem Strom von 3 Volt und 3 Amp. Dauer der Elektrolyse 20 Min. bis 1 Stde. Der Cu-Nd. soll schön krystallinisch sein. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, daß die HCNS vor der Elektrolyse vollständig zers. ist. Statt Lsg. der CuCNS in HNO₃ kann man auch den Nd. + Filter im Tiegel glühen, das gebildete CuO in 5 ccm HNO₃ lösen und die Lsg. elektrolysieren. Die Brauchbarkeit der Methode wird an zahlreichen Beispielen bewiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 216. März 1913. [1/11. 1912.] Columbus. Abt. für Metallurgie der Ohio State Univ.) GRIMME.

F. Ibbotson und L. Aitchison, *Die Bestimmung von Kupfer in Weißmetall-Legierungen*. 0,5 g der Metallspäne werden in 10—15 ccm Königswasser gelöst, W. hinzugefügt und abgekühlt. Dann wird etwa 1 g Weinsäure und eine NaOH-Lsg. bis zur Neutralisation hinzugefügt. Man erhitzt die Lsg. dann zum Sieden und läßt sie aus einem Tropftrichter tropfenweise in eine ebenfalls siedende Lsg. von 20 g NaOH u. 2—3 g *Hydrazinchlorhydrat* in 250—300 ccm W. fließen. Das ausgeschiedene *metallische Kupfer* wird abfiltriert, gewaschen u. vom Filter mittels gleicher Teile Salpetersäure (1,20) und W. gelöst. Die Lsg. wird eingedampft, der Rückstand mit W. und einigen Tropfen HNO₃ aufgenommen, Sodalslg. bis zur alkal. Rk. und dann in geringem Überschuß Essigsäure hinzugefügt und die Lsg. gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Cu jodometrisch bestimmt. (Chem. News 107. 121. 14/3. Metallurgical Departm. University of Sheffield.) JUNG.

Allerton S. Cushman und Everett B. Wettengel, *Eine elektrolytische Methode zur Bestimmung von Zinn in Büchsenkonserven*. Nach der amtlichen Vorschrift von 30/9. 1910 des U.S. Dep. of Agriculture dürfen Büchsenkonserven höchstens 0,3 g Sn in 1 kg M. enthalten. Da die gewichtsanalytische Methode sehr umständlich und zeitraubend ist, haben die Vff. folgende elektrolytische Methode ausgearbeitet: 50 g der gut gemischten M. werden in einem 600 ccm-Becherglase mit 50 ccm konz. HCl + 25 ccm HNO₃ 5 Min. lang unter kräftigem Umrühren erhitzt und nach Löschen der Flamme nach 10 Min. digeriert. Lsg. mit dem gleichen Volumen W. verd., mit starkem NH₃ alkal. machen und 25 ccm gesättigten (NH₄)₂S zugeben, 5 Min. unter Rühren digerieren, ungel. organische Substanz durch ein Faltenfilter abfiltrieren und mit w. W. + etwas (NH₄)₂S auswaschen (ca. 150 ccm Waschwasser für 5 Auswaschungen). Auf 400 ccm auffüllen. Unter Anwendung einer rotierenden Gitterkathode mit einem Strom von 1,5 Amp. und 6 Volt h. elektrolysieren. In der Regel genügt eine Dauer von 2 Stdn. Die Brauchbarkeit der Methode wird an vielen Beispielen bewiesen. Beigegeben sind Bilder eines brauchbaren App. für die Elektrolyse. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 217—18. März 1913. [18/11. 1912.] Washington, D. C. Inst. für industr. Unterss.) GRIMME.

Pb. Schumann, *Über pyrochemische Apparate und Arbeitsweisen, im besonderen über Prüfung feuerfester Erzeugnisse*. Kurze Besprechung der Einrichtungen und

Arbeitsweisen, die gegenwärtig zur wissenschaftlichen Prüfung, zur Best. der Feuerfestigkeit, bzw. des Schmelzpunktes, der Volumbeständigkeit, der Form und Beschaffenheit, der Druckfestigkeit, der Leitfähigkeit für Wärme feuerfester Materialien im Gebrauch sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 245—50. 15/3. München.)

LEIMBACH.

Heinrich Fincke, *Beiträge zur Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungsmitteln*. IV. Mitteilung. (III. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 255; C. 1912. I. 1584.) Es empfiehlt sich, den Zusatz von NaCl zur Erzielung reiner Hg_2Cl_2 -Ndd. stets zu machen. Die Genauigkeit der Best. wird dadurch nicht beeinträchtigt; werden auf 100 ccm Fl. etwa 2 g $HgCl_2$, und bei größeren Mengen Ameisensäure etwa das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge verwendet, so ist ein Zusatz von 1,5—2 g NaCl auf 100 ccm Fl., der stets genügt, ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Best.; bei dieser Konzentration genügt 2-stdg. Erhitzen. Um die bei der Rk. zwischen Ameisensäure u. $HgCl_2$ freiwerdende HCl unschädlich zu machen, haben BUCHNER, MEISENHEIMER und SCHADE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4217; C. 1907. I. 362) statt Na-Acetat verwendet $NaNO_3$. Die Reduktion des $HgCl_2$ verläuft auch hierbei quantitativ, die gefundenen Werte sind etwas geringer als bei Anwendung von Na-Acetat. Theoretisch ist $NaNO_3$ weniger einwandfrei als Acetat, da die freiwerdende N_2O_3 störende Nebenreaktionen hervorrufen kann.

Der Nachweis der Ameisensäure soll nach den „Entwürfen zu Festsetzungen über Nahrungsmittel“, Heft 3: „Essig u. Essigessenz“ (herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt) nach FENTON und SISSON (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 385; C. 1908. I. 1379) erfolgen. Vf. empfiehlt das Verf. mit einer Abänderung, welche die Reaktionsdauer von 2 Stdn. auf 20 Min. herabsetzt und eine Verschärfung der Rk. herbeiführt. Wegen seiner Umständlichkeit wird man es indes nur dann anwenden, wenn durch die Prüfung mit $HgCl_2$ Ggw. einer reduzierenden S. angezeigt wird.

In dem „Entwurf zu Festsetzungen über Essig u. Essigessenz“ wird zur Best. der Ameisensäure im wesentlichen den Vorschlägen des Vfs. gefolgt; es wird nur insofern davon abgewichen, als das Filtrat der $CaCO_3$ -Aufschwemmung zur Trockne gedampft, 1 Stde. erhitzt, mit W. aufgenommen und ausgeäthert werden soll. Es ist nicht zu ersehen, gegen welche Fehlerquellen sich diese Erweiterung des Verf. des Vfs. richtet; sie erfüllt auch nicht ihren Zweck, insofern die Hg_2Cl_2 -Ndd. nicht oder nur unwesentlich reiner waren, als ohne diese Behandlung erhaltene Ndd. Es wäre auch erwünscht, daß in den „Entwürfen“ auch die Grundlagen für die Untersuchungsverf. veröffentlicht würden, um die Prüfung der letzteren zu ermöglichen. Vf. schlägt vor, bei der in dem „Entwurf“ gegebenen Vorschrift die angegebene Behandlung der $CaCO_3$ -Aufschwemmung fallen zu lassen und statt dessen der mit $HgCl_2$ zu erhaltenden Fl. 2 g NaCl zuzusetzen. Bei der Ameisensäurebest. in Essig und Essigessenz ist dieser Zusatz indes zu unterlassen, da hier die Lsg. bereits genügend Acetat enthält. Ferner soll nach dem „Entwurf“ das Filtrat vom Hg_2Cl_2 -Nd. nochmals mit $HgCl_2$ erhitzt werden, um festzustellen, ob genügender Überschuß davon vorhanden war. Vf. empfiehlt dafür, die Best. mit größerer $HgCl_2$ -Menge zu wiederholen, wenn die gewogene Menge Hg_2Cl_2 1,2 g übersteigt. Die Ggw. von Salicylsäure braucht nicht berücksichtigt zu werden, wenn stets NaCl zugesetzt wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 386—91. 15/3. [26/1.] Cöln. Nahrungsmittelunters.-Anst. d. Stadt. [Direktor: GROSSE-BOHLE].) RÜHLE.

