

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 19.

7. Mai.

Apparate.

L. Kunz, *Eine neue Vorrichtung zum Absprengen von zylindrischem Hohlglas.* Der Vf. beschreibt einen App. zum Absprengen von Hohlglas mittels einer elektrisch glühend gemachten Drahtschleife. Der App. wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 406—07. 3/4. Bottrop i. W.) JUNG.

J. Guzman, *Vereinfachung der Kalibrierung einer Meßbrücke nach Strouhal und Barus.* Die vorgeschlagene Verbesserung des bekannten Verf. entzieht sich der Wiedergabe im Referat. Die Zeit der Kalibrierung wird um mindestens den 3. Teil verkürzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 301—2. 1/4. [26/2.] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Ernest Anderson und H. A. Noyes, *Ein einfaches und wenig kostspieliges Calorimeter zur Bestimmung der Lösungs- und Neutralisationswärme.* Der App. besteht aus einem weithaligen Dewargefäß oder einer „Thermos“-Flasche, die durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein BECKMANN'Sches Thermometer und ein Rührer hindurchgeht. Nach Best. des Wasserwertes ergab eine Best. des Neutralisationswertes von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch HCl Werte, die zwischen 13932 und 13984 cal. lagen, während für gewöhnlich 13850 angenommen wird. (Journ. of Physical Chem. 17. 249—51. März. Chemische Abt. des Massachusetts Agricultural College.) MEYER.

Dussaud, *Trennung der Licht- und Wärmeeffekte einer Lichtquelle.* Um bei Beleuchtungsapparaten die Erhitzung der optischen Systeme unschädlich zu machen, kann man diese Systeme nach kurzer Zeit automatisch gegen andere auswechseln und sich dann wieder abkühlen lassen. Hierbei ist es möglich, die Entfernung zwischen Lichtquelle und optischem System (Kondensator usw.) zu verringern, so daß man auch die Größe der Lichtquelle verringern kann. Die vorgeschlagene Einrichtung soll bei Projektionsapparaten, Leuchttürmen, Kinematographen, Mikroskopen, optischen Telegraphen verwendet werden. Auch bei ultravioletten Lichtquellen kann sie angebracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 948. [25/3.*]) MEYER.

H. Piwnikiewicz, *Über einen einfachen Apparat zur absoluten Bestimmung des Gasreibungskoeffizienten und zur Demonstration des Maxwell'schen Gesetzes.* Der App. beruht auf einer Formel von O. E. MEYER für die Gasströmung in Capillaren. Die Reibungskoeffizienten von Luft, CO_2 , H_2 werden bestimmt u. die Unabhängigkeit der Transpirationszeit vom Druck des Gases wird als Vorlesungsvers. demonstriert. (Physikal. Ztschr. 14. 305—8. 1/4. 1913. [24/12. 1912.] Warschau. Physikal. Kabinett der Techn. Schule von WAWELBERG und ROTWAND.) BYK.

Pierre Goby, *Eine neue Anwendung der X-Strahlen: die Mikroradiographie.*
XVII. 1.

Vf. beschreibt einen *Präzisionsapp.*, der gestattet, scharfe *Röntgenaufnahmen* mikroskopischer Objekte zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 686—88. [3/3.*])
BUGGE.

C. E. Millar, *Eine Modifikation des Parrschen Apparates zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs*. Der an einer Abbildung, betreffs derer auf das Original verwiesen wird, beschriebene App. vereinigt die Vorzüge des PARRschen App. mit denen einer Gasbürette. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 234—35. März 1913. [13/12. 1912.] Manhattan. Chem. Lab. der Kansas Experim. Stat. Kansas State Agricult. College.)
GRIMME.

E. C. Hulbert, *Verbessertes Apparat zur Bestimmung der Quellfähigkeit von Leim*. Die Einrichtung des App. ergibt sich aus der Abbildung, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 235. März 1913. [1/11. 1912.] Kansas City. MO. SÜLZBERGER u. Sons Co.)
GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. H. Amagat, *Über die Sättigungskurven und das Gesetz der korrespondierenden Zustände*. Es war früher (vgl. S. 981) gezeigt worden, daß die Sättigungskurven, welche man durch Anwendung der reduzierten Drucke als Abszissen u. der Werte $E = \frac{p \cdot v}{T}$ als Ordinaten erhält, und die bei genauer Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände zusammenfallen müßten, in einem verhältnismäßig schmalen Bande liegen. Demnach sind die Abweichungen im Verhalten der Stoffe vom Gesetz der korrespondierenden Zustände meistens viel kleiner, als man denkt. Diese reduzierten Sättigungskurven werden nochmals ausführlich diskutiert, ebenso das Verhalten der Kurven $p-pv$. AMAGAT kommt auf Grund seiner Erörterungen zu dem Schluß, daß das Gesetz der korrespondierenden Zustände nicht nur angenähert gilt, sondern ein fundamentales Gesetz ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 843—48. [17/3.*])
MEYER.

Albert P. Mathews, *Die Beziehung zwischen dem Werte von „a“ der van der Waalsschen Gleichung und dem Molekulargewicht und der Zahl der Valenzen des Moleküls*. (Vgl. S. 1318.) Das Produkt $K \cdot M^2$, das sich aus der Beziehung $\frac{a}{V^2} = K \frac{M^2}{v^2}$ ergeben hatte und sich aus der Oberflächenspannung der Fl. berechnen läßt, hängt vom Mol.-Gew. und der Anzahl der Valenzen im Molekül ab. Durch Probieren ergab sich die Gleichung $M^2 \cdot K = C$ (Mol.-Gew. \times Valenz)^{2/3}, wo $C = 2,98 \cdot 10^{-37}$ und alles in C.G.S.-Einheiten ausgedrückt ist. Bei bekanntem Mol.-Gew. und bekannter Anzahl von Valenzen läßt sich umgekehrt auch $M^2 K$ berechnen und damit auch die VAN DER WAALSSche Konstante a , die sich allerdings dann etwas höher ergibt als nach anderen Methoden. (Journ. of Physical Chem. 17. 181—204. März. Univ. Chicago.)
MEYER.

Albert P. Mathews, *Die Wertigkeit des Chlors, wie sie sich aus der molekularen Kohäsion von Chlorverbindungen ergibt*. Nach der soeben beschriebenen Methode (vgl. vorst. Ref.) wurde die *Wertigkeit des Chlors* in einer Reihe von Chlorverbb. bestimmt. Es ergab sich, daß das Chlor im elementaren Zustande und in den meisten Verbb. dreiwertig auftritt, und daß diese drei Valenzen in Tätigkeit getreten sind, was durch Strukturbilder zu veranschaulichen versucht wird. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Best. der Wertigkeit auf diamagnetischem und

refraktometrischem Wege. Die Wertigkeit des Fluors ist zweifelhafter, scheint aber meistens gleich eins zu sein. Brom ist im elementaren Zustande einwertig. In den Verbb. konnte die Valenz des Broms und Jods aus der Kohäsion nicht bestimmt werden, da die erforderlichen kritischen Daten zu unbestimmt sind. Nach der Kohäsionsmethode müssen zwei Arten von Valenzen unterschieden werden: solche, die sich zwischen den Atomen erstrecken u. diese miteinander verknüpfen, und solche, die zwar in der Lage sind, zu binden, denen aber keine Atome gegenüberstehen. (Journ. of Physical Chem. 17. 252—63. März. Univ. Chicago.)

MEYER.

N. Marenin, *Versuche zur Aufklärung des Einflusses des Lichtes auf die Oberflächenspannung einiger Lösungen.* Ein leichter Messingring war an die Feder einer JOLYSchen Wage befestigt; mit Hilfe eines Fadens konnte die Feder bis zum Abreißen des Ringes von der Oberfläche der untersuchten Fl. gespannt werden. Als Lichtquelle diente erstens ein Hochspannungsbogen zwischen Al-Elektroden u. zweitens eine Quarzquecksilberlampe. Die Aktivität der ersten Lichtquelle war sehr gering: mit dem photographischen Aktinometer, von WIEN gemessen, ergab dieselbe in 10 cm Entfernung nach 1 Min. nur eine leichte Schwarzfärbung der Papieres. Untersucht wurden folgende wss. Lsgg.: 30% Resorcin; 1% Methylviolett; 10% Eosin; 3% Fuchsin; 20% KNO_3 ; 10% Na_2SO_3 und 10% $K_2Mn_2O_7$ (wohl $KMnO_4$, d. Ref.). Die Oberflächenspannung wurde zuerst im Dunkeln, und dann unter dem Einfluß des Lichtes gemessen. Es ergab sich keine Zunahme noch Abnahme der Spannung, wenn die Lsg. nur während der Dauer des Vers. belichtet wurde. Wird jedoch die Belichtung längere Zeit (2—3 Min.) angewendet, so ergeben sich deutliche Veränderungen der Oberflächenspannung:

Lsg.	Belichtungs- dauer	Veränderung der Spannung in %	Lsg.	Belichtungs- dauer	Veränderung der Spannung in %
Wasser . . .	3 Min.	0	Fuchsin 3%	2 Min.	0
Resorcin 30%	3 „	−9,6	Na_2SO_3 10%	2 „	+5,1
Eosin 10%	3 „	+5	KNO_3 20%	2 „	+3,75
Methylviolett 1%	2 „	+4	$K_2Mn_2O_7$ 10%	2 „	+3,2

Das Maximum der Oberflächenspannung wird erst nach 1,5 Min. nach der Unterbrechung der Belichtung erreicht, wonach die Spannung mit verschiedener Geschwindigkeit den Anfangswert annimmt. Beim Erwärmen sinkt die Spannung. Ein Luftstrom verändert nicht die Oberflächenspannung. Um den Einfluß des elektrischen Feldes auszuschalten, wird die Belichtung mit einer Quarzquecksilberlampe vorgenommen; die Verss. ergaben, daß hier keine Vergrößerung der Oberflächenspannung wahrgenommen werden kann, und das Licht keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung ausübt. Die Verss. mit der Bogenlampe, bei welchen die Feder der Wage geerdet war, ergaben gleichfalls keine Veränderung der Oberflächenspannung. Wird der zu untersuchenden Lsg. ein sehr hohes elektrisches Potential erteilt, so bleibt die Oberflächenspannung auch bei dem Belichten konstant. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 28—30. März. St. Petersburg.) FISCHER.

N. Hesehus, *Unabhängigkeit der Oberflächenspannung lichtempfindlicher Lösungen von der Belichtung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von MARENIN erhaltenen Resultate bestätigen die Theorie von LANGEVIN bezüglich der Konstitution des Atoms, welche annimmt, daß dasselbe aus einem diamagnetischen Kern mit sehr vielen Elektronen, und aus einigen an der Peripherie des Atoms sich befindenden Elektronen besteht, welche letztere die magnetischen Eigenschaften des Stoffes bedingen. Die ultravioletten Strahlen wirken nur auf die Atomkerne u. nicht auf die Grenzelektronen.

Aus den Verss. von MARENIN kann man schließen, daß die Oberflächenspannung durch diese an der Peripherie befindlichen Elektronen bedingt wird. Im Zusammenhang hiermit bringt Vf. einige Ergänzungen zu einer früheren Veröffentlichung bezüglich der Spannungsreihe der Metalle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 31—35. März. St. Petersburg. Technologisches Inst. Phys. Lab.) FISCHER.

L. William Öholm, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Diffusion gelöster Substanzen*. Das Diffusionsgefäß besteht aus vier übereinander gesetzten ausgehöhlten Messingzylindern, von denen der unterste die Lsg. und die drei oberen das reine Lösungsmittel enthalten. Nach vollzogener Diffusion kann die Lsg. in jedem der vier Teile für sich analysiert werden. Der App. dient besonders zur Unters. viscoser Lsgg., die am Glase zu fest haften würden, z. B. LiCl und KCl in W.-Glycerinmischungen. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 22. 7/2. 1912. [6/12. 1911.] 23 S. Sep. v. Vf.) BYK.

L. William Öholm, *Die Diffusion eines Elektrolyten in Gelatine*. Mit dem App. des Vfs. (vgl. vorst. Ref.) wird der Diffusionskoeffizient von KCl in Gelatine-lsgg. verschiedener Konzentration bestimmt. Er nimmt mit derselben in genau derselben Weise ab wie die Leitfähigkeit, so daß man aus den Leitfähigkeiten von KCl in w. Gelatine verschiedener Konzentration die Diffusionskoeffizienten innerhalb der Versuchsfehler berechnen kann. Vf. schließt hieraus, daß die Gelatine nur die Wanderungsgeschwindigkeit, nicht aber den Dissoziationsgrad verändert. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 30. 21/3. 1913. [Dezember 1912.] 8 S. Experimentalfaltet, Nobelinstitut. Sep. v. Vf.) BYK.

L. William Öholm, *Beitrag zur Kenntnis der Abhängigkeit der Diffusion von der Viscosität des Lösungsmittels*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. prüft die Beziehungen zwischen Diffusionskonstante k und Viscosität η : $k\eta = \text{konst.}$ beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen bei gleicher diffundierender Substanz, sowie zwischen k und Mol.-Gew. M : $k\sqrt{M} = \text{konst.}$ bei Variation der gelösten Substanz und Beibehaltung des Lösungsmittels. Glycerin und Bromoform wurden bzgl. ihrer Diffusion in einer Anzahl Lösungsmittel untersucht, deren Viscosität von 0,25 (Ä.) bis 4,45 (Amylalkohol) stieg. Die Konzentration wurde refraktometrisch bestimmt. Die benutzten Lösungsmittel waren: Ä., Bzl., Aceton, Äthyl-, Methyl-, Propyl-, Amylalkohol, 50% w. A. Die Übereinstimmung der η dieser Substanzen mit früheren Messungen geben den Beweis ihrer Reinheit. Die Lsgg. von Bromoform u. von Glycerin haben durchgehends größere Zähigkeit als die reinen Lösungsmittel, außer im Fall von Glycerin in Amylalkohol. Die prozentische Zunahme der Viscosität bei Zufügung gleicher Mengen Glycerin ist für die verschiedenen Lösungsmittel unregelmäßig. Bei Bromoform als gelöste Substanz ist, je geringer die Viscosität des Lösungsmittels, desto größer die prozentische Zunahme. Vf. schließt daraus, daß beim Bromoform im Gegensatz zum Glycerin keine Assoziation in Lsg. vorhanden ist. Die Messungen der Diffusionskonstanten wurden auf 20° reduziert. Bei Glycerin nimmt die Diffusibilität stark mit wachsender Viscosität des Lösungsmittels ab; sie wächst bei gleichem Lösungsmittel mit zunehmender Verdünnung. $k\eta$ ist für Äthyl-, Methyl-, Propylalkohol bis auf 4% konstant; der Mittelwert ist 0,46. Aber zwischen 50% A. und Amylalkohol schwankt $k\eta$ um 60%. Das Verhalten von Glycerin erinnert an dasjenige des Harnstoffs nach KAVALEKI (Ann. der Physik [3] 59. 637 [1896]). Glycerin ist in alkoh. Lsg. wesentlich stärker komplex als in w. Die Diffusibilität des Bromoforms ändert sich weniger stark mit wachsender Viscosität des Lösungsmittels, als die des Glycerins. Trotzdem schwanken die Werte $k\eta$ hier stärker. Das Prod. nimmt im allgemeinen mit wachsendem Mol-

Gew. des Lösungsmittels zu, und die Diffusibilität ist größer, als man nach der Erhöhung der Viscosität erwarten sollte. Dies ist gerade das Umgekehrte wie beim Glycerin. Zur Reduktion auf unendliche Verdünnung wird bei Bromoform, wie auch bei Glycerin auch das Prod. $k\bar{\eta}$ berechnet, wobei $\bar{\eta}$ nicht wie η die Viscosität des reinen Lösungsmittels, sondern die der Lsg. ist. $k\sqrt{M}$ ist für Bromoform größer als für Glycerin. Als Gründe für die Inkonzanz der beiden Prodd. $k\eta$ und $k\sqrt{M}$ wird angegeben, daß bei Glycerin nicht, wie es die Theorie von EINSTEIN verlangt, die Moleküle des Lösungsmittels klein gegen die gelösten Substanz sind, daß die für die Anwendbarkeit der Theorie erforderliche Hydratation nicht immer stattfindet, und daß häufig Assoziation störend eintritt. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 26. 3/3. 1913. [9/10. 1912.] 21 S. Sep. v. Vf.)

BYK.

L. William Öholm, *Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte. II. Über die Hydrodiffusion einiger organischer Substanzen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 378; C. 1910. I. 1317; vgl. vorsteh. Ref.) Für die diesmal nicht wie in I. optisch-aktiven Substanzen wurden die Analysen der Lsgg. refraktometrisch statt polarimetrisch ausgeführt. Die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Konzentration wird vorher ermittelt. Es kamen zu Unters.: *Glycerin, Pentaerythrit, Mannit, Alloxan, Resorcin, Hydrochinon, Saligenin, Inulin, Acetamid, Carbamid, Dicyandiamid, Kaffein, Linksekonin, Salicin, Gummi arabicum, Stärke* (Teigform), Stärke (Pulverform). Die benutzten Konzentrationsgebiete differieren bei den verschiedenen Substanzen stark entsprechend ihrer verschiedenen Löslichkeit. Zum Studium der Temperaturkoeffizienten wurden Versuchsreihen bei 10 u. 20° ausgeführt. Die Diffusibilität nimmt in allen Fällen mit der Verdünnung bedeutend zu, wenn auch für die einzelnen Stoffe in verschieden hohem Grade, was hauptsächlich darauf beruht, daß auch die Änderung der Fluidität ziemlich verschieden ist. Auch die Diffusionskoeffizienten für die gleiche prozentische Konzentration sind stark verschieden. Eine 2% Lsg. von Harnstoff hat den Koeffizienten (k) 0,97, Glycerin 0,68, Inulin 0,13, Stärke 0,06. Die Diffusibilität nimmt mit

Die Diffusionskoeffizienten bei 20°.

Diffusionskörper	Normalität							
	10	5	2	1	0,5	0,25	0,2	0,125
Glycerin . . .	—	—	0,645	0,658	0,676	0,705	—	0,717
Acetamid . . .	0,685	0,795	0,860	0,890	0,898	0,900	—	—
Harnstoff . . .	—	—	0,986	0,986	—	1,022	—	—
Mannit . . .	—	—	—	—	0,459	0,485	—	0,500
Hydrochinon . .	—	—	—	0,640 (0,7-n.)	0,654	0,665	—	—
Resorcin . . .	—	—	0,524	0,594	0,623	0,652	—	0,654
Alloxan . . .	—	—	—	0,531	0,551	0,563	—	0,570
Pentaerythrit . .	—	—	—	—	0,573 (0,4-n.)	—	0,589	—
Saligenin . . .	—	—	—	0,521	0,582	0,619	—	—
Ekgonin . . .	—	—	—	0,528	0,572	—	—	0,604 (0,1-n.)
Dicyandiamid . .	—	—	—	—	0,860 (0,4-n.)	—	0,895	—
Salicin	0,402 (0,12-n.)			0,422 (0,06-n.)			—	
Kaffein	0,488 ungef. (0,05-n.)			—			—	
Inulin?	0,132 (0,01-n.)			0,138 (0,005-n.)			—	
Gummi arabicum . .	0,193 (4,9%)			0,203 (2,4%)			—	
Stärke (Teigform) . .	0,207 (8%)			0,214 (5%)			—	
Stärke (Pulverform) .	0,058 (4,98%)			0,0622 (2,47%)			0,0676 (1,23%)	

steigendem Mol.-Gew. ab. Die Temp.-Koeffizienten der Diffusibilität (α) haben ungefähr die gleichen Werte wie bei den optisch-aktiven Substanzen der I. Mitteilung, also etwas größere als bei den starken Elektrolyten. Der Temp.-Koeffizient ist eine Funktion des Diffusionskoeffizienten, die mit Abnahme des letzteren ansteigt. Das gilt nach KOHLRAUSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 129; C. 1908. I. 1360) auch für die Ionenbeweglichkeit und deren Temp.-Koeffizienten. α als Funktion von k läßt sich durch die zweikonstantige Formel darstellen: $\alpha = A + B \log. k$, wobei $A = 0,026$, $B = -0,021$. Die Abhängigkeit deutet Vf. wie bei der Ionenbeweglichkeit durch B. von Komplexen mit dem Lösungsmittel. Die Tabelle (S. 1649) enthält die Koeffizienten bei 20°, die wie in I. im allgemeinen linear mit der Verdünnung steigen.

Vf. vergleicht seine Werte mit denen anderer Autoren u. findet ziemlich gute Übereinstimmung. Das Produkt $k_{\infty} \sqrt{M} = C$ ist auch hier wieder sehr nahe gleich 7. Abweichungen zeigen sich bei den wenn auch schwachen Elektrolyten der Tabelle, und zwar wachsend mit dem Dissoziationsgrad. Die Abweichungen bei Harnstoff und Inulin werden eingehend besprochen. Aus C folgt als Mol.-Gew. für Gummi arabicum 1050, Stärke (Teigform) 970, Stärke (Pulverform) 10 000. Vf. gibt eine Tabelle für die aus seinen Diffusionsverss. berechneten Mol.-Geww., sowie die nach der Formel von EINSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 235; C. 1908. I. 1870) berechneten Molekulardurchmesser, die außer bei den höchst molekularen Substanzen von der Größenordnung 10^{-8} cm werden. Für kolloidale Substanzen erhält man Durchmesser von der Ordnung 10^{-7} cm. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 23. 52 SS. 1/11. [März] 1912. Experimental-fältet bei Stockholm. Nobelinstitut f. physik. Chem. Sep. v. Vf.) БУК.

L. William Öholm, *Untersuchung der Diffusion einiger organischer Substanzen in Äthylalkohol.* (Vgl. vorstehende Ref.) Die diffundierenden Substanzen waren: *Glycerin, Acetamid, Resorcin, Hydrochinon, Saligenin, Monoacetin, Aconitin, Brucin, Pyridin, Isoamylalkohol, Allylalkohol, Cetylalkohol, Campher, Stearinsäure, Acetal, Azobenzol, Jodbenzol, Chloral, Chloroform, Bromoform, α -Bromnaphthalin, Eosinnatrium, Carminsäure, Trimethylrosanilin.* Sie waren willkürlich herausgegriffen; doch wurde auf möglichste Variabilität des Mol.-Gew. geachtet (58—700). Analysiert wurde auch hier refraktometrisch. Wegen der Temperaturempfindlichkeit der Brechungsexponenten von A. wurde neben jeder Best. des Brechungsexponenten einer Lsg. stets auch der des reinen A. ermittelt. Die Konzentration wurde nach einer bestimmten Diffusionszeit in allen vier Schichten des App. untersucht, so daß stets zugleich 3 Werte des Diffusionskoeffizienten erhalten wurden. Sie stimmten im allgemeinen gut miteinander überein, außer bei Rosanilin, wo bei der Verdünnung Dissoziation von Komplexen eintritt, und die niedriger molekularen Teilchen schneller wandern. Die Diffusibilität sinkt von Werten 1,08 und 0,98 für Chlf. u. Aceton, die starken Elektrolyte in W. entsprechen, zu 0,60 für Campher, 0,25 für Aconitin u. 0,16 für Carminsäure. Doch findet keine einfache Beziehung zur Zahl der Atome im Molekül oder zum Mol.-Gew. statt (s. Tabelle S. 1651).

Die Diffusibilität der n. Lsgg. steigt mit der Verdünnung in der gleichen Weise wie die der w. Das Prod. $k/\sqrt{M} = C$ ist nahezu gleich für Acetamid, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon und hat den Mittelwert 4,4; für Saligenin, Monoacetin, Eosinnatrium den Mittelwert 5,7. Aus dem Werte 7 für w. Lsgg. erhält man unter Berücksichtigung, daß die Diffusionskoeffizienten für gleiche Substanz und Konzentration den Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels umgekehrt proportional sind, $C = 5,24$ in guter Übereinstimmung mit dem zweiten Mittelwert. Doch gilt dies nicht allgemein, und manche der Diffusionskoeffizienten,

Diffusionskoeffizienten (k) bei 20°.

Diffusionskörper	Normalität					
	4	2	1	0,5	0,25	k_{∞}
Allylalkohol . . .	0,78	0,81	0,82	—	—	—
Acetamid	0,444(5-n.)	0,485	0,529	—	—	0,580
Pyridin	—	0,99	0,98	0,96	—	—
Amylalkohol _{0,45(6-n.)}	0,62	0,64	0,66	—	—	—
Glycerin	0,234	0,304	0,353	0,422	0,431	0,460
Resorcin	—	0,353	0,362	—	0,378	0,390
Hydrochinon	—	—	0,411	0,414	0,417	0,422
Acetal	—	0,98	0,98	—	—	—
Chloroform	—	1,09	1,08	(1,07)	—	—
Saligenin	—	—	0,449	0,488	0,510	0,525
Acetin	0,33	0,40	0,44	0,46	0,47	0,48
Chloral	—	0,50	0,53	—	—	—
Campher	—	0,54	0,58	0,60	—	—
Azobenzol	—	—	—	—	0,64 (0,2-n.)	—
Jodbenzol	—	—	0,81	0,83	0,84	—
α -Bromnaphthalin	—	—	0,60	0,64	—	—
Cetylalkohol	—	—	0,30	—	—	—
Bromoform	—	—	0,83	0,84	—	—
Stearinsäure	—	—	0,34 (0,7-n.)	0,41 (0,4-n.)	0,51 (0,2-n.)	—
Trimethylrosanilin	—	—	—	0,58 (0,02-n.)	0,81 (0,01-n.)?	—
Brucein	—	—	0,24 ($\frac{1}{8}$ -n.)	0,25 ($\frac{1}{16}$ -n.)	[0,27 ($\frac{1}{64}$ -n.)]	—
Carminsäure	—	—	0,13 ($\frac{1}{16}$ -n.)	0,16 ($\frac{1}{32}$ -n.)	[0,20 ($\frac{1}{64}$ -n.)]	—
Aconitin	—	—	—	—	0,23 (0,04-n.)	—
Eosinnatrium	—	—	0,27 (0,004-n.)	0,24 (0,002-n.)	—	0,22

auf W. umgerechnet, gaben Werte $k\sqrt{M}$ bis zu 15. Die Formel von HERZOG (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 1003; C. 1911. I. 110) gibt ebenfalls keine absol. Konstanz. Die vom Vf. bestimmte Viscosität der Lsgg. geht ihrer Diffusibilität parallel. Größeren Temp.-Koeffizienten der Diffusibilität entsprechen kleinen Absolutwerte derselben; das gleiche gilt für die Fluidität. Die Molekulardimensionen werden aus der Diffusion n. Lsgg. berechnet und in guter Übereinstimmung mit den aus w. Lsgg. berechneten Werten, soweit solche vorliegen, gefunden. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 24. 34 S. 31/10. [März] 1912. Experimentalfältet bei Stockholm. Nobelinstitut f. physik. Chem.; Sep. v. Vf.) BYK.