A. Heiduschka und A. Burger, *Über die Bestimmung von festen Fettsäuren nach O. Hehner und C. A. Mitchell*. Das Verf. (The Analyst 21. 316; Ztschr. f. anal. Ch. 39. 176; C. 97. I. 339 und KÖNIG, Chemie d. menschlichen Nahrungs-

und Genußmittel III. 1. Teil. S. 356) beruht auf der Schwerlöslichkeit der Stearinsäure in A. bei 0° und der leichten Löslichkeit der anderen hierbei in Betracht kommenden Fettsäuren darin; es hat sich bei einer großen Zahl von Unterss. der Vf. aufs beste bewährt. Die Ergebnisse der dabei angestellten Kontrollverss. werden gegeben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 87—89. 15/3. 1913. [21/12. 1912.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Kgl. Univ.) RÜHLE.

Vincenz Arnold, *Weitere Beobachtungen über die Arnoldsche Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium*. Die violette Nitroprussidreaktion des Vf. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 397; C. 1907. I. 137) wird durch einen endogen entstandenen Harnbestandteil bedingt, der als Produkt einer mit der Ernährungstätigkeit zusammenhängenden und durch den Reiz der Nährstoffe u. Würzstoffe des Fleisches bedingten Zelltätigkeit erscheint. Da die Rk. im nüchternen Zustand im Harn ausbleibt, zeigt sie eine voraufgegangene Nahrungsaufnahme an. Eine stärkere Rk. ist fast ausschließlich auf den Genuß von Fleisch oder kräftiger Fleischbrühe zurückzuführen. Die Reaktion, die bei Normalindividuen mit voller Stärke auftritt, unterbleibt auf der Höhe schwerer Infektionskrankheiten fast völlig. Die violette Nitroprussidreaktion wird durch das Kreatinin des Harns und durch gleichzeitige Anwesenheit von Aceton u. Acetessigsäure nicht beeinträchtigt. Während der der Nitroprussidreaktion zugrunde liegende unbekannte Körper mit einem Tropfen der 4%igen Nitroprussidnatriumlösung nach Zusatz von 5—10%iger Natronlauge unter intensiver violetter Färbung reagiert, treten die durch die angeführten Körper bedingten Rkk. in dieser Verd. nur sehr schwach auf. — Nitroprussidnatriumlösungen sind in braunen Fläschchen und im Dunkeln aufbewahrt beliebig lange haltbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 304—15. 6/2. [9/1.] Lemberg. Abteil. für Infektionskrankheiten des allgemeinen Krankenhauses.) FÖRSTER.

Isidor Greenwald, *Die Bestimmung von Kreatinin und Kreatin in diabetischem Harn*. In Harn, welcher Acelessigsäure oder Aceton enthält, läßt sich Kreatinin nach der FOLINSchen Methode nur dann bestimmen, wenn man die genannten Substanzen zuvor entfernt. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man den mit HCl angesäuerten Harn 2 Stdn. lang im SOXHLETschen Extraktionsapp. mit Ä. extrahiert und sodann 1 Stde. lang Luft durch ihn hindurchleitet. — Dextrose beeinflusst in Konzentrationen bis zu 5% die Kreatinbest. nach der FOLINSchen Methode nicht. (Journ. of Biol. Chem. 14. 87—93. März. New York. Montefiore Home.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Die colorimetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Die Methode von FOLIN und MACALLUM (S. 852) ist in der Weise abgeändert worden, daß sie auch auf eiweiß- und zuckerhaltigen Harn, sowie auch auf solchen tierischen Harn anwendbar ist, welcher größere Mengen festen Rückstandes enthält. Man verd. 1—2 cem Harn mit W. auf 5 cem, versetzt mit 6 Tropfen 3%ig. Ag-Lactatlsg., 2 Tropfen Magnesiamischung und 10—20 Tropfen konz. NH₃-Lsg., zentrifugiert 1—2 Min. lang, gießt die überstehende Fl. ab, versetzt den Rückstand mit 5—6 Tropfen H₂S-Wasser und 1 Tropfen konz. HCl, verjagt den überschüssigen H₂S durch Einstellen des Gefäßes in h. W., läßt erkalten, versetzt mit 2 cem Harnsäurereagens und 10 cem gesättigter Sodalsg., füllt auf 50 cem auf und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,001 g Harnsäure bereiteten Standardlsg. Statt letztere jedesmal frisch darzustellen, kann man sich zweckmäßig einer aus 1 g Harnsäure, 200 cem 0,4%ig. Li-Carbonatlsg., 40 cem 40%ig. Formaldehyd und 20 cem 1/1-n. Essigsäure bereiteten Lsg. bedienen; man verd. diese Lsg. auf 1 l, läßt 1 Tag stehen u. eicht gegen eine frisch bereitete Lsg. von 0,001 g Harn-

säure. Die mit Hilfe von Formaldehyd dargestellte Lsg. ist unbegrenzt haltbar; 5 ccm derselben geben annähernd die gleiche Färbung wie 0,001 g Harnsäure. (Journ. of Biol. Chem. 14. 95—99. März. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Paul Goldberg, *Bestimmung des Kautschukgehaltes in Kautschukwaren unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für Normalgummiadrähte.* An Stelle der vom Verbands Deutscher Elektrotechniker mit dem Kgl. Materialprüfungsamte in Groß-Lichterfelde vereinbarten Aufschlußmethode zur *indirekten Best. des Kautschuks* (Chem.-Ztg. 34. 184; C. 1910. I. 1558) empfiehlt Vf. folgende Modifikation der üblichen Veraschungsmethode. Bei der Veraschung im Vakuum oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases (am besten hat sich N bewährt) wird der Kautschuk schon bei ca. 400° in vollkommen flüchtige Zersetzungsprodd. übergeführt, u. es tritt weder eine Oxydation, Reduktion, Abscheidung von C, noch Umsetzung eines Sulfids in ein Oxyd ein, das sind die Vorgänge, die die Ungenauigkeiten der üblichen Veraschung an der Luft bedingen.

Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise:

1 g des mit Aceton extrahierten, bei 50—60° getrockneten Materiales wägt man in einem tarierten Porzellanschiffchen ab, bringt dies in ein ca. 50 cm langes, an beiden Enden offenes Glasrohr und leitet an dem einen Ende des Rohres getrockneten N ein. Wenn alle Luft aus dem Rohre verdrängt ist, erhitzt man das Schiffchen in Rohr mit kleiner Flamme u. saugt die hierbei entstehenden Dämpfe am anderen Ende des Rohres durch eine Wasserstrahlpumpe ab. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die weitere Berechnung des Kautschukgehaltes geschieht genau nach den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker.

Während die Kautschukbestimmung nach den bisherigen Methoden 1—2 Tage erfordert, dauert die Ausführung des angegebenen Verfahrens nur etwa 20 Min. Vf. stellte die verschiedensten Mischungen mit den für Gummiadern gebräuchlichen Mineralstoffen (MgO, CaO, CaCO₃, PbO, Pb₃O₄, Lithopone, ZnS, ZnO, BaSO₄, CaSO₄, Silicate etc.) her u. bestimmte den ca. 35% betragenden Kautschukgehalt nach der angegebenen Methode. Die Differenz zwischen der angewandten u. der gefundenen Menge Kautschuk betrug in keinem Falle mehr als 0,3%, bei Vergleichsbest. nach der V. D. E.-Methode dagegen bis zu 3%.

Während das Verfahren zur Kautschukbest. in Normalgummiadern ohne Einschränkung Gültigkeit hat, ist es nicht ohne weiteres anwendbar, wenn die Mischungen leicht CO₂ abgebende Carbonate (MgCO₃) oder leicht zersetzliche Sulfide (Goldschwefel, Zinnober) enthalten. Im ersteren Falle leitet man die Destillationsgase durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche u. bestimmt hier die entwickelte Kohlensäure. Bei Ggw. von Goldschwefel tritt Umwandlung in das Trisulfid ein. Man kann den hierdurch bedingten Fehler in der Weise korrigieren, daß man den Rückstand mit Alkalisulfid behandelt, Sb elektrolytisch oder maßanalytisch bestimmt und das Trisulfid auf Pentasulfid umrechnet. Zinnober verflüchtigt sich quantitativ u. muß vorher nach der Methode von FRANK u. BIRKNER (Gummi-Zeitung 24. 554; C. 1910. I. 1453) bestimmt werden. (Chem.-Ztg. 37. 85 bis 86. 21/1.)

ALEXANDER.

M. Vallery, *Anwendung der Köttstorfer-Zahl für die Schätzung des Gehalts an Harzen und Faktis in Kautschukwaren.* Auf einfachere Weise, als durch die übliche Methode der Extraktion mit alkoh. NaOH läßt sich der *Harz- und Faktisgehalt von Kautschukwaren* durch Ermittlung der KÖTTSTORFER-Zahl (die

von 1 g der Probe aufgenommene Menge NaOH in Milligrammen), wenn auch nicht genau, so doch mit genügender Annäherung, bestimmen. Die Methode bietet auch den Vorteil, daß sie durch die anorganischen Fällstoffe nicht beeinflußt wird, so daß eine vorausgehende Behandlung mit Essigsäure nicht erforderlich ist. Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise.

Eine gewogene Menge der geraspelten Probe kocht man unter Rückfluß 3 Stdn. lang mit so viel alkoh., n. NaOH, daß der Verlust der Fl. an Alkalinität wenigstens $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Titors entspricht. Nach dem Erkalten fügt man eine die angewandte Menge NaOH etwas übersteigende Menge HCl hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein als Indicator) zurück. Aus der beim Kochen aufgenommenen Menge NaOH berechnet man die KÖTTSTORFER-Zahl. Die Einw. des Alkalis auf das Glas macht es unbedingt erforderlich, einen blinden Vers. unter genau den gleichen Bedingungen auszuführen. Bei 8 vom Vf. untersuchten Kautschukproben schwankt die ermittelte Zahl zwischen 51,6 und 218. Die größte Differenz zwischen 2 Parallelvers. ist 3.

Mit Hilfe dieser Methode hat Vf. auch den Einfluß geprüft, den der Grad der Verteilung der Substanz auf die Ergebnisse ausübt. Zu diesem Zwecke wurde die KÖTTSTORFER-Zahl an verschiedenen Proben ermittelt, die in möglichst regelmäßige Würfel von verschiedener Größe geschnitten worden waren. Mit der Größe der Würfel schwankt auch die Größe der der Einw. des Alkalis ausgesetzten Oberfläche. Sie kann durch Ermittlung der Kubikwurzel aus der Zahl der Würfel bestimmt werden. (Man könnte von vornherein annehmen, daß die nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten der Form einen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis dieser Rechnung ausüben. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall.) Das Material, das im geraspelten Zustande die KÖTTSTORFER-Zahl 218—216 zeigte, ergab bei der Prüfung in Würfelform die folgenden Werte:

| Angewandte Menge g | Zahl der Würfel (n) | Gesamtoberfläche $\sqrt[3]{n}$ | KÖTTSTORFER- Zahl |
|-----------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|
| 2,50 | 37 | 3,34 | 37,4 |
| 2,50 | 71 | 4,14 | 41,2 |
| 2,50 | 321 | 6,84 | 53 |

Die Zahlen sind demnach in jedem Falle bedeutend niedriger, als bei dem geraspelten Material. Sie wachsen langsamer, als die Gesamtoberfläche. Das Ätznatron wirkt also nicht nur auf die Oberfläche ein, sondern dringt auch ins Innere des Kautschuks ein. Doch scheint der Ausgleich der Konzentration zwischen der Oberfläche und dem Innern jeden Kautschukstückes sehr langsam zu erfolgen, so daß die Einw. auf den in Stücke geschnittenen Kautschuk im Vergleich zu der Einw. auf den geraspelten Kautschuk nur sehr unvollkommen ist. Es ist deshalb unerlässlich, eine geraspelte Probe anzuwenden, auch bei der Best. des Faktis nach der üblichen Methode. (Moniteur scient. [5] 3. I. 82—83. Febr.) ALEXANDER.

H. Schwarz, *Die Viscosität und ihre Bedeutung für die Chemie des Celluloids in Theorie und Praxis*. Vf. empfiehlt zunächst, die Bezeichnung „Viscosität“ nicht mit „Flüssigkeitsgrad“, sondern mit „Zähflüssigkeit“ zu verdeutschen, u. beschreibt eine „Fällmethode“ und eine „Auslaufmethode“ zur Bestimmung der Viscosität von Celluloid. Eine Lsg. von Nitrocellulose in Campherspiritus zeigt die typischen Merkmale eines sogen. Emulsionskolloids. Beim Stehenlassen treten Alterungserscheinungen auf, indem die Viscosität zunimmt. Die Viscosität steigt enorm mit der Konzentration; die Alterungserscheinungen treten mit zunehmender Konzentration stärker hervor. Campheralkohollsgg. sind stärker als Ätheralkohollsgg., und diese