J. E. Lilienfeld, *Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum*. Der Vf. hat früher festgestellt, daß die Charakteristik der elektrischen Entladung im höchsten Vakuum unabhängig von der Gasdichte wird (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 534; C. 1912. I. 1080). In Fortsetzung dieser Arbeit soll nunmehr untersucht werden, wie sich die Absorption der Kathodenstrahlen mit abnehmender Gasdichte ändert. Zu diesem Zwecke mußte ein möglichst intensives paralleles Kathodenstrahlbündel in einem Raume höchsten Vakuums untersucht werden. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung entziehen sich der Wiedergabe im Referat. Es wird durch die bisher vorliegenden, aber noch nicht abschließenden Verss. sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch in bezug auf die Absorption der Kathodenstrahlen in der Hochvakuumentladung eine von der Gasdichte unabhängige Grenzfunktion existiert. Damit wäre die von HERTZ gestellte Aufgabe, „zu untersuchen, ob die Kathodenstrahlen Vorgänge in der Materie oder im Äther sind“, als gelöst zu betrachten. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 64. 420—28. [2/12. 1912*.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Fritz Credner, *Über die Veränderungen des galvanischen Widerstandes, welche man beim Ziehen und Tordieren von Drähten und beim Erwärmen gezogener und tordierter Drähte beobachtet; untersucht an Drähten aus Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen.* (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 18. 584; C. 1912. II. 1799.) Der elektrische Widerstand von gezogenen Drähten aus Gold, Silber und Kupfer fällt bei einer konstanten Temp. um so schneller ab, je höher diese Temp. ist, erreicht aber bald einen konstanten Wert. Bei Benutzung des gleichen Drahtes wiederholt sich dieses „Abklingen“ der Widerstandsabnahme, beginnend bei etwa 100° bis etwa 300° immer wieder von neuem. Bei höheren Temp. tritt eine Zunahme des Widerstandes ein. Diese Zunahme liegt für Au bei ca. 300°, für Ag und Cu bei ca. 400°. Bei sukzessiver Erwärmung und einer Erwärmungsdauer von 3 Minuten nimmt der k. gemessene Widerstand von gezogenen Drähten, unabhängig vom Drahtdurchmesser, bei einer bestimmten Temp. ein Minimum an, und zwar für Au und Ag bei ca. 480°, für Cu bei ca. 450°. Die Temp. des Minimums ist für diese Metalle zugleich die Temp. der groben Rekrystallisation der Krystallite, wodurch sich Lücken im Draht bilden, die den Widerstand erhöhen. Bei Nickel fällt der k. gemessene Widerstand nach einer Erwärmung auf ca. 550° auf einen Minimalwert, der bei weiterer Temperatursteigerung über ein Temperaturintervall von ca. 300° konstant bleibt. Der k. gemessene Widerstand von Eisendrähten erreicht nach einer Erwärmung auf ca. 600° ein Minimum. Bei weiterer Temperatursteigerung treten chemische Änderungen im Eisen auf, welche den Widerstand des Drahtes wieder vergrößern.

Beim Ziehen eines Drahtes entstehen durch Verschiebung der Krystallite auf Gleitflächen Lamellen, welche in der Drahtachse orientiert sind, unter gleichzeitiger Erhöhung des spezifischen Widerstandes. Beim Erwärmen des gezogenen Drahtes auf die Temp. seines minimalen Widerstandes verschwinden im Draht die orientierten Lamellen und werden durch kleine ungeordnete Krystallite ersetzt, wobei der spezifische Widerstand wieder auf den Wert vor dem Drahtziehen sinkt. Bei starkem Tordieren oder Biegen wird der Widerstand eines Drahtes durch Risse, die sich zwischen den einzelnen Krystalliten bilden, vergrößert. Die Wrkg. der der Ribbildung wird durch Erwärmen nicht beseitigt. — Mit sinkender Temp. nimmt der Widerstand eines Drahtes, der aus in der Drahtachse orientierten Lamellen besteht, in Richtung der Lamellen langsamer ab als in dazu senkrechter Richtung. Der größere spezifische Widerstand gezogener Drähte ist im wesentlichen durch Orientierung der Krystalllamellen in Richtung ihrer schlechtesten Leitfähigkeit bedingt. Die Lockerung des Metalls auf Gleitflächen beim Entstehen der Lamellen hat keinen nachweisbaren Einfluß auf den spezifischen Widerstand. Dauernde Widerstandsänderungen treten nur auf, wenn bleibende Veränderungen in der Krystallstruktur des Metalls vor sich gehen. Die Annahme, daß bei der Bearbeitung des Metalls eine neue Phase entsteht, ist auch auf Grund der vorliegenden Widerstandsmessungen abzulehnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 457—503. 4/3. 1913. [11/12. 1912] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

E. Briner, *Über die chemischen Reaktionen in den stark komprimierten Gasen.* TRAUTZ hat in seinem Sammelreferat (S. 980) die Arbeiten des Vfs. zum Teil ungenau wiedergegeben. Die vorliegende Notiz stellt die betreffenden Punkte richtig. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 301. 1/4. [26/2.]) SACKUR.

G. Reboul, *Capillare Erscheinungen in Gasen; Ausdehnung der Laplaceschen Formel auf das System fest-gasförmig.* Es war früher (S. 1161) gezeigt worden, daß die chemische Einw. eines Gases auf einen festen Körper von der geometrischen Form derselben abhängen kann, und daß der Angriff um so stärker ist, je stärker

die Krümmung der Oberfläche ist. Es sollte die *Abhängigkeit der bei der Rk. gebildeten Substanzmenge von der Stärke der Krümmung* gemessen werden. Sechs Kupferzylinder von ungefähr 6 cm Länge und verschiedenem Durchmesser wurden 25 Min. lang bei einem Drucke von 0,6 mm der Einw. der Dämpfe vulkanisierten Kautschuks ausgesetzt. Die so entstandenen Einwirkungsprodd. zeigen je nach ihrer Dicke verschiedene Farben. Es entsprachen den Durchmessern 1,5, 1,0, 0,78, 0,55, 0,35 u. 0,23 mm die reflektierten Farben Rot, Violett, Blau, Hellblau, Grün-gelb u. Gelb. Das Verhältnis der entsprechenden Schichtendicken ist hiernach 250, 280, 300, 340, 400 und 450. Diese Ergebnisse lassen sich durch die Formel:

$a^q = \frac{b}{2R} + c$ wiedergeben, wo q die Schichtdicke der gebildeten Substanz, R der Radius des Zylinders und a , b und c die Konstanten 1,003, 6,46 u. 18,09 sind. Bei anderen Versuchsbedingungen ändern sich diese Konstanten.

Die benutzte Formel läßt sich aus einer Gleichung ableiten, die LAPLACE für capillare Erscheinungen gegeben hat. Die Geschwindigkeit der B. der Verb.

$\frac{dq}{dt}$ ist proportional der Konzentration des reagierenden Gases T . Andererseits vermindert sich die Geschwindigkeit, je dicker die Schichtdicke q wird. Nimmt man an, daß diese Verminderung einem Exponentialgesetz folgt, so wird: $\frac{dq}{dt} = k \frac{T}{a^q}$,

und für dieselben Zeiten wird: $a^q = k' \cdot T + c$. Es ist demnach die Gaskonzentration auf der Oberfläche dem Radius der Krümmung umgekehrt, der Krümmung selbst direkt proportional, was der LAPLACESCHEN Formel völlig entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 688—91. [3/3.*]) MEYER.

W. G. Cady, *Über einige Erscheinungen an der Anode bei Gasentladungen*. Wenn bei einer Glimmentladung auf der Anode kleine Oxydkörperchen vorhanden sind, so zeigt die positive Lichtsäule die Tendenz, sich auf diesen Körperchen zusammenzuziehen. Verss. und Diskussionen über Formen und Stadien der Entladung haben nur physikalisches Interesse. (Physikal. Ztschr. 14. 296—302. 1/4. 1913. [28/12. 1912.] Wesleyan University, Middletown, Connecticut.) BYK.

L. William Öholm, *Über die sogenannte Strahlung der Materie*. Die photographische Platte wird von Metallen, die sich in ihrer Nähe befinden, anscheinend wie vom Licht geschwärzt, und zwar ist die Aktivität der verschiedenen Metalle dabei quantitativ sehr verschieden. Auch die Vorbehandlung spielt eine Rolle. Temperaturerhöhung wirkt fördernd; Feuchtigkeit der Luft ist notwendige Bedingung. Die Einw. geht durch Kollodium und andere für Gase durchlässige Substanzen hindurch, nicht aber durch Glas. Ein Luftstrom zwischen der Platte und dem Metall verhindert die Wrkg. Der Grund der Erscheinung ist das bei der Oxydation der Metalle gebildete H_2O_2 , bei Edelmetallen die okkludierten Gase, besonders der H_2 . (Festschrift till Prof. Dr. E. E. SUNDBVIKS sextioårsdag [1909]. Helsingfors. Lab. f. angewandte Physik an der Univ. 42 S.; Sep. v. Vf.) BYK.

K. Försterling, *Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien (Theorie der Lippmannschen Farbenphotographie)*. Die Theorie wird unter der Annahme entwickelt, daß die an jeder Stelle abgelagerte Silbermenge proportional der dort herrschenden elektrischen Energie ist, und daß die Änderung der DE. proportional eben dieser Ag-Menge erfolgt. Verschiedene Eigentümlichkeiten der LIPPMANNschen Farbenphotographien werden hieraus hergeleitet. (Physikal. Ztschr. 14. 265—70. 1/4. [24/2.] Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ. Mathemat. Abteilung.) BYK.

Marcell Boll, *Die bei einer photochemischen Reaktion absorbierte Energiemenge und gebildete Stoffmenge.* (Vgl. S. 990.) Durch Leitfähigkeitsmessungen einer sehr verd. Tetrachlorplatinwasserstoffsäure konnte die Geschwindigkeit der Umwandlung dieser Lsg. unter dem Einflusse einer monochromatischen Strahlung ($\lambda = 2536$ Angstr.) gemessen und die Energiemenge bestimmt werden, die von einer in den Strahlengang eingeschalteten Lsg. absorbiert wurde. Benutzt man als absorbierende, eingeschaltete Substanz eine Lsg. der Tetrachlorplatinwasserstoffsäure selbst, so liefert die Messung der Leitfähigkeiten in beiden Küvetten ein Maß für die bei der photochemischen Rk. entstandene Substanzmenge, und diese Substanzmenge der ersten Küvette entspricht einer hier absorbierten Strahlung, deren Menge sich aus der Änderung der Leitfähigkeit in der zweiten Kuvette ergibt.

Wenn die erste Küvette eine Lsg. von der Dicke l_1 und der Konzentration c enthält, und wenn man die Energie der ein- und austretenden Strahlung mit W_0 und W_1 bezeichnet, so ist nach LAMBERT und BEER auch in diesem chemisch reagierenden Systeme: $W_1 = W_0 \cdot c^{-x \cdot l_1 \cdot c}$, wenn x den Absorptionskoeffizienten der Tetrachlorplatinwasserstoffsäure bedeutet. Die absorbierte Energiemenge ist demnach: $W_a = W_0 (1 - c^{-x \cdot l_1 \cdot c})$. Die in der ersten Küvette gebildete Substanzmenge m berechnet sich aus der Geschwindigkeitsgleichung der Umwandlung zu $m = k \cdot \frac{s \cdot t}{x} \cdot c \cdot W_a$, wo s die Oberfläche der während der Zeit t durchstrahlten Schicht ist. Diese Formeln werden durch zwei Reihen von Messungen bestätigt. Demnach gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz auch für Lsgg., in denen sich eine chemische Rk. abspielt. Hingegen stimmt das GROTHUSSche Gesetz von der photochemischen Absorption bei einer bimolekularen Rk. mit der Erfahrung nicht überein. Es besteht vielmehr keine Proportionalität zwischen der photochemisch gebildeten Stoffmenge und der absorbierten Energiemenge, so daß man von einer Äquivalenz zwischen chemischer und strahlender Energie hier nicht sprechen kann. Es ist wahrscheinlich, daß die Strahlung die bestrahlten Moleküle in einen besonderen Zustand versetzt, in dem sie chemisch reagieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 691—94. [3/3.*]) MEYER.

F. Butavand, *Abhandlung über den Mechanismus des Zerfalles der radioaktiven Körper.* (Vgl. Le Radium 9. 203; C. 1912. II. 477.) Vf. weist auf die Analogien zwischen der Konstitution des Atoms und der Struktur eines Sonnensystems hin. Zwischen den Entfernungen der Planeten von der Sonne und den Proportionen der Atomringe lassen sich Beziehungen ableiten, die in ihrer Anwendung auf den Zerfall des Radiumatoms ein anschauliches Bild vom Mechanismus dieses Zerfalles geben. Genaueres Eingehen auf diese Ausführungen ist im Rahmen eines Referats nicht möglich. (Le Radium 10. 75—80. Februar 1913. [15/8. 1912.]) BUGGE.

Edm. van Aubel, *Über den Brechungsquotienten von Stoffen bei ihrer kritischen Temperatur.* Die Berechnung der Brechungsexponenten beim kritischen Punkt nach CLARENCE SMITH (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 366; C. 1912. II. 1801) wird auch für Anilin, CS_2 und H_2O ausgeführt, wobei statt des Normalwertes (1,126 nach SMITH) erhalten werden: 1,164; 1,189; 1,102. Es finden sich also auch außerhalb der aromatischen Reihe Abweichungen von diesem. Für Äther stimmt der berechnete mit dem gefundenen Brechungsexponenten überein. (Physikal. Ztschr. 14. 302—3. 1/4. [11/2.]) BYK.

H. Wilsar, *Zur Frage über den Dopplereffekt der Serienlinien (Antwort an Herrn Stark).* (Vgl. J. STARK, S. 991.) Vf. wendet sich gegen einige von STARK

gegen seine Messungen (Ann. der Physik [4] 39. 1251; C. 1912. II. 1715) erhobenen Einwände. (Physikal. Ztschr. 14. 308—10. 1/4. [24/2.] Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Sam Guy, E. J. Schaeffer und Harry C. Jones, *Die Änderung der Absorption des Lichtes durch Wasser infolge der Gegenwart stark hydrirter Salze, nachgewiesen mit Hilfe des Radiomikrometers.* (Vgl. HARRY C. JONES und J. SAM GUY, Physikal. Ztschr. 13. 649; C. 1912. II. 1262.) Farblose Salze können in gewissen Spektralgebieten die Absorption des W. in Lsg. unter Umständen nicht nur nicht erhöhen, sondern geradezu erniedrigen. Dies zeigt sich bei solchen Salzen, die wie *Calciumchlorid*, *Magnesiumchlorid* und *Aluminiumsulfat* nach früheren Unterss. der Vff. in Lsg. hydratisiert sind, während bei nicht hydratisierten Salzen wie *Kaliumchlorid* und *-nitrat*, sowie *Ammoniumchlorid* und *-nitrat* die Absorption von Lsg. und reinem W. merklich übereinstimmt. Vff. erklären dies dadurch, daß das an die Salze angelagerte W. nicht nur deren Absorption, sondern auch umgekehrt die Salze die des gebundenen W. verändern. Trägt man die mit Hilfe des Radiomikrometers gemessene Absorption etwa für CaCl_2 als Funktion der Wellenlänge auf, so ergibt sich, daß durch den Zusatz von Salz zu W. die Absorption nach den größeren Wellenlängen zu verschoben wird. (Physikal. Ztschr. 14. 278—88. 1/4. 1913. [Dezember 1912.] JOHN HOPKINS University.) BYK.

Emile Jouguet, *Über die Fortpflanzung von Entzündungen in Gasgemischen.* Rein mathematische Betrachtungen, die sich einer Wiedergabe entziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 872—75. [17/3.*]) MEYER.