stärker als Acetonlsgg. viscos. Ein hoher Camphergehalt setzt die Viscosität stark herab. Beim Erwärmen nimmt die Viscosität in reversibler Weise ab. Die Beobachtung von MAC DONALD (Journ. Chem. Soc. London 13. 785 [1911]), daß die Viscosität der Lsgg. von Kollodiumwolle im Lichte abnimmt, konnte Vf. nicht bestätigen. Zusätze scheinen vielfach katalytische Wrkg. auszuüben. Kleine Zusätze von Harnstoff (etwa 1%) erhöhen die Viscosität um 10–15%, während größere keine Wrkg. zu zeigen scheinen. Zwischen der Viscosität und der Brüchigkeit oder Festigkeit des Celluloids besteht wahrscheinlich wenigstens qualitativ ein Zusammenhang. Lsgg. von Kollodiumwollen gleichen N-Gehaltes, die zu verschiedenen Zeiten unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt wurden, zeigen oft unerwartete Unterschiede in der Viscosität, die Art der Ausführung des Nitrierungs-, Wasch- und Bleichprozesses beeinflussen die Viscosität stark. Weiter diskutiert Vf. das *Molekulargewicht von Cellulose* u. die Verwertung der Viscosität von Nitrocellulose zur Best. derselben. Nach Ansicht des Vfs. schwankt das Mol.-Gew. der Cellulose je nach dem Zustand der Cellulose. Nitrocellulose, die zu kurze Zeit nitriert worden ist, zeigt beim Altern der Lsg. häufig eine Abnahme der Viscosität statt einer Zunahme. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 32–42. Jan. 1913. [28/12. 1912.] Aboshi Japan) GROSCHUFF.

E. B. Forbes und J. E. Mensching, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Rohfaser*. 1–2 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 200 ccm 1,25%ig. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, neutralisieren mit 10%ig. NaOH (Indicator Phenolphthalein), zugeben von 200 ccm einer 2,656%ig. NaOH, auffüllen auf 425 ccm und $\frac{1}{2}$ Stde. lang kochen. Lsg. durch einen Goochtiiegel filtrieren, der über der Asbestschicht mit einer ca. 2 cm hohen Schicht von mit S. gewaschenem Sand beschickt ist. Rückstand der Reihe nach mit HCl, h. W., A. u. Ä. auswaschen, trocknen, wägen, versachen u. abermals wägen. Differenz = Rohfaser. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr gut untereinander überein, fallen aber stets etwas höher aus, wie nach den anderen Methoden, u. zwar, wie die Kontrolle mit dem Mk. zeigt, weil selbst die feinsten Teilchen zurückgehalten werden, die sonst durch gewöhnlichen Asbest oder Gaze hindurchgehen. Die Methode liefert also die richtigsten Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 258. März 1913. [27/12. 1912.] Wooster, Ohio Agricult. Experm. Station.) GRIMME.

Technische Chemie.

Otto N Witt, *Die Arbeitsmethoden des chemischen Laboratoriums und der chemischen Industrie in ihren Beziehungen zueinander*. (Vortrag auf der Generalversammlung des Vereins zur Förderung der chemischen Industrie in Österreich zu Prag am 4/3. 1913.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse unter besonderer Berücksichtigung der Verschiedenartigkeit der Mittel, mit denen im Laboratorium und in der Fabrik technische Fragen behandelt werden, und der neuen Gesichtspunkte, die sich aus dem Studium der Erfordernisse der industriellen chemischen Arbeit für den akademischen Lehrer hinsichtlich der Erziehung der studierenden Jugend ergeben. (Chem.-Ztg. 37. 293–96. 11/3. 310–12. 13/3.)

RÜHLE.

K. Rensch, *Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalkes*. Jahresbericht über den Stand. (Chem.-Ztg. 37. 295–96. 11/3. 321–24. 15/3. 344–45. 20/3.)

BLOCH.

Samuel A. Tucker, *Verhältnis der Aluminiumproduktion zur Fixierung von Stickstoff*. Eine Literaturzusammenstellung über die Methoden der Stickstoff-

fixierung mittels Al und über die Verarbeitung des gebildeten AlN zu Ammoniak, Nitraten u. Cyanamid. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 191—92. März. New York. Elektrochem. Lab. d. Columbia-Univ.) GRIMME.

B. Alexander-Katz, *Titan- und Zirkonglas eine „neue Glasmasse“?* (Vgl. THOMAS, Chem.-Ztg. 36. 25; C. 1912. I. 954.) Es ist wissenschaftlich unberechtigt, das als Zirkonglas u. Titanglas bezeichnete Quarzglas als Glasmasse anzusprechen. Der Erfindungsgedanke, bei Herst. von Gefäßen und Formstücken aus geschmolzenem Quarz der Kieselsäure gewisse Metalloxyde, z. B. Titansäure, zuzusetzen, ist nicht originell, sondern schon vorher in der Patentliteratur veröffentlicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 135—36. 28/2. [28/1.]; Sprechsaal 46. 176—77. 20/3. Berlin.) BLOCH.

Fritz Caspari und Alfred Flegel, *Die selbständige Verhüttung kupferarmer, kieselensäure-kalkreicher oxydischer Kupfererze.* Technische Studie über die Gewinnung von Kupfer aus solchen Erzen; vgl. dazu auch FREISE, S. 859. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 253—57. 8/2. Metallhüttenmänn. Inst. Bergakad. Clausthal i. Harz.) BLOCH.

D. Spence und C. A. Ward, *Beitrag zur Chemie des Kautschuks V. Zur Theorie des Kautschuks IV.* Vf. haben die Erklärung, die S. AXELROD (Gummi-Zeitung 24. 352; C. 1910. I. 1395) für das Auftreten von Knicken in den WEBERsehen Vulkanisationskurven gibt, experimentell nachgeprüft. Aus den Ergebnissen dieser Verss. schließen die Vf., daß entgegen der Annahme AXELRODS intensives Kneten oder sogenannte „Depolymerisation“ des Kautschuks dessen chemische Affinität zum Schwefel nicht im geringsten beeinflußt. Der Vulkanisationskoeffizient ist bei gleichen Vulkanisationsbedingungen in allen Fällen der gleiche, gleichgültig, ob von mechanisch stark bearbeitetem Kautschuk ausgegangen wird oder nicht. Wohl aber schwanken die physikalischen Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen. Wenn von einer viel gekneteten Mischung ein vulkanisiertes Prod. erhalten werden soll, das 2,5% gebundenen S enthält, so ist dazu nicht mehr S erforderlich, als wenn das gleiche Resultat bei Verwendung einer wenig gekneteten Mischung gewünscht wird. Um jedoch in beiden Fällen die gleichen physikalischen Eigenschaften zu erhalten, ist bei der stark gekneteten Mischung ein größerer Vulkanisationskoeffizient nötig. Vf. glauben, daß das in der Praxis gebräuchliche Bestreben, die Vulkanisation von physikalisch minderwertigen Kautschuken so weit zu führen, daß die höchsten physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischung erreicht werden, deren Neigung zur Zers. zu erklären vermag. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 274—80. Akron [Ohio]) ALEXANDER.

J. F. Briggs, *Der „Säurefraß“ bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe.* Veranlaßt durch die Ausführungen HEERMANN'S (S. 970) geht Vf. auf die Stabilitätsverhältnisse der gemischten Celluloseschwefelsäureester ein (vgl. CROSS, BEVAN, JENKS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2496; C. 1901. II. 882). — Die Nitro- oder Acetoschwefelsäureester der Cellulose können als $SO_4 \left\langle \begin{smallmatrix} (x) \\ H \end{smallmatrix} \right\rangle_n$ formuliert werden, wobei x Cellulosenitrat oder -acetat bezeichnet; ist n groß, also der Gehalt an gebundener H_2SO_4 gering, so zeigen die Ester nur geringe Neigung zur Hydrolyse durch sd. W. u. liefern, obwohl sie selbst ausgesprochen sauer reagieren, neutrale wss. Extrakte; sie werden dann nur bei langem Kochen oder starkem Erhitzen, wie in HEERMANN'S Stabilitätsprobe, zers. Ester mit höherem Schwefelsäuregehalt zers. sich auch mit k. W. langsam, werden dabei allmählich kolloidal und sind bei 100°

nicht ohne Verkohlung zu trocknen. — Alle diese Schwefelsäureester absorbieren aus verd. Lsgg. der Salze schwacher SS. (Carbonate, Acetate etc.) leicht Basen unter B. neutraler Salze, z. B. $\text{SO}_4 \left\langle \begin{matrix} \text{C}_n \\ \text{C}_n/2 \end{matrix} \right\rangle$, die gegen die verseifende Wrkg. von alkob. NaOH völlig beständig sind; z. B. wird beim Kochen von Celluloseacetoschwefelsäureestern mit alkob. NaOH die Essigsäure leicht abgespalten, während die gesamte H_2SO_4 mit der Cellulose verbunden bleibt und Natriumcellulosesulfat zurückbleibt. — Mit Magnesiumsulfhydrat denitrierte Kunstseide enthält den noch vorhandenen Celluloseschwefelsäureester in Form des relativ stabilen Magnesiumsalzes. Wird die Kunstseide in irgend einem Behandlungsstadium „gesäuert“, z. B. nach dem Bleichen oder beim Färben, so wird sie infolge B. des unstabilen sauren Esters für den „Säurefraß“ empfänglich. Diese Gefahr läßt sich vermeiden, wenn man beim Bleichen oder Färben nur Essigsäure zum Säuern der Seide verwenden würde. (Färber-Ztg. 24. 73—76. 15/2. Markinch, Fife.) HÖHN.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über die Zusammensetzung des Leuchtgases*. Mit Hilfe der von ihnen kürzlich (S. 841, 1061, 1229) angegebenen Arbeitsweise haben Vff. das Leuchtgas von Paris (I.), Arcueil (II.) und Monthéry (III.) analysiert. Die Ergebnisse waren folgende.

| | I. | II. | III. | | I. | II. | III. |
|------------------------------|-------|-------|--------|----------------------------|-------|-------|------|
| O | 0,04 | 0,85 | Spur | Acetylen | 0,096 | 0,095 | 0,08 |
| CO | 5,66 | 5,08 | 5,74 | Propylen u. Homo- | | | |
| H | 54,08 | 50,15 | 55,98 | loge | 0,48 | 0,40 | 0,18 |
| N | 3,47 | 8,09 | 3,36 | Äthylen | 2,12 | 1,69 | 1,81 |
| CO ₂ etc. | 1,81 | 3,48 | 1,65 | Dampf von W., Bzl. | | | |
| Methan | 28,59 | 28,01 | 29,11 | etc. (Differenz) | 2,77 | 1,25 | 1,67 |
| Äthan | 0,75 | 0,77 | } 0,42 | | | | |
| Propan | 0,12 | 0,118 | | | | | |
| Butan | 0,014 | 0,017 | | | | | |

Das Acetylen enthielt nur geringe Mengen höherer Acetylen-KW-stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 797—99. [10/3.*].) DÜSTERBEHN.

Augustus H. Fiske und Richard B. Earle, *Die zersetzende Destillation von Sielschlamm*. Nach einer Literaturzusammenstellung beschreiben die Vff. ihre eigenen Verss. Sielschlamm wurde mit Kalkmilch vermischt, die Mischung durch Absitzenlassen geklärt und der Nd. abgepreßt. Ausbeute ca. 25% einer schokoladenbraunen M. vom D. 1,2. Durch Überleiten von w. Luft konnte der Gehalt an W. auf 10% herabgesetzt werden. Diese getrocknete M. wurde der Dest. unterworfen, in der ersten Versuchsserie wurde aus einer eisernen Retorte destilliert u. Gas u. Teer aufgefangen, in einer zweiten war an die Retorte eine auf Rotglut erhitzte Schlange angeschlossen, wodurch eine weitere Zers. des Teers bewerkstelligt wurde. Nachstehend die erhaltenen Resultate: I. Ausbeute aus 100 kg 11,4 cbm Gas u. 20% Teer; II. 19,1 cbm Gas, 0,27 kg NH₃, 13% Teer, 58,3% Koks mit einem Gehalt von 18,5% C. Das aufgefangene Gas hatte folgende Zus.:

| | CO ₂ | C ₂ H ₄ etc. | O ₂ | CO | CH ₄ | H ₂ | N ₂ | D. |
|-----|-----------------|------------------------------------|----------------|-----|-----------------|----------------|----------------|--------|
| I. | 24,6 | 5,0 | 0,6 | 9,6 | 13,9 | 18,8 | 27,8 | 0,733 |
| II. | 18,4 | 15,9 | 0,7 | 7,5 | 13,8 | 28,2 | 15,5 | 0,499. |

Weitere Verss. wurden angestellt zur Ermittlung der Trockendauer des Schlammes mit dem Erfolg, daß eine Trocknung von 4 Tagen bei gewöhnlicher Temp. oder von 10 Stdn. bei geringer Erwärmung genügen, um eine leicht destillierbare M. zu

erhalten. Die Vff. fassen ihre Verss. wie folgt zusammen: Die Gasausbeute aus getrocknetem Sielschlamm verläuft ähnlich wie bei Gaskohle, wenn an die Zersetzungsretorte eine erhitzte Schlange angeschlossen ist. Die Menge der brennbaren KW-stoffe in dem erhaltenen Gas ist ungefähr dreimal so groß wie bei Steinkohlengas. Die Überhitzung des teerigen Destillates führt zur B. eines dem Steinkohlenteer ähnlichen Prod. Die Ausbeute an NH_3 entspricht der aus Steinkohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 186—89. März 1913. [21/11. 1912.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. d. HARVARD College.) GRIMME.

George A. Burrell, *Mitteilungen zur Grubengasfrage*. Ein Bericht über systematische Unterss. von Grubengasproben, ausgeführt vom Bureau of Mines. Als unterste Grenze für die Explosivität eines Methan-Luftgemisches wurde ein Gehalt von 5,5% CH_4 festgestellt. Ein Gehalt von 2,5% CO_2 in der Luft drückt die Grenze auf 5,83% CH_4 herauf, 5% CO_2 auf 6,25%, 10% auf 6,6%. Man hat also die Schutzwirkg. der CO_2 viel zu hoch eingeschätzt. Eine Verringerung des O-Gehaltes setzt die Heftigkeit der Entzündung herab. Verss. mit Acetylenflammen ergaben, daß Auslöschung eintritt, wenn der O-Gehalt der Luft unter 11,70%, der CO_2 -Gehalt über 6,30% geht; gewöhnliche Grubenlampen erlöschen bei einem O-Gehalt der Luft von 16,5—17,0%. Eine Verminderung des O-Gehaltes um 0,1% bewirkt eine Abnahme der Lichtintensität der Grubenlampe um 3,5%. Vff. gibt dann ausführliche Analysen des Nachschwadens, nebst Angaben über seine Ausbreitung und seine Probenahme, sowie Analysen von Gasausbrüchen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 181—86. März 1913. [Dez. 1912.*] Parkersburg, W. Va. West Virginia Coal Mining Institute.) GRIMME.