S. Sugden, *Über eine Beziehung zwischen den Siedepunkten und Molekulargewichten der Glieder homologer Reihen.* Im Anschluß an die Unters von J. C. T. (Chem. News 106. 187; C. 1912. II. 1766), nach der für gewisse Gruppen von Elementen und Trichloride der S. proportional der Quadratwurzel aus dem Mol.-Gew. ist, wird eine etwas andere Beziehung mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung abgeleitet. In einem Gase wird Verflüssigung dann eintreten, wenn die innere Anziehung zwischen den Molekülen $\frac{a}{V^2}$ einen bestimmten kritischen Wert

K erreicht. Dann ist $V = \sqrt{\frac{a}{K}}$, u. es wird $RT = P\sqrt{\frac{a}{K}} + \sqrt{a \cdot K} - P \cdot b - K \cdot b$,

wo T der S. beim Drucke P ist. Bei konstantem Drucke läßt sich die S. T in der Form $T = \alpha\sqrt{a} - \beta \cdot b$ darstellen. Nun ist der Anziehungskoeffizient a proportional der Masse M des Moleküls, und b ist eine Funktion von M , die mit der Gruppe von Stoffen variieren kann. In homologen Reihen wird man also die Beziehung $T = A\sqrt{M} - BM$ haben, wo A und B Konstanten sind. Bei kleinem B ist das zweite Glied zu vernachlässigen, u. man erhält die Formel von J. C. T. $T = A\sqrt{M}$, die z. B. für die *Paraffine* mit Ausnahme der ersten Elemente gilt. Hier ist $A =$

$\frac{T}{\sqrt{M}} = 37,2 \pm 0,04$. Für die *Äther* gilt dieselbe einfache Beziehung, u. zwar ist

$\frac{T}{\sqrt{M}} = 35,9 \pm 0,15$. Für andere organische Stoffe muß noch ein zweites Glied

herangezogen werden, und es ist $A = \frac{T}{\sqrt{M}} + B\sqrt{M}$. Für die normalen *Fettsäuren*

ist $B = 2,0$ u. $A = 66,5 \pm 0,2$, für die *Methylester der Fettsäuren* ist $B = 0,5$ und $A = 42,8 \pm 0,1$, für die *Alkohole* ist $B = 4,4$ und $A = 83,3 \pm 0,5$, für die

Aldehyde ist $B = 1$ und $A = 50,3 \pm 0,2$, und für die *Ketone* ist B ebenfalls gleich 1 und $A = 50,4 \pm 0,3$. (Chem. News 107. 135—36. 20/3.) MEYER.

Anorganische Chemie.

William Duane und Otto Scheuer, *Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers durch α -Strahlen*. Wasser wird in jedem Aggregatzustand durch α -Strahlen in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. In festem Zustande, bei -183° , liefert das W. als Zersetzungsprod. reines Knallgas. Ist das W. im fl. Zustande, so bildet sich zunächst überschüssiger Wasserstoff und Wasserstoffsperoxyd; darauf findet Entw. von Sauerstoff im Überschuß statt. Bei der Zers. von W. im gasförmigen Zustande wird Wasserstoff im Überschuß gebildet; der Überschuß kann 50% (Vol.) erreichen. Das aus fl. W. gebildete Gas (inklusive des zur B. von H_2O_2 benötigten O_2) ist proportional der Strahlungsintensität. Die Zahl der Moleküle des gebildeten Gases ist um 6% größer als die Zahl der Ionen, welche dieselben α -Strahlen in Luft erzeugen würden. Bei der Zers. von festem oder gasförmigem W. ist die Zahl der entwickelten Gasmoleküle viel kleiner; das Verhältnis der Zahl der entstandenen Gasmoleküle zur Zahl der produzierten Ionen übersteigt nicht 0,05. Wird fl. W. zers., so beträgt die Energiemenge, die zur Zers. gebraucht wird, 6,4% der verfügbaren Energie. Möglicherweise ist die bei der Einw. von α -Strahlen auf Eis und Wasserdampf auftretende geringe Gasmenge darauf zurückzuführen, daß eine Wiedervereinigung von O und H stattfindet, zumal da die Zersetzungsprod. während des ganzen Vers. unter der Wrkg. der Strahlen stehen. Die α -Strahlen, die in Frage sind, in Luft einen Ionisationsstrom von 1 Ampère zu erzeugen, geben bei der Zers. des W. pro Sekunde 0,1594 ccm H_2 und 0,0797 ccm O_2 . Diese Gasmengen sind von der gleichen Größenordnung wie die bei der Elektrolyse pro Ampèrsekunde bei 15° in Freiheit gesetzten Mengen (0,123 ccm H_2 und 0,0615 ccm O_2). (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 466—67. [10/2.*]; Le Radium 10. 33—46. Februar. [8/2.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

A.-B. Chauveau, *Die Ionisation der Luft im geschlossenen Gefäß und die durchdringende Strahlung*. (Vgl. Le Radium 8. 187; C. 1911. II. 574.) Die durchdringende Strahlung erklärt nur einen Teil der in einem geschlossenen Gefäß beobachteten Ionisation. Ein anderer Teil rührt von der Radioaktivität der mit der Luft eingeführten Emanationen und von den aktiven Ndd. auf den Wänden des Gefäßes her. Eliminiert man diese verschiedenen zur Ionisation Anlaß gebenden Ursachen, so bleibt immer noch eine nicht unbedeutliche Ionisation im Innern des Gefäßes übrig. Eine restlose Erklärung des Ursprungs dieser „spontanen“ Ionisation fehlt noch; vielleicht spielt dabei die Radioaktivität der gewöhnlichen Metalle eine Rolle. Der Vf. gibt eine kritische Darstellung des zu dieser Frage vorliegenden experimentellen Materials und diskutiert die von verschiedenen Forschern aufgestellten Theorien. (Le Radium 10. 17—24. Januar. 69—75. Febr.) BUGGE.

Paula Collet, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Tellurs*. Es gelangten drei polierte Tellurstücke mit parallelen Flächen und 0,5—2 mm Dicke zur Unters. Die kristalline Orientierung ist ohne Einw. Die angelegten Elektroden bestanden aus polierten Metallscheiben oder aus Drähten von verschiedenem Durchmesser, die in Ebonitscheiben eingelassen waren. Bei der Unters. der Wrkg. des Druckes auf den Widerstand ergab sich, daß derselbe unterhalb eines gewissen Druckes (30—40 g pro qmm) sehr unregelmäßig wechselte, was wohl den mangelhaften

Kontakten zuzuschreiben ist. Jenseits dieses Druckes bleibt der Widerstand bei gegebener Potentialdifferenz bis zu einem bestimmten Drucke konstant, um dann mit wachsenden Drucken etwas zu sinken. Wenn durch das Tellur ein elektrischer Strom ungefähr eine Minute hindurchgegangen ist, so tritt eine EMK. auf, deren Größe und Sinn von der Natur der Kontakte abhängen. Geht der elektrische Strom mehrere Sekunden durch das Tellur hindurch, so ist der beobachtete Widerstand eine Funktion dieser Zeit. Beträgt diese Zeit aber nur den Bruchteil einer Sekunde, so ist der Widerstand für jede Stromstärke eine bestimmte Größe, die von der Zeit des Stromdurchganges unabhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 943—45. [25/3.*]) MEYER.

R. W. Wood, *Resonanzspektra von Joddampf bei vielfacher Erregung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 1204; C. 1912. I. 475.) Die wesentlichsten Resultate der Arbeit sind an anderer Stelle referiert; siehe Philos. Magazine [6] 24. 673; C. 1912. II. 1862. (Physikal. Ztschr. 14. 177—88. 1/3. 1913. [23/9. 1912.]) BUGGE.

R. W. Wood, *Resonanzversuche mit den längsten Wellenlängen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte die Wrkg. metallischer Resonatoren auf Wärmewellen von großer Länge, wie sie von RUBENS und von BAEYER nach dem Verf. der „Brennpunktisolierung“ erhalten wurden. Ndd. von metallischem *Kupfer*, die auf Quarzplatten abgesetzt waren und nur 2—3% vom sichtbaren Licht durchließen, waren für die langwelligen Wärmestrahlen vollkommen durchlässig. In Gemeinschaft mit Rubens wurde festgestellt, daß ein *Rauchbelag* auf einer Quarzplatte, der so dicht war, daß der emittierende Auerstrumpf durch ihn nicht zu sehen war, von den Wärmewellen mehr als 95% hindurchließ. Die Beziehung zwischen der Durchlässigkeit einer Schicht metallischer Teilchen und der Größe der Teilchen untersuchte Vf. mit Hilfe von Resonatorplatten, die durch Kondensation von wenig *Quecksilberdampf* auf einer Quarzplatte hergestellt waren. Es ergab sich, daß die Tröpfchen auf die sehr langen Wärmewellen (z. B. $\lambda = 112 \mu$) keinen Einfluß haben, solange ihr Durchmesser etwa $\frac{1}{10}$ einer Wellenlänge nicht überschreitet. Wenn der Durchmesser ca. $\frac{1}{4} \lambda$ beträgt, ist die Durchlässigkeit für die Wellen von 112μ nicht viel größer als für die kurzen. In keinem Falle war die Undurchlässigkeit der Resonatorplatte für die langen Wellen größer als für die kurzen. (Physikal. Ztschr. 14. 189—91. 1/3. [27/1.]) BUGGE.

W. Manchot, *Über die Einwirkung von Ozon auf flüssiges Ammoniak*. (Vgl. MANCHOT, KAMPSCHULTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4984; C. 1908. I. 439, und W. TRAUBE, S. 141.) Leitet man Ozon bei tiefer Temp. in fl. Ammoniak, so färbt sich dieses intensiv orangerot (so wie KOH mit Ozon). Vollkommen trockenes Ammoniak wird in einem lebhaften Strom von starkem Ozon (10—11%) gegen -70° orangerot. Beim Erwärmen verblaßt die Farbe von -65° an. Werden dem Ammoniak ein Paar Tropfen W. zugesetzt, so ist die Färbung bei etwas höherer Temp. beständiger. Durch Zugabe von wenig W. wird also die Temperaturgrenze, bei welcher die Erscheinung verschwindet, hinaufgerückt. Gibt man sehr viel W. zu, so hat dieses den entgegengesetzten Effekt. In wasserfreien Lösungsmitteln, welche mit Ammoniak gesättigt waren (CCl_4 , CHCl_3 , Ä., absol. A.), lassen sich die Färbungen auch bei sehr niedrigen Temp. nicht erzielen. Auch fl. organische Amine ergeben keine ähnlichen Färbungen, jedoch läßt sich nach der Behandlung mit Ozon bei ihnen wie bei Ammoniak nach vorsichtigem Ansäuern unter sehr guter Kühlung intensive Wasserstoffsperoxydreaktion mit Titanschwefelsäure beobachten. Es findet also jedenfalls Rk. statt, nur verläuft sie anders wie bei Ammoniak. Dieser Unterschied zeigt sich auch deutlich, wenn man mit fl. Luft

kühlt. Bei Ammoniak beginnt von den oberen wärmeren Teilen her eine intensive Rotfärbung nach der kälteren Mitte des U-Rohres vorzuschreiten, wobei das blaue fl. Ozon allmählich verschwindet; Explosion tritt nicht ein. Mit fl. *Dimethylamin* und ähnlich mit fl. *Trimethylamin* aber treten auch an den wärmeren Teilen des Rohres keine Färbungen auf; nimmt man das Gefäß aus der fl. Luft heraus, so erfolgt nach einigen Minuten eine Explosion, welche je nach der Anwendung von 4%ig. oder von 10—11%ig. Ozon verschieden heftig ist.

Diese Rk. des Ammoniaks mit dem Ozon ist sehr empfindlich, und der die Rk. begünstigenden Ggw. von W. kommt dabei jedenfalls eine besondere Bedeutung zu. Es ist deshalb die Annahme berechtigt und wahrscheinlich, daß es sich hier um eine *Rk. des Ammoniumhydroxyds*, NH_4OH , handelt, welch letzteres bei diesen niedrigen Temp. wohl beständiger und in den wasserfreien Lösungsmitteln unl. sein könnte. Hiernach würde Ammoniumhydroxyd den Alkalihydroxyden näher stehen als das Dimethyl- u. das Trimethylammoniumhydroxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1089—93. 12/4. [18/3.] Chem. Inst. Univ. Würzburg.) BLOCH.

Arnolda Piutti, *Helium in Berylliummineralien*. Im Verfolg früherer Arbeiten (vergl. Gazz. chim. ital. 40. I. 476; C. 1910. II. 832) bringt Vf. in einer ausführlichen Tabelle eine Zusammenstellung spektroskopischer Analysen von 26 Berylliummineralien (Beryllen, Chrysoberyllen, Smaragden, Aquamarin und Phenacit), die alle nicht radioaktiv sind, aber doch ein mehr oder minder ausgesprochenes Heliumspektrum zeigen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 140—44. 2/2. Neapel. Chem.-pharm. Inst. der Univ.) GRIMME.