Chr. Zahn, *Explosivstoffe und Zündwaren*. Fortschrittsbericht für 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 145—54. 14/3. [31/1.]) HÖHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 258638 vom 1/5. 1910. [12/4. 1913].

Landau & Co., Wien, und Ignaz Kreidl, Floridsdorf, *Verfahren zum Beschweren von Seide*, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem üblichen Verf. zum Beschweren mittels Zinnsalzen an Stelle dieser die Salze des Zirkons oder die in hydratischer Form an der Luft nicht oxydierbaren Salze der seltenen Erden allein oder im Gemenge in üblicher Weise abwechselnd mit Fixierbädern verwendet werden.

Kl. 8m. Nr. 258925 vom 13/8. 1910. [17/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255115; C. 1913. I. 342)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten, waschechten Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man an Stelle der Farbstoffe aus Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäuren die Mono-, die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus Diazoverbb. der Aminophenyl-5-oxy-2-naphthimidazol-7-sulfosäuren, Aminophenyl-5-oxy-2-naphthoxazol-7-sulfosäuren oder Aminophenyl-5-oxy-2-naphthothiazol-7-sulfosäuren und dem symmetrischen Harnstoff der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure verwendet. Die neuen Färbungen zeichnen sich noch durch bedeutend blauere Nuancen aus.

Kl. 8n. Nr. 258979 vom 14/5. 1912. [18/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253293.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung echter grauer Töne im Zeugdruck.* Es wurde gefunden, daß man an Stelle der Chromverbb. auch andere Metallsalze, z. B. die Salze von Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer usw., verwenden kann, wobei ebenfalls echte Grautöne verschiedener Nuance erhalten werden. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des indigoiden Farbstoffs aus *Dibromisatin- α -chlorid* und *α -Anthrol*.

Kl. 12e. Nr. 258796 vom 11/1. 1912. [17/4. 1913].

Ladislav Kutschevski, St. Petersburg, *Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Gichtgas,* dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Hochofen austretende, auf beliebige Art mit Wasserdampf beladene Gasstrom mit großer Geschwindigkeit durch enge Spalte geführt wird, deren eine Seitenwand ein engmaschiges, wasserberieseltes Netz bildet, welches den Gasstrom in viele einzelne feine Strahlen von geringer Geschwindigkeit zerteilt, die nicht mehr imstande sind, die Staubteilchen mitzunehmen, so daß diese von ihnen abgeschieden werden.

Kl. 12i. Nr. 259030 vom 24/6. 1911. [18/4. 1913].

Friedrich Bergius, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff neben Kohlensäure aus Kohle und Wasser,* dadurch gekennzeichnet, daß W. in fl. Zustande bei erhöhter Temp. in Ggw. eines in W. l. Katalysators, wie z. B. Thallium- oder Manganverbb., zur Einw. auf Kohle gebracht wird.

Kl. 12i. Nr. 258702 vom 7/5. 1912. [14/4. 1913].

(Die Priorität der ungarischen Anmeldung vom 5/5. 1911 ist anerkannt.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 247496; C. 1912. II. 72.)

Anton Hambloch, Andernach, und **Soma Gelléri,** Budapest, *Verfahren zur Aufschließung von natürlich vorkommenden Alkalimetall-Aluminiumsilicaten, z. B. Feldspat.* Die mittels Ammoniumcarbonatdämpfe bewirkte Aufschließung kann so geleitet werden, daß die in den Silicaten enthaltenen Alkalien in Gestalt von Sulfaten gewonnen werden. Dies wird dadurch erreicht, daß die Silicate vor der Behandlung mit Ammoniumcarbonatdämpfen mit Kalkstein oder dem Carbonat eines Edelmetalles u. mit einem Sulfate erhitzt werden. Vorteilhaft verwendet man zu diesem Zwecke den Alunit $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O]$. Sollen Alkalisulfate, z. B. für landwirtschaftliche Zwecke, nicht in chemisch reinem Zustande hergestellt werden, so werden die vorhergehend mit Kalk u. einem Sulfate gebräunten Silicate der Einw. von hochgespannter Kohlensäure anstatt von Ammoniumcarbonatdämpfen ausgesetzt, wobei zu diesem Zwecke vorteilhaft die aus dem Kalkbrennofen kommende Kohlensäure verwendet wird.

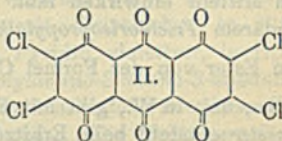
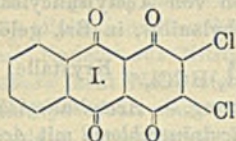
Kl. 12o. Nr. 258555 vom 31/5. 1912. [12/4. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten der Amylreihe.* Bei der Einw. von Chlor auf Trimethyläthylen findet neben einer Chloraddition, welche zu *Trimethyläthylenchlorid* führt, vorwiegend B. von Chloramylenen statt. Die dabei frei werdende Salzsäure lagert sich an unverändertes Trimethyläthylen an, so daß auch noch tertiäres Isoamylchlorid gebildet wird. Chlorierungsgemische dieser Zus. eignen sich aber z. B. nicht zur Darst. reinen Isoprens, denn bei der Behandlung mit chlorwasserstoff- abspaltenden Mitteln erhält man zufolge der Ggw. des tertiären Isoamylchlorids ein mit viel Trimethyläthylen verunreinigtes Isopren. Es wurde gefunden, daß sich

bei der Einw. von Chlor auf *Trimethyläthyl*en die B. des tertiären Isoamylchlorids völlig vermeiden läßt, wenn man die Einw. unter vermindertem Druck vor sich gehen läßt. Das so entstehende Chlorierungsprod. ist zur Überführung in *Isopren* vorzüglich geeignet.

Kl. 12o. Nr. 258556 vom 19/9. 1911. [12/4. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Anthrachinonderivaten*. Werden p-Amino- oder p-Oxysubstitutionsprodd. des α -Aminoanthrachinons, bezw. der heteronuclearen α, α -Diaminoanthrachinone oder deren Leukoderivate der Einw. von chloresäuren Salzen und Salzsäure unterworfen, so gehen sie in stickstofffreie Halogenanthrachinonderivate über, die auf Grund ihrer Eigenschaften und Analyse vermutlich die Konstitution eines Dihalogendichinons (I.), bezw. eines Tetrahalogentrichinons



(II.) besitzen dürften. Aus *1,4-Diaminoanthrachinon* erhält man ein Prod. mit 24,8% Cl-Gehalt, in organ. Lösungsmitteln zll., aus Xylol umkrystallisiert, ein graues Pulver, in konz. Schwefelsäure mit schwach gelbroter Farbe l. Bei längerer Einwirkungsdauer wird ein Prod. von höherem Chlorgehalt (z. B. 36,58% Cl) erhalten. Das Dichlorderivat scheidet beim Erwärmen mit verd. Jodwasserstoffsäure Jod aus. Beim Erwärmen mit Aminen, z. B. Anilin, p-Toluidin, Naphthylaminen, Aminoanthrachinonen usw., wird zunächst ein Chlor ausgetauscht, und es bilden sich Kondensationsprodd., welche zum Teil für die Darst. von Farbstoffen von Bedeutung sind, so z. B. die Sulfurierungsprodd. aus den Einwirkungsprodd. aromatischer Amine. Aus *p,p-Diaminoanthrarufin* erhält man ein bräunliches Prod. von der Zus. II., Lsg. in konz. Schwefelsäure violett.

Kl. 12o. Nr. 258879 vom 15/12. 1910. [15/4. 1913].

Société Chimique des usines du Rhône Anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetaten*, darin bestehend, daß die in geeigneter Weise vorbereitete Cellulose bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck der Einw. des event. verd. Dampfes von Essigsäureanhydrid ausgesetzt wird. Die gebildete Acetylcellulose behält die Struktur des ursprünglichen Materials bei. Man kann als Ausgangsprod. Baumwolle, Papier, Holzstoff und andere Cellulosen, auch in mercerisiertem Zustande, sowie Hydrocellulose oder Cellulosehydrate verwenden.

Kl. 12q. Nr. 258887 vom 10/1. 1912. [17/4. 1913].

Joseph Zeltner, Charlottenburg, und Max Landau, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Phenolcarbonsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Phenole, deren Homologen oder Substitutionsprodd. Tetrachlorkohlenstoff u. Alkalilauge in Ggw. von Kupfer oder Kupferverb. einwirken läßt. Das Verf. besitzt vor den bekannten Methoden zur Darst. von Phenolcarbonsäuren den Vorzug, daß man ohne Druck arbeiten kann. *Phenol* liefert beim Kochen mit Kaliumhydroxyd, Tetrachlorkohlenstoff u. Kupferpulver ein Gemisch von *Salicylsäure* und *p-Oxybenzoesäure*. *p-Kresol* liefert *p-Methylhomosalicylsäure*, OH:CH₃:COOH = 1:4:2, F. 146–147°, *o-Kresol* die *o-Methylhomo-p-oxybenzoesäure*, OH:CH₃:COOH = 1:2:4, u. geringe Mengen

o-Methylhomosalicylsäure, OH : CH₃ : COOH = 1 : 2 : 6), *o*-Nitrophenol die 6-Nitro-1-oxybenzol-2-carbonsäure, *p*-Chlorphenol die 4-Chlorphenol-2-carbonsäure, F. 167—168°, Guajacol die Vanillinsäure, Hydrochinon die Gentisinsäure Salicylsäure, die 1-Oxybenzol-2,4-dicarbonensäure neben geringen Mengen von 1-Oxybenzol-2,6-dicarbonensäure, *m*-Kresotinsäure, OH : CH₃ : COOH = 1 : 3 : 6) die 1-Oxy-3-methylbenzol-4,6-dicarbonensäure (α -Coccinsäure), *o*-Kresotinsäure, OH : CH₃ : COOH = 1 : 2 : 6, die 1-Oxy-2-methylbenzol-4,6-dicarbonensäure (α -Oxyuvitinsäure), F. 294—295°.

Kl. 12 q. Nr. 258888 vom 5/5. 1911. [15/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245533; früheres Zus.-Pat. 246383; C. 1912. I. 1678.)

Richard Wolfenstein, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylestern der Acetylsalicylsäure, darin bestehend, daß man halogensubstituierte Alkohole auf Acetylsalicylsäurechlorid in Ggw. von tertiären Basen oder anderen Salzsäure bindenden Mitteln einwirken läßt. Beim Erwärmen von Acetylsalicylsäurechlorid mit sekundärem Trichlorisopropylalkohol und Dimethylanilin, in Bzl. gelöst, erhält man einen Ester von der Formel $C_9H_4 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{HCCl}_3$, Krystalle, F. 52°, ll. in A. u. Bz., unl. in W., gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — Acetylsalicylsäureacetonbromoformester entsteht beim Erhitzen von Acetylsalicylsäurechlorid mit Acetonbromoform, (CH₃)₂C(OH)·C·Br₃, BaCO₃, in Bzl. gelöst, Krystalle aus A., F. 90°, l. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — Acetylsalicylsäuredichlorisobutylester entsteht beim Erhitzen von Acetylsalicylsäurechlorid mit Dichlorisobutylalkohol, BaCO₃, und Bzl.

Kl. 12 q. Nr. 258936 vom 29/8. 1912. [18/4. 1913].

Adolf Diefenbach, Bensheim a. B., und Richard Zahn, Basel, Verfahren zur Darstellung des *o*-Thymotinsäureacetolesters, darin bestehend, daß man *o*-thymotinsäure Salze, mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, mit Monohalogenaceton erhitzt. Man erhitzt eine Lösung des Na-Salzes der *o*-Thymotinsäure, OH : CH₃ : C₃H₇ : COOH = 1 : 3 : 6 : 2) mit Monochloraceton. Der *o*-Thymotinsäureacetolester, C₆H₂(CH₃)C₂H₇OH(COO·CH₂COCH₃), krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 75°, ll. in h. A., Ä., Aceton, Bzl., Xylol, wl. in k. A., PAe. Er soll wegen seiner stark lokalanästhesierenden Eigenschaften therapeutische Verwendung finden.

Kl. 22 a. Nr. 258654 vom 19/5. 1912. [12/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256999; C. 1913. I. 1077.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe. Solche Kombinationen aus Diazoverbb. der Benzolreihe und 2,3-Oxynaphthoesäurearylamiden, welche weder im Diazorest, noch in der Arylamidgruppe ein negatives Radikal enthalten, sind öllöslich. Es wurde gefunden, daß Farbstoffe von wesentlich erhöhter Ölechtheit erhalten werden, wenn man Diazoverbb. der Benzolreihe, welche keine negative Gruppe enthalten, mit solchen 2,3-Oxynaphthoesäurearylamiden kombiniert, welche im Arylrest mindestens eine von der Sulfogruppe verschiedene negative Gruppe, wie Cl oder NO₂, enthalten. Hierbei ist die Wrkg. in bezug auf Verminderung der Öllöslichkeit bei Chloratomen, welche in meta-Stellung zur Imidgruppe sich befinden, am geringsten. Ortho- oder paraständiges Chloratom übt einen größeren Einfluß aus.

Kl. 22 a. Nr. 258974 vom 7/2. 1911. [17/4. 1913].

Herbert Levinstein und Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Blackley b. Manchester (Engl.), Verfahren zur Darstellung von Dis- oder

Trisazofarbstoffen für Baumwolle, gekennzeichnet durch Kombination von diazotierten Aminoazo- oder Aminodisazoverbb. der Benzol- oder Naphthalinreihe mit den 2-Halogen-5-naphthol-7-sulfosäuren. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der *2-Chlor-5-naphthol-7-sulfosäure*. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle sehr licht-, säure- und alkaliecht.