A. Smits und K. Endell, *Über das System SiO_2* . (Vgl. ENDELL und RIECKE, S. 1086). Vf. suchen zu zeigen, daß die Quarz, *Christobalit* und *Quarzglas* umfassenden Umwandlungserscheinungen hinreichend durch die Annahme zweier Molekülarten, die miteinander Mischkrystalle bilden, im Sinne der Allotropietheorie von SMITS erklärt werden können, und geben schematische TX- und PT-Diagramme wieder. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original und seine Diagramme verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 176—84. 4/3. 1913. [20/12. 1912.] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ. — Berlin-Halensee.) GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens VI*. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 116; C. 1912. II. 1522; ferner S. 473, 1136 und 1539). Bei der Adsorption organischer Farbstoffe durch Tone machen sich in der Regel nur in quantitativer Hinsicht konstitutive Einflüsse geltend. In der folgenden Reihe Anilinblau, Viktoriablauf, Violett, Diamantgrün, Orange, Vesuvin, Metanilgelb sind für 0,003 g Farbstoff von 5—30 g zunehmende Mengen Kolloidton erforderlich. Besonders gegenüber Farbstoffen, die sich von Azo- und Diazoverbb. ableiten, ist die Adsorptionsfähigkeit geringer. Der in den Abwässern der Sulfitcellulosefabriken enthaltene gelbbraune pflanzliche Farbstoff wird von Ionen nicht absorbiert (vgl. ROHLAND, S. 862). (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 174—75. 4/3. [27./1.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Henri Pecker, *Über die Veränderung des Kaliumpolysulfids*. Proben von altem Kaliumpolysulfid (*Schwefelleber*, *Barèges*) sind zu jeder Verwendung ungeeignet, da sie jede Spur von Sulfidschwefel verloren haben. Man kann den Verlauf der Veränderung verfolgen und die Periode des Schwefelrückganges diagnostizieren. Der Polysulfidkern, welcher immer von einer grünlichweißen Deckschicht umgeben ist, muß durch die ganze Dicke einen leberfarbigen Bruch zeigen und sich in 2 Teilen

dest. W. vollständig auflösen. — Die Analyse einer Probe alten (a) und einer Probe frischeren Polysulfids (b) ergab: freier Schwefel a 24%, b Spuren, Polysulfide (als K_2S) a 0, b 35,32%, Kaliumthiosulfat a 54,50%, b 22,92%, Kaliumsulfat a 20,50%, b 27,26%, Kaliumcarbonat a 0,57%, b 0%. Das Verschwinden von Kaliumtri- und -pentasulfid geht parallel mit der Vermehrung des Thiosulfats. Wenn man in eine frischbereitete Polysulfidslg. CO_2 einleitet, so bildet sich Thiosulfat und Schwefel wird gefällt. Auch trägt feuchte Luft zur Oxydation des Schwefelgemisches bei. Bezüglich des Analysenverfahrens sei auf das Original verwiesen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 340—43. 1/4. Militärspital Bone.) BLOCH.

Angelo Coppadoro, *Die Gleichgewichte im System Bariumchlorid, Natriumnitrat, Bariumnitrat, Natriumchlorid und Wasser.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 138—53. — C. 1913. I. 1088.) BYK.

Andreas Nacken, *Über Messungen im Magnesiumspektrum nach internationalen Normalen.* Von λ 5763 bis λ 2562 wurde das Spektrum in der 2. Ordnung photographiert, der Rest in der 1. Ordnung. Von λ 6494 bis λ 4282 benutzte Vf. die internationalen Normalen, unterhalb 4282 die Normalen von BUISSON und FABRY. Die Linien der metallischen Verunreinigungen Cu, Si, Ca, Al, Pb, Sn, Na, Ba, Li, sowie die Luftlinien wurden ausgesondert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photographik u. Photochemie 12. 54—64. März. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

P. Kusnezow, *Über ein basisches Salz des Manganojodids.* Durch mehrstdg. Hindurchleiten von Luft durch die wss. Lsg. des Manganojodids (ca. 70—71%), die in einigen Flaschen zu kleinen Portionen verteilt ist, oder nach dem Erkalten und Stehen seiner starken Lsg., die vorher bis zur breiartigen Konsistenz unter mehrmaliger Hinzufügung von W. mehrmals eingekocht wurde, entsteht ein basisches Manganojodid der Formel $MnJ_2 \cdot MnO \cdot 6H_2O$. Dieses Salz bildet kleinste, farblose, doppeltbrechende und gerade auslöschende Nadeln, die sich oft zu garbenartigen Aggregaten vereinigen. Nach der Auflösung in W. zers. sich das Manganooxyjodid unter Einw. der Luft, braunes Oxydhydrat ausscheidend. Bei 115—120° verflüchtigt sich langsam alles Jod, u. es bleibt ein schwarzes Oxyd zurück. (Iswestja des Donnschen Polytechnischen Instituts 2. Abteil. II. 1—7. 31/3. Sep. vom Vf. Nowotschekask.) FISCHER.

Berta Heimann und W. Marckwald, *Über den Radiumgehalt von Pechblenden.* Die Frage, ob das Verhältnis von Ur zu Ra in den Uranmineralien konstant sei, ist von verschiedenen Seiten verschieden beantwortet worden. Frl. GLEDITSCH (Le Radium 8. 256; C. 1911. II. 1370) hat in Pechblenden das Verhältnis Ra : Ur bis zu 15% schwankend gefunden. Vf. halten das von ihr angewandte analytische Verf. nicht für einwandfrei u. arbeiten vielmehr selbst nach dem Verf. von MARCKWALD u. RUSSELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 771; C. 1911. I. 1277), wobei die in 1—3 Tagen in Lsg. gebildete Emanation mit einem ELSTER-GEITELschen Elektroskop bestimmt wird. Der absol. Ra-Gehalt der Erze wurde durch Vergleich mit dem Wiener internationalen Standardpräparat ermittelt. Zehn Pechblenden verschiedener Herkunft zeigten ein Verhältnis Ra : Ur = $3,329 \cdot 10^{-7}$, von dem nur Abweichungen bis 0,4% eintraten, die innerhalb der Versuchsfehler fallen. Unters. der γ -Strahlung von 5 Proben fester Erze ergab die gleiche Konstanz von Ra : Ur. Hiernach bilden diese Erze einen natürlichen Ra-Standard, auf den man Messungen weit leichter beziehen kann, als auf den internationalen, und der praktisch nicht der Veränderlichkeit durch Zerfall unterliegt. Vf. schlagen daher vor, die mit einem Gramm Ur im Gleichgewicht befindliche Emanation als

Einheit der Emanationsmenge zu wählen und als Curie zu bezeichnen. Diese Einheit ist um das Dreimillionenfache kleiner als die früher vorgeschlagene Einheit und bietet dadurch den Vorteil, daß sich die Messungsergebnisse der Aktivität von natürlichen Quellen durch handlichere Zahlen ausdrücken lassen. (Physikal. Ztschr. 14. 303—5. 1/4. [6/2.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) В.К.

H. Pélabon, *Untersuchung des Systems Antimonsulfür-Bleisulfid*. Das Schmelzdiagramm des Systems ist in Fig. 21 wiedergegeben. Der Schmelzpunkt *A* des Antimonsulfürs liegt bei 550°, der Erstarrungspunkt *B* des Eutektikums bei 482°.

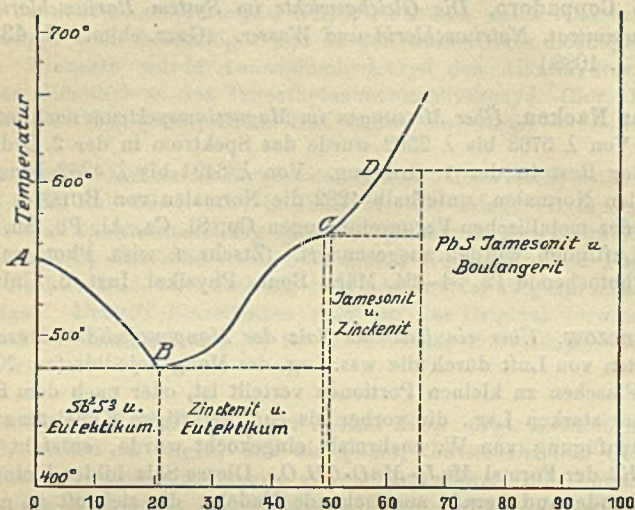


Fig. 21.

Der Punkt *C* der beginnenden Erstarrung liegt bei 568°. Die Gemische, welche das Kurvenstück *BC* wiedergibt, wurden mit Salpetersäure geätzt; sie enthalten Eutektikum *B* und Zinckenit, $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. *C* ist ein Umwandlungspunkt. Bei Temp. über 568° existiert Zinckenit nicht mehr. Im Kurvenstück *CD* enthält die Schmelze neben Zinckenit rhombische Jamesonitkrystalle, $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. *D* ist ein weiterer Umwandlungspunkt, welcher ungefähr dem Gemisch $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{PbS}$ entspricht. Die Temp. der beginnenden Erstarrung des Gemisches ist 610°. Über 610° existiert Jamesonit nicht mehr. Noch bleisulfidreichere Gemische erscheinen u. Mk. durchaus heterogen, und unter den Krystallen finden sich neben Jamesonit und Bleisulfid vielleicht auch Boulangeritkrystalle, $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Die Verbh. von Bleisulfür mit Antimonsulfid werden also nicht durch Maxima der beginnenden Erstarrungstemp. angezeigt, weil sie unter Zers. schmelzen, aber sie können durch Umwandlungspunkte und mittels des Mk. festgestellt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 705—7. [3/3.*].) BLOCH.

R. W. Wood, *Die selektive Dispersion des Quecksilberdampfes bei der Absorptionslinie 2536*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 353; C. 1912. I. 1963.) Vf. untersuchte die anomale oder selektive Dispersion von Quecksilberdampf bei der ultravioletten Absorptionslinie $\lambda = 2536$ A.-E. mittels Interferometer. Beobachtet wurden die Verschiebungen der Streifensysteme in dem Teil des Eisenspektrums, der mit

dem untersuchten Teil des Hg-Spektrums zusammenfällt. Es ergab sich, daß Licht, dessen Wellenlänge um 0,4 A.-E. länger ist als das der Hg-Absorptionslinie, beim Durchlaufen einer 20 cm langen Säule des Hg-Dampfes um das 0,25-fache einer Wellenlänge verzögert wird. Die Zunahme der Streifenverschiebungen erfolgt nicht proportional mit dem Drucke des Dampfes. Da, wie die Beobachtung der Verschiebungen in den verschiedenen Fe-Linien bei verschiedenen Temp. lehrt, das Brechungsvermögen des Dampfes (bezw. des Teils von ihm, der auf die in Frage kommende Absorptionslinie zurückzuführen ist), nicht proportional mit der D. des Dampfes zunimmt, so erscheint es zweifelhaft, ob die Absorptionslinie von dem normalen Quecksilbermolekül herrührt. Das „dispergierende“ Molekül kann entweder ein Atomkomplex sein oder ein Mol. in einem Ionisationszustand; wahrscheinlich sind derartige Moleküle im Vergleich zu den normalen Molekülen in geringerer Anzahl vorhanden. (Physikal. Ztschr. 14. 191—95. 1/3. [27/1.]) BUGGE.

R. W. Wood, *Die Trabanten der Quecksilberlinien*. Vf. untersucht die Trabanten der gelben Linien 5769, 5790, der grünen Linie 5461, der violetten Linie 4359 mit einem Gitterspektroskop hoher Auflösungskraft und findet teilweise mehr, teilweise weniger Trabanten als frühere Beobachter mit dem Interferenzspektroskop. Er hält das erstere Instrument für zuverlässiger, ein Vorteil, der das geringe noch verbleibende Mehr an Auflösungsvermögen auf Seite des Interferenzspektrums reichlich wettmacht. (Physikal. Ztschr. 14. 273—75. 1/4. [27/1.]) БУК.

A. Quartaroli, *Über die Hydrolyse des Wismutnitrats*. Vf. studiert diese Rk., da Hydrolysen mehrsäueriger Basen noch nicht genauer untersucht sind. Die Best. der Leitfähigkeit des Wismutnitrats bietet Schwierigkeiten, weil es nur in Ggw. eines starken Säureüberschusses in Lsg. bleibt, wobei die Leitfähigkeit der S. ein Vielfaches derjenigen des Nitrats ist. Außer mit dem Ion Bi hat man noch mit den Ionen BiOH , BiO_2H_2 u. s. w. zu rechnen. Die schnelle Ausführung der Leitfähigkeitsbest. gestattet auch noch etwas übersättigte Lsgg. zu untersuchen. Ist die Säuremenge unzureichend, um das Nitrat in Lsg. zu halten, so fällt dieses bei einer bestimmten Verdünnung aus, um sich bei einer stärkeren Verdünnung wieder aufzulösen. Dieses Konzentrationsintervall zieht sich mit wachsendem Säurezusatz immer mehr zusammen, um schließlich zu verschwinden. Wie aus den Leitfähigkeitsbest. hervorgeht, nimmt bei gegebener Konzentration an $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit wachsender HNO_3 -Menge die Leitfähigkeit des $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ab; auch bei hoher S.-Konzentration findet noch starke Hydrolyse statt. Die Best. der H-Ionenkonzentrationen durch Katalyse von Methylacetat dient dazu, um den Grad der Hydrolyse genau zu ermitteln, sowie die Dissoziationskonstante von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Dieses ergibt sich als schwacher Elektrolyt, der ohne Überschuß des NO_3 etwa ca. $\frac{1}{4}$ dissoziiert wäre. Dabei wird, was wenig ausmacht, vernachlässigt, daß $\frac{1}{10}$ des Salzes nicht aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ besteht. Das wenig lösliche Prod. $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ bildet sich nicht direkt aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, sondern durch Vermittlung eines basischen Salzes von der wahrscheinlichen Konstitution $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$. Aus den Studien der Dissoziationsverhältnisse ergibt sich, daß bei der Verdünnung zwar die Konzentration von Bi und BiOH sinken, daß aber die Ionengattung BiO_2H_2 an Konzentration zunimmt, was die Fällung bedingt. Vf. erörtert auch noch den möglichen Einfluß einer Anzahl anderer Ionengattungen auf die Fällung, besonders von BiO, das sich aus den hypothetischen $\bar{\text{O}}$ -Ionen des W. bilden könnte. (Gazz. chim. ital. 43. I. 97—124. 24/2. 1913. [12/11. 1912.] Chem. Lab. d. Istituto Tecnico di Viterbo.) БУК.

A. Fersmann, *Über die Krystallform der Platinsemipyridinaminchlorsulfonsäure*. Die von OSTROMISLENSKI und BERGMAN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 621; XVII. 1. 1910)

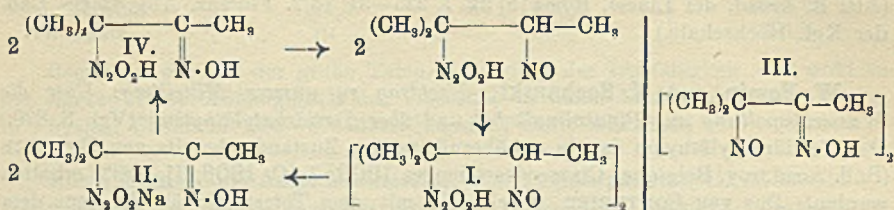
C. 1910. II. 1527) beschriebene *Platinsemipyridinaminchlorsulfosäure*, $\text{Cl}(\text{HSO}_3)\text{Pt} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{NH}_3$, wird bezüglich ihrer Krystallform untersucht. Dieselbe krystallisiert in holoedrischen Formen des *monoklinen Systems*. Die GOLDSCHMIDT'schen Konstanten sind die folgenden: p_0 0,737, q_0 0,711, $\eta = 88^\circ 17'$; Verhältnis der Achsen 0,966 : 1 : 0,712; $\beta = 91^\circ 43'$. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a {100}. Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 263—66. 1/3. Moskau. Univ. Mineralog. Kabinet.) FISCHER.