Kl. 22b. Nr. 259037 vom 12/8. 1911. [18/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238982; frühere Zus.-Patt. Nr. 247246 u. 252839;
C. 1912. II. 1855.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Arylidoanthrachinonderivaten*, darin bestehend, daß man zwecks Herst. von *Arylidoanthrachinonoxazolen* oder *-thiazolen* die Arylidoderivate der o-Aminooxy- oder o-Aminothioanthrachinone mit Aldehyden kondensiert. *4-p-Tolylamino-1,2-anthrathiazol*, erhalten durch Kondensation von *1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon-2-mercaptan* mit *Benzaldehyd* in Nitrobenzol, dunkelblaue Nadeln aus Nitrobenzol, Lsg. in Pyridin violettrot, in H_2SO_4 gelb. Die *Sulfosäure* färbt Wolle violett. Aus *1-p-Tolylamino-2-amino-3-thioanthrachinon* und *Benzaldehyd* erhält man *1-p-Tolylamino-2,3-anthrathiazol*, violettbraune Prismen, Lsg. in Pyridin carmoisinrot, in H_2SO_4 fast farblos. Die *Sulfosäure* färbt Wolle blautichig rot.

Kl. 22e. Nr. 258895 vom 20/10. 1912. [12/4. 1913].

Martin Lange, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines rotvioletten alkaliempfindlichen Farbstoffs*. Man gelangt durch Einw. von Salzen der Cyanwasserstoffsäure auf die Salze der Nitroso-R-Säure, die man durch Nitrosieren von *2,3,6-Naphtholsulfosäure* erhält, zu einem als saures Salz violettroten Farbstoff. Der Farbstoff ist durch außerordentlich große Alkaliempfindlichkeit ausgezeichnet und zeigt minimale Mengen von Basen in Lsgg. durch Umschlag in tiefes Grünblau an. Er soll auch als Ausgangsprod. in der Farbenfabrikation dienen.

Kl. 22h. Nr. 258853 vom 20/9. 1912. [16/4. 1913].

Karl Louis Felix Friedemann, Löfed, Forshaga, Schweden, *Verfahren zur Überführung der Oxydationsprodukte des Leinöls in lösliche Form*. Die Oxydationsprodd. werden mit einer konz., bei mäßiger oder niedriger Temp. sd., fetten S., z. B. Essigsäure, behandelt, und dann wird die S. ganz oder teilweise verdampft.

Kl. 39b. Nr. 258900 vom 9/5. 1912. [14/4. 1913].

Walter Meusel, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise zäher, gut klebender Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Ölen*, besonders Leinöl, Hanföl u. Ricinusöl, dadurch gekennzeichnet, daß man das Öl unter Zusatz von nur sehr geringen Mengen von metallischem Zink in fein verteilter Form erhitzt. Das Zink kann durch Calcium oder Aluminium ersetzt werden. Wendet man Ricinusöl als Ausgangsstoff an, so kann man auch Magnesium oder Ferrum hydrogenio reductum verwenden; in diesem Falle erhält man ein sehr elastisches feinpulveriges Prod.

Kl. 48b. Nr. 258957 vom 24/4. 1912. [17/4. 1913].

Optische Anstalt C. P. Goerz, Akt.-Ges., Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Herstellung spiegelnder Metallniederschläge durch Kathodenzerstäubung*, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenzerstäubung in Edelgasen vorgenommen wird. Das Verf. ergibt schnell Spiegel von geringem Lichtabsorptionsvermögen im Unterschiede zu denjenigen Spiegeln, welche gewonnen werden, wenn die Metall-

zerstäubung in Gasen erfolgt, welche nicht oder in geringerem Maße indifferent zu den zu zerstäubenden Metallen sind als die Edelgase.

Kl. 80b. Nr. 258882 vom 30/5. 1911. [16/4. 1912].

Johann Secundus Kruse, London, *Verfahren zur Herstellung einer emaille-ähnlichen Masse aus Magnesiumoxyd, Magnesiumchlorid und Harz*, dadurch gekennzeichnet, daß man 3 Gewichtsteile geglühtes Magnesiumoxyd von etwa 3,00 spez. Gew. mit 4 Gewichtsteilen einer k. gesättigten wss. Magnesiumchloridlsg. (Gehalt bei 15° etwa 410 g MgCl₂ per Liter) in k. Zustande vermischt und der innigen Mischung 1 Gewichtsteil einer 25%ig. alkoh. Harzlg. einverleibt.

Kl. 85a. Nr. 258685 vom 7/3. 1911. [16/4. 1913].

Christoph Knips, Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Behandlung von Wasser oder anderen Flüssigkeiten mittels in einer ringförmigen Quarzlampe erzeugter ultravioletter Strahlen*, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Fl. nacheinander an der äußeren und der inneren der annähernd oder gänzlich ring- oder zylindermantelförmigen Leuchtflächen oder in umgekehrter Richtung vorbeigeleitet wird.

Kl. 85a. Nr. 258786 vom 13/6. 1911. [17/4. 1913].

(Die Priorität der französ. Anmeldung vom 27/6., bezw. 15/10. 1910 ist anerkannt.)

Banque du Radium, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen durch Drehung der Flüssigkeit um die Strahlenquelle herum*, dadurch gekennzeichnet, daß die zu sterilisierende Fl. tangential in einen Behälter unter Druck eingeleitet wird, sich innerhalb des Behälters in Form einer Spirale dreht und allmählich von außen nach innen zu dem Abfluß bewegt, so daß der Hohlraum, innerhalb dessen die Strahlenquelle angeordnet wird, sich innerhalb der Flüssigkeitsmasse selbst unabhängig von der Form des Behälters bildet.

Bibliographie.

Handbuch, Neues, der Chemischen Technologie, herausgegeben von C. Engler. (Zugleich 3. Folge von BOLLEYS Handbuch der chem. Technologie.) Band I, II, IV und V. Braunschweig 1912. gr. 8. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 63.

Band I und II: Lunge, G., und Köhler, H., *Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks*. 5., umgearbeitete Auflage. 1048 u. 488 SS. mit 517 Figuren. Mark 44. — Band IV: Höfer, H. v., *Das Erdöl und seine Verwandten*. 3. Auflage. 367 SS. mit 1 Tafel und 33 Figuren. Mark 12. — Band V: Köhler, H., *Fabrikation des Rußes und der Schwärze*. 3. Auflage. 236 SS. mit 114 Figuren. Mark 7.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Generalregister für die Berichte von 1897—1904. (2 Teile.) Teil II: Sachregister, herausgegeben von E. Fromm. Braunschweig 1912. gr. 8. 1304 SS. Mark 80.

Das jetzt vollständige Generalregister, 2 Teile, 1910—12. 847 u. 1304 SS. Mark 80.

Japing, E., *Darstellung des Eisens u. der Eisenfabrikate*. 2. Auflage, bearbeitet von H. Krause. Wien 1912. 8. VIII u. 336 SS. mit 98 Figuren. Mark 5.