J. Aston, *Verfestigung von Legierungen und Magmen*. Der Vergleich zwischen Legierungen und Massengesteinen vom Standpunkte des Isomorphismus und der Eutexie wird greifbar beim Entwerfen von Abkühlungskurven und Schmelzpunkt-diagrammen. Man braucht für 3 Komponenten ein Diagramm, wobei in der Zeichenebene die Prozentgehalte auf den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks aufgetragen werden, während senkrecht darauf die durch Höhenkurven in der Zeichenebene anzudeutenden Tempp. konstruiert zu denken sind. Unterscheidet man bei den Schmelzpunktdiagrammen der Legierungen 3 Typen (1. vollkommene, wechselseitige Löslichkeit der Komponenten auch nach dem Erstarren, 2. vollkommene Unlöslichkeit, 3. partielle Löslichkeit), so finden sich unter den gesteinsbildenden Mineralvergesellschaftungen Repräsentanten für Fall 1 in der isomorphen Mischungsreihe Albit-Anorthit. Die Verhältnisse bei der isomorphen Mischungsreihe CaSiO_3 - MgSiO_3 werden kompliziert durch Hinzukommen von Doppelsalzen (Diopsid) und von α -u. β -Modifikationen (Fall 3). Vf. erwähnt die VOGT'schen Beispiele von Eutexie bei Massengesteinen u. gibt Gegenüberstellungen von strukturell ähnlichen Legierungen u. Gesteinen im mikroskopischen Bilde, so wird ein Rhyolith verglichen mit einer Bi, Pb, Sn-Legierung, ein Augitporphyr mit einem aus Zementit und Ferrit zusammengesetzten Schmelzprod. Gesteinstexturen werden indessen modifiziert durch Druck und Druckverschiedenheit, bei ihnen sind infolge langsamer Abkühlung Segregationserscheinungen der eutektischen Komponenten denkbar, überhaupt liegen bei Gesteinen die Fälle viel komplizierter als bei Legierungen, wo partielle Löslichkeit praktisch kaum vorkommt. Bei Anwendung der Theorie der Lsgg. auf das Magma erscheinen eigentümliche Ausscheidungsfolgen verständlich, welche sich aus den FF. der einzelnen Komponenten nicht unmittelbar voraussagen ließen. (Journ. of Geology 17. 569—85; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 69—70. 15/3. Ref. WETZEL.) ETZOLD.

Organische Chemie.

Guido Cusmano, *Isonitraminoxim und Bisnitrosoisonitramin des Amylens*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 40. II. 525—36; C. 1911. I. 896.) Bei der Einw. von Stickoxyden oder Nitrosylechlorid, bezw. -bromid auf KW-stoffe mit der Gruppe >C=CH- erhält man nicht die einfachen Nitrosoverbb. >CX-CH(NO)- , sondern ihre Polymeren $[\text{>CX-CH(NO)-}]_2$ ($\text{X} = \text{-ONO, -ONO}_2, \text{-Cl, -Br}$). Letztere lassen sich durch Wärme, Lösungsmittel, SS. oder Basen in vielen Fällen in die entsprechenden (monomolekularen) Oxime überführen, dagegen ist der umgekehrte Übergang der Oxime in die Nitroso-, bezw. Bisnitrosoverbb. bisher nicht beobachtet worden. Demnach müßte das aus dem Hydroxylaminoxim des Amylens durch Einw. von HNO_2 erhaltene *Isonitraminoxim* (*Nitrosohydroxylamin*) ein monomolekulares Oxim sein. Es ist aber in wss. Lsg. dimolekular und eine wahre Nitrosoverbb., da es von HCl nicht angegriffen wird (*Bisnitrosoisonitramin* I.). Das Na-Salz (II.) dagegen ist monomolekular u. wird von HCl unter Abspaltung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}$ zerlegt. Demnach ist das doppelte Molekulargewicht bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe >CHNO . Man kann annehmen, daß das (monomolekulare) Isonitraminoxim

intermediär entsteht, aber sogleich sich umlagert und polymerisiert. In der Tat weist das frisch entstandene Prod. der Rk. den F. 71°, auf, der nach kurzem Stehen oder beim Umkrystallisieren auf 82° steigt. Auch beim Zers. des Na-Salzes durch SS. entsteht zuerst die bei 71° schm. Verb. Es findet demnach ein geschlossener Kreislauf statt, der sich durch nebenstehendes Schema ausdrücken läßt:



Es ist also in den Fällen, wo x = Isonitramingruppe ist (s. oben) auch der Übergang des Oxims in die Nitrosoverb. möglich.

Bisnitrosoisonitramin des Amylens (I.). Die Verb. ist schon früher beschrieben (vgl. C. 1911. I. 869), nachzutragen ist folgendes: Es ist wesentlich stabiler wie die bisher bekannten aliphatischen, aromatischen und Terpenisonitramine, es wird von HCl oder von Alkalien nicht verändert. Nur HNO₂ wirkt ein unter Abspaltung von N₂ und B. von *Amylenbisnitrosooxim*, (C₅H₁₀O₂N₂)₂ (III.). Scheidet sich beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit in Tafeln aus, die bald nach der Darst. bei 83° schm., doch steigt der F. bei kurzem Aufbewahren und wird bei 140° konstant. Beim Umkrystallisieren der Verb. aus Ä., Bzl. oder W. erhält man sogleich den F. 140°. Farblose, transparente Rosetten aus Ä., große, strohgelb gefärbte Prismen aus Bzl., verlieren mit der Zeit ihre Transparenz und werden porzellanartig, jedoch ohne den F. zu ändern. Schmeckt stark bitter, etwas l. in lauem W., ll. in A. auch in kaltem, sowie in sd. Ä. u. Bzl., l. in SS. und in Alkalien. Durch Hydrolyse läßt sich 1 N-Atom als H₂N·OH abspalten, die sekundäre Nitrosogruppe ist also in die Oximgruppe übergegangen. Enthält außerdem eine tertiäre Nitrosogruppe, was man am Geruch und an der Blaufärbung mit Diphenylamin + H₂SO₄ ersehen kann.

Amylenisonitraminoxim (IV.) in freiem Zustande unbeständig, geht in *Bisnitrosoisonitramin* (I.) über. Beständig sind die Salze; Cu-Salz, hellblaue Krystalle aus A., wl. in W., l. in h. A., Ag-Salz, weiß, amorph, wenig lichtempfindlich. — *Äthyläther*, C₇H₁₅O₃N, 1. nicht krystallisierendes Öl durch Erwärmen des Na-Salzes mit Äthyljodid in abs. A.; 2. aus dem Ag-Salz durch längeres Erwärmen mit überschüssigem Äthyljodid in wasserfreiem Ä., Krystalle aus Ä., F. 119°. Gibt die LIEBERMANNschen Rk. und reduziert nach der Hydrolyse mit verd. SS. FEHLINGSche Lsg.

Entsteht das Isonitraminoxim in saurer Lsg., so wird H₂N·OH abgespalten, u. man erhält das *Isonitramin des 2-Methylbutanons* (β), (CH₃)₂C(N₂O₂H)·CO·CH₃. B. Aus dem Na-Salz des Isonitraminoxims und viel HCl beim Konzentrieren über H₂SO₄. Entsteht auch bei der Einw. von NaNO₂ auf das Chlorhydrat des *Ketohydroxylamins*, (CH₃)₂C(NH·OH)·CO·CH₃ (vgl. C. 1911. I. 896). Farblose oder leicht bläuliche, transparente, polygonale Tafeln aus W., A. oder Ä. F. 62°; ll. in A. und Ä., wl. in W. Gibt Blaufärbung mit Diphenylamin + H₂SO₄, gibt keine FeCl₃-Reaktion und auch keine Reaktion mit Semicarbazid oder Hydrazin, reagiert sauer gegen Lackmus und l. sich in konzentrierten Alkalicarbonatlsgg. zu leicht hydrolysierenden Salzen. Läßt sich aus konz. HCl unverändert umkrystallisieren und, in W. aufgeschwemmt, bis 95° erhitzen. Für sich erhitzt, färbt es sich gegen 60° blau und schmilzt dann rasch unter Entw. nitroser Dämpfe zu einem grünen Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Waschen mit Ä., bezw.

Umkrystallisieren daraus erhält man die Verb. *2-Methyl-2-nitrosobutanon* (3) rein; viereckige Tafeln, F. 99°, erweist sich durch die Blaufärbung mit Diphenylamin- H_2SO_4 als Nitroverb., gibt aber nicht die charakteristische Blaufärbung (in festem Zustande oder in Lsg. oder geschmolzen) der monomolekularen Nitrosokörper, ist demnach wahrscheinlich als dimolekular, $[(CH_3)_2C(NO) \cdot CO \cdot CH_3]_2$, aufzufassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 225—31. 16/2. Florenz. Allg. Chem. Lab. der Kgl. Hochschule.) CZENSNY.

W. Fomin und N. Sochanski, *Nachtrag zu unserer Mitteilung: Über die Wasserabspaltung aus Pinakolinalkohol und über Tertiärbutyläthylen*. (Vgl. S. 890.) Das Tertiärbutyläthylen ist in annähernd reinem Zustande bereits von DELACRE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 7; C. 1906. II. 1233) erhalten worden. Das von COUTURIER gleichzeitig mit dem Tetramethyläthylen aus dem Pinakolinalkohol über das entsprechende Bromid erhaltene Hexylen von Kp. 56 bis 58° ist von DELACRE (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 227; C. 1912. II. 1008) und COUTURIER selbst als 1-Methyl-1-isopropyläthylen, $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, erkannt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1219. 12/4. [28/2.]) SCHMIDT.

Victor Henri und Marc Landau, *Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Acetylen*. Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Acetylens ist ein kanneliertes Spektrum mit sehr vielen Banden von 3157 bis 2230,4. Viele dieser Banden lassen sich in Serien von sehr feinen Banden auflösen, die untereinander einen Abstand von weniger als 1 A.-E. haben. Eine genauere Unters. der Verteilung dieser Banden läßt 3 Gruppen unterscheiden: Gruppe I, von 3157 bis ca. 2880, besteht aus Banden mit scharfen Rändern nach Ultraviolett zu. Die Differenzen der Schwingungszahlen, die den Bandenköpfen entsprechen, sind konstant; der mittlere Wert von $\Delta \frac{1}{\lambda}$ ist gleich 23. Bei ca. 2960 treten zwischen den Banden der I. Gruppe anfangs sehr schwache, dann deutlicher werdende Banden auf. Zwischen 2800 und 2500 liegen sehr viele verschiedenartige Banden, teils mit verschwommenen, teils mit nach Ultraviolett hin scharfen Rändern. Zwischen 2500 und 2327,5 absorbiert Acetylen in einer Schicht von 40 cm nicht merklich. Bei ca. 2327,5 beginnt eine III. Gruppe, die bis 2236,4 geht: Banden mit sehr scharfen ultravioletten Rändern, die in sehr feine Banden auflösbar sind. Die Frequenzdifferenzen, die den Köpfen dieser Banden entsprechen, nehmen regelmäßig zu. Alkoholische Lsgg. von Acetylen zeigen nur eine einzige sehr breite Absorptionsbande, die bei ca. 2850 beginnt und ein Maximum bei 2631 hat. Die Absorption des Ultravioletts durch C_2H_2 beginnt ungefähr in der Gegend, welche das Ultraviolett des Sonnenspektrums begrenzt (3000 A.-E.). Dies spricht für die Hypothese von der Ggw. von KW.-stoffen in der Sonnenatmosphäre. — Die tabellarisch mitgeteilten Wellenlängen sämtlicher beobachteter Banden müssen im Original eingesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 697—99. [3/3.*]) BUGGE.

Stewart J. Lloyd, *Leitfähigkeitsmaxima in Glycerin*. In wss. Lsgg. hat man bei verschiedenen Stoffen Leitfähigkeitsmaxima beobachtet, in organischen Lösungsmitteln aber noch nicht. Nach den Beobachtungen des Vfs. zeigen die *Lsgg. von Zinkchlorid in Glycerin* derartige Widerstandsminima. Die konzentriertesten Zinkchloridlsgg., die durch Erwärmen von $ZnCl_2$ in Glycerin dargestellt werden konnten, enthielten 0,2941 g Zn im ccm Lsg. In folgender Tabelle sind die Widerstände in Ohm bei 150°, 100° und 50° angegeben. C bedeutet den Zn-Gehalt eines ccm Lsg. in g.

<i>C</i>	150°	100°	50°
0,2941	34,4	206	5600
0,2000	37	153	2350
0,1470	39,4	134,4	1326,1
0,1130	46,2	133	1050
0,0735	57,3	150,8	1035,2
0,0367	70	200	1301,2

Bemerkenswert ist der große Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit, der wohl zu der starken Temp.-Abhängigkeit der Viscosität in naher Beziehung steht. (Journ. of Physical Chem. 17. 264—67. März. [Januar.] Univ. Alabama.) MEYER.

Efsio Mameli und Anna Mannesier, Über Polymorphismus. III. Mitteilung. Gleichgewichte in binären Systemen mit einer polymorphen Substanz. (Fortsetzung von S. 695.) Die Unters. diente zur Entscheidung der Frage, welches kryoskopische Verhalten zwei verschiedene Formen einer polymorphen Substanz gegenüber einer anderen nicht polymorphen Substanz zeigen, und welche Verschiedenheiten die beiden polymorphen Formen der *Monochloressigsäure*, der einzigen Substanz, welche für die beiden polymorphen Formen (α - und β -) identische kryoskopische Konstanten besitzt, gegenüber solchen Verbb., wie z. B. m-Nitro-p-acetoluid und o-Nitrobenzaldehyd aufweisen, welche für die beiden polymorphen Formen verschiedene kryoskopische Konstanten besitzen. In der vorliegenden Mitteilung bringen Vf. die Schmelzpunktskurven der α - und β -*Monochloressigsäure* in Mischung mit *Naphthalin*, *Piperonal* und *Essigsäure*, also mit solchen Stoffen, von denen eine chemische Einw. auf die polymorphe Substanz wohl kaum zu erwarten sein dürfte. Wie aus den reproduzierten Schmelzpunktskurven (vgl. Original) hervorgeht, ist das Verhalten der α - u. der β -*Monochloressigsäure* gegenüber den anderen 3 genannten Substanzen völlig analog. Soweit die polymorphe Substanz als gelöster Körper fungiert, fallen die Kurven für beide Formen zusammen, im umgekehrten Falle sind die Kurven verschieden, laufen aber annähernd einander parallel. Für *Naphthalin* schneiden sich die drei Kurven in zwei eutektischen Punkten. Die beiden anderen Substanzen (*Piperonal* u. *Essigsäure*) wiesen in der Nähe des Eutektikums starke Unregelmäßigkeiten auf, die Vf. mit Übersättigungserscheinungen und partiellem Auskrystallisieren der einen oder anderen Substanz, wodurch natürlich die relative Konzentration der Komponenten stark verschoben wird, erklären. Über Herst. und Erhaltung der beiden polymorphen Formen der *Monochloressigsäure* vgl. die vorhergehende Mitteilung. (Aus Bollettino della Società Medico-Chirurgica di Pavia 1912. 17 Seiten. Sep. v. Vff. 31/3. 1913. [Okt. 1912.] Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

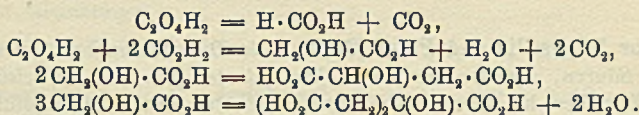
Emil Banr, Über Bildung, Zerlegung und Umwandlung der Glykolsäure. I. Oxalsäure läßt sich elektrolytisch an Platinelektroden zu Glykolsäure reduzieren (vgl. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, DRP. 194 038; C. 1908. I. 1220). Das heißt, es ist bereits Wasserstoff von gewöhnlichem oder wenig höherem Druck imstande, die Oxalsäure zu Glykolsäure zu reduzieren. Dies läßt den Schluß zu, daß die Reduktion auch mit Ameisensäure eintreten wird, deren Reduktionspotential noch um 0,1 Volt höher liegt, als das des Wasserstoffs von normalem Druck. Die Möglichkeit einer B. von Glykolsäure auf diesem Wege ist pflanzenphysiologisch von Interesse. Die B. war zu erwarten, wenn die Spaltung der Ameisensäure in $H_2 + CO_2$ durch einen schwefelhaltigen *Rhodiumniederschlag* (Darstellungsverf. siehe Original) (vgl. BREDIG, BLACKADDER, S. 682) in Ggw. von Oxalsäure vorgenommen wurde. Bequemer und wirksamer ist es, sich zur *Katalyse der Ameisensäure* eines

gewöhnlichen platinieren Platinbleches zu bedienen. 4%ige Ameisensäure zers. sich am *Platin schwarz* bei 90° in stürmischer Weise. Wurden nun Lsgg., welche 4%ige Oxalsäure und 4%ige Ameisensäure enthielten, teils der Einw. des Rhodiums, teils der des Platins während einiger Tage bei 40° überlassen, so ließ sich mit der Rk. von DENIGÈS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 647; C. 1909. II. 236) und der HEHNERSchen Probe auf Formaldehyd die B. von Glykolsäure nachweisen. Als Zwischenstufe tritt hierbei *Glyoxalsäure* auf. — Es gelingt also mit feinen Hilfsmitteln, eine Reduktion der Oxalsäure zu Glyoxalsäure und Glykolsäure durch Ameisensäure am Rhodium oder Platin qualitativ nachzuweisen.

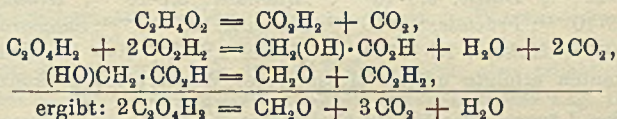
II. Auch Spaltungen der Glykolsäure scheinen für die Physiologie bemerkenswert zu sein. Solche wurden mittels Belichtungsverss. hervorgebracht. Wurden Lsgg., welche 2,6%ige Glykolsäure und 0,67%ig. Uranylsulfat enthielten, mit dem Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe während 15 Stdn. belichtet, so war das Uranylsalz reduziert. Wurde aber eine Lsg. von glykolsaurem Kalium mit Uranylsulfat exponiert, so trat keine Reduktion ein; doch zeigten sich die gleichen, Aldehydcharakter verratenden Farbenrkk. (siehe unten) wie vorher; die gleiche Wrkg. des Lichts war zu beobachten, wenn Lsgg. der Glykolsäure mit Uransulfat oder Kupfersulfat (in Quarzglasgefäßen) exponiert wurden. Noch wirksamer erwiesen sich Ferrisalze. Diese Photolyse der Glykolsäure tritt nicht ein, wenn sie für sich belichtet wird, oder auch, wenn sie gemeinsam mit den Metallsalzen im Dunkeln bleibt. Zusatz von Fluorescenten hat keinen Einfluß. — Wenn die Glykolsäure unter den angegebenen Umständen Formaldehyd abspaltet, so bleibt ein Rest, der Ameisensäure sein muß. Die Ameisensäure erleidet aber neben Uranylsalz im Lichte der Hg-Lampe Oxydation zu $2\text{H} + \text{CO}_2$ (vgl. SCHILLER, Ztschr. f. physik. Ch. 80. 666; C. 1912. II. 1961). Dagegen muß sie bei der Belichtung der Glykolsäure mit Kupfersulfat erhalten bleiben. Hier kann man ihre Anwesenheit erkennen, indem man zur Kupfersulfat-Glykolsäurelsg. noch Quecksilberchlorid zusetzt und in Quarzgefäßen belichtet: es scheidet sich Kalomel aus (Ameisensäure reduziert HgCl_2 unter den Belichtungsbedingungen zu Hg_2Cl_2). Auch Ferrisalze werden im Quecksilberlicht durch Ameisensäure reduziert). Die Reduktion konnte nun auf die B. von Formaldehyd oder von Glyoxalsäure zurückzuführen sein. — *Nachweis des Formaldehyds und Unterscheidung von Glyoxalsäure.* Die Rk. von MOLISCH-UDRANSKI geben außer den von NEUBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 564; C. 1901. I. 762) aufgeführten Stoffen auch Formaldehyd und Glyoxalsäure; sie dürfte wohl richtiger auf die Huminstoffe als auf Furolobildung zu beziehen sein; sie tritt bei allen Stoffen auf, welche mit Alkali gekocht, gelb werden, Methylenblau entfärben u. FEHLINGSche Lsg. reduzieren. — Eine Lsg. von *Glyoxalsäure* gibt noch in sehr großer Verdünnung (weniger als $\frac{1}{1000}$ -n.) folgende *Reaktion*: man versetzt 1—2 ccm mit einer Messerspitze Naphthoresorcin und etwa 5 ccm rauchender HCl, erhitzt zum Sd., verd. nach dem Erkalten mit etwas W. u. schüttelt mit Ä. aus, welcher bei Anwesenheit von Glyoxalsäure einen violetten bis tiefroten Farbstoff aufnimmt. — Alle Rkk. auf Glyoxalsäure fielen mit den Destillaten der belichteten Glykolsäure negativ aus, während die Aldehydrkk. (auf Formaldehyd) den Destillaten eigen waren. — Es ergibt sich also, daß die Glykolsäure bei Anwesenheit farbiger Metallsalze im Quecksilberlicht eine Photolyse erfährt, welche durch die Gleichung ausgedrückt wird: $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die *Furoprobe* nach MOLISCH auf *Aldehyde* wird durch die Ggw. von Metallsalzen, namentlich von Ferrisalzen verstärkt; gegebenenfalls wird man davon bei Anstellung der Probe Gebrauch machen können; Kupfersulfat macht den Farbenton mehr rosarot und gibt eine schärfere Begrenzung des blauen Saumes des Absorptionsbandes, ist also zur Verschärfung der Rk. vielleicht noch empfehlenswerter als Ferrisalz.

III. *Äpfelsäure* und *Citronensäure* erscheinen als Kondensationsprodd. der Glykolsäure. Wurden Lsgg. von Calciumglykolat oder gemeinschaftliche Lsgg. von *Calciumglykolat* u. *Calciummalat* mit etwas Thymol 140 Stdn. lang mit der Quarzquecksilberlampe *belichtet*, so gingen sie zum Teil in *citronensaures Calcium* über (nicht belichtete Lsgg. geben diese Reaktionen nicht). Es scheint, daß die Kondensation des Glykolats und Malats auch durch die katalytische Wrkg. des Kalkwassers eintreten kann. *Calciumbimalat*, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildete sich aus *saurem Calciumglykolat* auf biologischem Wege, in der nichtkonservierten Lsg. durch eine Fermentwrkg., welche von einem Pilzmycel ausgeht.

IV. Diese Beobachtungen erlauben, von der *Oxalsäure* ausgehend, die wichtigsten *Pflanzensäuren abzuleiten*. Man hat die Rkk.:



Ferner erhält die Glykolsäure einen nahen Zusammenhang mit den Kohlenhydraten durch ihre Spaltung in Formaldehyd und Ameisensäure. Die Zusammenfassung der Gleichungen:



und zeigt, wie man von der *Oxalsäure*, dem wahrscheinlich ersten Prod. der Assimilation (vgl. BAUR, Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 706; 72. 336; C. 1908. II. 1447; 1910. II. 12) zu den *Kohlenhydraten übergehen kann*, welche in den Pflanzen wohl an Stelle des Formaldehyds bei der Zerlegung der Glykolsäure auftreten. — *Äpfelsäure* u. *Citronensäure* kommen zur Glykolsäure in ein ähnliches Verhältnis wie die Stärke zur Glucose; es sind vorübergehende Aufspeicherungsformen derselben. Man erkennt in den Pflanzensäuren (Oxal-, Ameisen-, Glyoxal-, Glykol-, Äpfel- u. Citronensäure) die Vorstufen der Kohlenhydrate, wie es auch schon LIEBIG angenommen hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 852—63. 12/4. [12/2.] Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich.)

BLOCH.

O. Moroschkina, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des äpfelsauren Magnesiums*. Nach den Unterss. von H. TRAUBE krystallisiert das *äpfelsaure Magnesium* in Formen der Hemiedrie des rhombischen Systems; optisch sind die Krystalle bisher nicht untersucht worden. Eine Lsg. des äpfelsauren Magnesium wurde erhalten durch Auflösen von MgCO_3 in Äpfelsäure; beim langsamen Verdampfen der Lsg. resultierten bis 5 mm große Krystalle. Die Angaben von TRAUBE werden bestätigt. Das Verhältnis der krystallographischen Achsen wurde gefunden: $a:b:c = 0,7476:1:0,4096$. Die mit W. erhaltenen Ätzfiguren auf den Flächen des Prismas {110} deuten auf Hemiedrie des rhombischen Systems. Der optische Charakter der Krystalle ist negativ; die optische Orientierung ist $a = i, b = a, c = b$. Die *Brechungsindices* werden für acht verschiedene Wellenlängen angegeben, sowie der scheinbare u. wirkliche Winkel der optischen Achsen für sieben verschiedene Wellenlängen. Die Lsg. des äpfelsauren Magnesiums besaß eine Linksdrehung, die erhaltenen Krystalle drehten aber, in der Richtung der optischen Achsen, die Polarisationssebene nach rechts. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 225—30. 1/3. 1913. [Dez. 1912.] Moskau. Höhere Frauenkurse. Mineralog. Kabinett.)

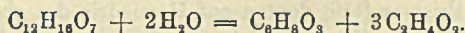
FISCHER.

D. K. Alexandrow, *Darstellungsmethode des γ -Chloracetessigesters*. Der γ -Chloracetessigester, $C_6H_9O_2Cl$, wird erhalten, wenn man Chloressigester in Ä. mit Mg in Ggw. von Jod umsetzt und das Reaktionsprod. mit Eis und verd. H_2SO_4 zers. Fl., Kp_{14} ca. 107°; D_{20}^4 1,2157; D_{16}^{16} 1,2182; $n_D^{17} = 1,2176$; färbt sich beim Aufbewahren gelblich. — $Cu \cdot C_{12}H_{18}O_6Cl_2$. Hellgrüne Nadeln aus Bzl., wl. in A. und W., ll. in Ä. — *Mg-Salz*. Wl. in W., zl. in Ä. — Der Ester scheint mit der Verb. von LESPIEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 421; C. 1904. I. 788), von PICHÁ (Monatshefte f. Chemie 27. 1245; C. 1907. I. 944) und wahrscheinlich auch mit der von SCHLOTTERBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2571; C. 1909. II. 508) identisch zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1021—24. 12/4. [6/3.] Moskau. Höhere Frauenkurse. Lab. f. quantitative Analyse.) SCHMIDT.

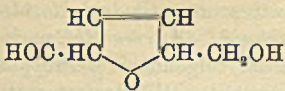
Leonor Michaelis und Peter Rona, *Die Dissoziationskonstanten einiger sehr schwacher Säuren, insbesondere der Kohlenhydrate, gemessen auf elektrometrischem Wege*. Vff. haben bei Säuredissoziationskonstanten (K_a) der angeführten Körper folgende Werte erhalten (bei 17—18°): *Phenol*: $5,81 \cdot 10^{-11}$; *Glykokoll*: $1,2 \cdot 10^{-10}$ (für die Basendissoziationskonstante des Glykokolls wurde $1,9 \cdot 10^{-12}$ gefunden); *Äthylalkohol*: nicht meßbar (d. h. $< 10^{-15}$); *Glycerin*: $0,7 \cdot 10^{-14}$; *Sorbit*: $2,5 \cdot 10^{-14}$; *Mannit*: $3,4 \cdot 10^{-14}$; *Dulcitol*: $3,5 \cdot 10^{-14}$; *Arabinose*: $3,7 \cdot 10^{-13}$; *Glucose*: $6,6 \cdot 10^{-13}$; *Galaktose*: $5,3 \cdot 10^{-13}$; *Fructose*: $8,8 \cdot 10^{-13}$; *Mannose*: $10,9 \cdot 10^{-13}$; *Saccharose*: $2,4 \cdot 10^{-13}$; *Lactose*: $6 \cdot 10^{-13}$; *Maltose*: $18 \cdot 10^{-13}$; *Raffinose*: $1,8 \cdot 10^{-13}$. — Die Best. der Dissoziationskonstanten erfolgte mittels Messung der Wasserstoffionenkonzentration der entsprechenden Lösung, gemäß der Gleichung: $\frac{[S][H]}{[S] - [S']} = k$, bezw. $\frac{[S][H]}{[S] - \frac{1}{\gamma}[S']}$,

wo [S] die Gesamtkonzentration der zugefügten Säure, [S'] die Konzentration der Säureanionen, γ den Dissoziationsgrad des Na-Salzes der S. bedeutet. (Biochem. Ztschr. 49. 232—48. [30/1.] Berlin. Biolog. Lab. d. städt. Krankenhauses a. Urban.) RONA.

Emil Fischer und Karl Zach, *Reduktion der Acetobromglucose und ähnlicher Stoffe*. Bei Behandlung der *Acetobromglucose* mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Brom schon bei 0° rasch abgelöst; es entsteht in reichlicher Menge ein gut krystallisierender Körper, der nach Analyse, Molekulargewichtsbest. u. dem Resultat der Hydrolyse die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ hat. Seine Entstehung entspricht der Gleichung: $C_4H_8O_6Br + 2H = C_{12}H_{16}O_7 + C_2H_4O_2 + HBr$. Das neue Prod. addiert in Chlf.-Lsg. sofort 2 Atome Br, scheint mithin eine Äthylenbindung zu enthalten. Durch Verseifung, die bei gewöhnlicher Temp. leicht durch Alkalien oder Barytwasser bewirkt wird, werden 3 Moleküle Essigsäure abgespalten; das 2. Prod. ist ein in W. und A. sl. dicker Sirup. Weder er selbst noch seine Derivate konnten krystallisiert erhalten werden; die Analyse des im hohen Vakuum erhaltenen Destillats stimmen am besten auf die Formel $C_6H_8O_3$. Für seine Entstehung aus dem Acetylderivat wird folgende Gleichung angenommen:

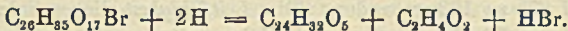


Der neue Körper zeigt die Rkk. der Aldehyde: Es färbt fuchsinschweflige S., reduziert Silberoxyd und FELLINGSche Lsg. in der Wärme und wird durch warme Alkalien rasch gelb bis braun gefärbt; er gibt mit Phenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin u. Bromphenylhydrazin ölige Derivate; in wss. Lsg. wird er durch Brom sofort entfärbt u. von Mineralsäuren außerordentlich schnell in eine harzige, dunkle M. verwandelt; bei Ggw. von HCl gibt er intensive grüne Fichtenspanrk. Es ist anzunehmen, daß der vorliegende Körper ein *Derivat des Dihydrofurans* etwa von



nebenstehender Struktur ist. Das angewandte Reduktionsverf. gibt bei der *Acetobromgalaktose* und bei der *Acetobromlactose* analoge Prodd. Aus der *Acetobromgalactose* wurde ein dickflüssiges

Öl erhalten; der Körper aus *Acetobromlactose* bildet eine feste, amorphe, farblose M. Da in den entstandenen Prodd. eine neue, ziemlich große und recht eigenartige Körperklasse vermutet wird, werden empirische Namen für ihre Vertreter in Vorschlag gebracht. Das Derivat der Glucose wird entsprechend seiner Aldehydnatur als *Glucal*, die zugehörige Acetylverb., in der die Bindung der 3 Essigsäurereste noch nicht sicher festgestellt ist, als *Acetoglucal* bezeichnet. Für das erste Prod. aus *Acetobromlactase* ergibt sich der analoge Name *Acetolactal*; seine B. erfolgt nach der Gleichung:



Experimenteller Teil. *Acetoglucal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$, durch kräftiges $1\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln von *Acetobromglucose* mit 50%ig. Essigsäure und Zinkstaub bei Zimmertemp. als farbloses Öl, das beim Impfen sehr rasch krystallisiert; Ausbeute 83% der Theorie; schm. nach vorherigem Sintern bei 54–55°; läßt sich in kleiner Menge bei gewöhnlichem Druck destillieren; ll. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. PAe. und Lg.; zll. in h. W., aus dem es beim Erkalten ölig ausfällt; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,02^{\circ}$ (0,1237 g in A. zu 1,3127 g gelöst. $d_{20} = 0,815$); reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme stark, aber erheblich schwächer als Traubenzucker; die warm bereitete u. rasch abgekühlte wss. Lsg. färbt fuchsin-schweflige S. nach einigen Minuten ganz schwach rosa, vielleicht durch vorhergehende geringfügige Abspaltung von Acetylgruppen bedingt; die Acetylverb. scheint nach diesem Verhalten keine freie Aldehydgruppe zu besitzen; gibt mit Brom in Chlf.-Lsg. beim Verdunsten der Lsg. ein Additionsprod. nach der Gleichung: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7 + 2\text{Br} = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Br}_2$; dickes, farbloses Öl, das nicht krystallisiert erhalten wurde; swl. in k. W.; wird von sd. W. allmählich gelöst, wobei es in ll. Prodd. verwandelt wird; reduziert sehr stark FEHLINGSche Lsg. — *Glucal*, durch 15-stdg. Schütteln von *Acetoglucal* mit einer Lsg. von kryst., reinem wasserhaltigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in W. bei Zimmertemp.; dest. bei Ölbadtemp. von 170–185° als farbloser, dicker Sirup; sll. in W. und A., wl. in Ä.; reduziert stark FEHLINGSche Lsg. und bräunt sich mit Alkalien; wird durch k., rauchende HCl sofort dunkel gefärbt u. in ein dunkles Harz verwandelt; bildet mit 5-n. HCl langsamer ein Harz von schmutzgrüner Farbe; bildet auch beim Erhitzen mit sehr verd. HCl Harz; gibt mit fuchsin-schweflicher S. schon nach einigen Minuten stark rotviolette Färbung; ein Fichtenspan, zunächst in die wss. Lsg. des Glucals, dann in HCl-Dampf oder in konz. wss. HCl gebracht, färbt sich intensiv grün. Durch 1-stdg. Erhitzen von Glucal mit salzsaurem Phenylhydrazin, Natriumacetat und W. auf dem Wasserbade färbt sich die Lsg. gelb und scheidet in der Kälte ein in h. W. zll. gelbrotes Öl ab, das nicht krystallisiert erhalten wurde; ähnliche Prodd. liefern Brouphenylhydrazin u. Benzylphenylhydrazin. Die wss. Lsg. des Glucals entfärbt Bromwasser sofort; das destillierte Präparat schmeckt stark bitter. Trockenem Glucal bildet bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natrium auf 100° *Acetoglucal* zurück. — *Acetolactal*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$, durch 1-stdg. Schütteln von *Acetobromlactose*, hergestellt aus Oktacetylactose durch Bromwasserstoff-Eisessigsiglg. (FISCHER, FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2531; C. 1910. II. 1456) mit Essigsäure u. Zinkstaub; farblose, blättrige, amorphe M.; gleicht dem *Acetoglucal*, abgesehen von seiner geringeren Neigung zur Krystallisation, in seinen Löslichkeitsverhältnissen und Rkk. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 311–17. 27/3. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Em. Bourquelot, H. Hérissé und M. Bridel, *Synthese der Alkylgalaktoside mit Hilfe von Emulsin. II. β -Propyl- und β -Benzylgalaktosid.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1013.) Nachzutragen ist folgendes: β -Propylgalaktosid schm. nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 82° , nach dem Wiedererstarren bei $105-106^\circ$ (korr.). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 285—89. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Goldschmidt und Hans Krf. Grini, *Versuche über die Addition von Halogenalkylen an Thioharnstoffe.* Die Leitfähigkeitsbest. des Thiosinaminäthyljodids (Allylthioharnstoffäthyljodidverb., $C_6H_{13}N_2JS = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot C_2H_5J$; Krystalle aus A.; F. 72°) in wss. Lsg. ergibt, daß das Salz keine merkliche Hydrolyse erleidet, sondern sich wie Salze von quaternären Ammoniumbasen oder Sulfinbasen verhält. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, $C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot C_2H_5$, wurde bei 25° zu 102 gefunden. Die Leitfähigkeit dieses Salzes u. analoger Additionsprodd. von Thioharnstoffen und Halogenalkylen [Thiosinaminäthylbromid, $C_6H_{13}N_2BrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot C_2H_5Br$; kurze Krystalle von mittlerer Doppelbrechung aus A.; F. zweiachsig positiv; F. 74° ; Thiosinaminmethyljodid, $C_7H_{11}N_2JS$; doppelbrechende Krystalle (aus W.); zweiachsig; F. 73° ; Phenylthioharnstoffäthyljodid, $C_9H_{13}N_2JS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot C_2H_5J$; Nadeln aus A. + Ä.; F. 103° ; Phenylthioharnstoffäthylbromid, $C_9H_{13}N_2BrS$; kurze, prismatische Krystalle; stark doppelbrechend; F. 110° ; Phenylthioharnstoffmethyljodid, $C_8H_{11}N_2JS$; F. 147° ; und Thiocarbanilidmethyljodid, $C_{14}H_{15}N_2JS$; Krystalle aus A.] in Alkohol wurde bestimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Kationen dürften zwischen 40 und 50 liegen. Für Thiosinaminäthyljodid wurde ein zwischen 43 u. 44 liegender Wert gefunden. Die untersuchten Bromide zeigen eine etwas kleinere Leitfähigkeit als die entsprechenden Jodide. — Es wurde weiter der Einfluß von Wasserzusätzen auf die Leitfähigkeit des Thiosinaminäthyljodids in alkoholischer Lösung untersucht. Kleine Wassermengen erwiesen sich ohne Einfluß; bei 2,0-n. Wasserkonzentration machte sich ein kleiner, bei 10-n. ein bedeutender Zuwachs der Leitfähigkeit bemerkbar (n = Alkoholgehalt in Normalitäten). Bei wachsender Verdünnung der Salzlgg. nehmen aber die Unterschiede ab und bei unendlich großer Verdünnung kommt man bei verschiedenen Wassergehalten zu ungefähr demselben Endwert. Die Zunahme der Leitfähigkeit durch diese Wasserzusätze beruht daher im wesentlichen auf einem Anwachsen des Dissoziationsgrades, nicht auf einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeiten. (Es wird darauf hingewiesen, wie wenig die Leitfähigkeit von in A. gelösten Salzen durch W. verändert wird, im Gegensatz zum Verhalten von in A. gelösten Säuren; vgl. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 4; C. 1909. I. 438.)

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der B. dieser Additionsverb. nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Diese Methode hat sich dabei bewährt. Die Rk. zwischen Thioharnstoffen und Halogenalkylen ist eine rein bimolekulare Rk. Methyljodid wirkt bedeutend schneller ein als Äthyljodid, Äthyljodid viel schneller als Äthylbromid. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten dieser Halogenalkyle gegenüber Basen. — Allylthioharnstoff u. Phenylthioharnstoff zeigen bei der Addition von Äthyljodid, Äthylbromid und Methyljodid ungefähr die gleichen Geschwindigkeitskonstanten, bei der Rk. von Methyljodid mit Diphenylthioharnstoff dagegen ist die Geschwindigkeitskonstante erheblich kleiner. Bei der Addition von Jodäthyl an die Thioharnstoffe ohne Natriumäthylat wurde die Stundenkonstante 0,25 gefunden. Die Einw. des Jodäthyls auf das Ion der Thioharnstoffverb. verläuft also viel schneller, als die Addition an die nichtdissoziierten Stoffe (vgl. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 587; C. 1908. II. 1351). — Der Wassergehalt des als Lösungsmittel dienenden Alkohols ist von geringem Einfluß auf die Additions geschwindigkeit; in 10-n. Wasserlgg. konnte eine Vergrößerung

derselben wahrgenommen werden, die Geschwindigkeitskonstante für die B. des Thiosinaminäthyljodids steigt von 0,253 auf 0,296. In Anbetracht dieser geringfügigen Wrkg. des Wasserzusatzes gewinnt die Annahme eine Stütze, daß bei Rkk., wie z. B. der Esterbildung, Komplexverbb. von S. u. Alkohol wirksam sind, welche durch das W. zers. werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 226—34. 1/3. [15/1.] Christiania.) BLOCH.

H. L. Wells, *Über Kalium- β -ferricyanid*. Gegenüber den Ausführungen von HAUSER u. BIESALSKI (S. 154) weist Vf. darauf hin, daß sich α - u. β -Ferricyanide nicht nur, wie die genannten Autoren anzunehmen scheinen, durch die geringen Variationen in der Färbung der Ndd. bei den Rkk. mit Schwermetallsalzen voneinander unterscheiden. Mehrere wichtige, von LOCKE und EDWARDS wiederholte u. in hervorragender Weise besprochene Rkk., insbesondere das Verhalten gegen eine Lsg. von Wismutnitrat in verd. HNO_3 , erwähnen HAUSER u. BIESALSKI überhaupt nicht, trotzdem gerade diese Rk. von LOCKE und EDWARDS als das hauptsächlichste Mittel zur Prüfung der Reinheit des dargestellten β -Ferricyanids benutzt worden ist. Vf. fand im Laboratorium eine Probe von dem von LOCKE und EDWARDS hergestellten Kalium- β -ferricyanid, das ca. 13 Jahre lang aufbewahrt worden ist. Diese Probe gibt noch mit W. eine praktisch klare Lsg., die mit Wismutnitrat keinen Nd. gibt, während gewöhnliches Kaliumferricyanid auch in sehr verd. Lsgg. sofort einen Nd. gibt. Diese Rk. allein genügt, um die Folgerungen von HAUSER und BIESALSKI als unrichtig zu kennzeichnen, da nicht angenommen werden kann, daß die Ggw. einer geringen Menge von kolloidalem Berlinerblau die B. eines swl. Nd. verhindern könnte, zumal LOCKE u. EDWARDS gezeigt haben, daß diese Rk. eine sehr scharfe Probe für den Nachweis des gewöhnlichen Ferricyanids bei Ggw. großer Mengen des Isomeren darstellt. HAUSER u. BIESALSKI erwähnen auch nicht, daß Kalium- β -ferricyanid, wie LOCKE u. EDWARDS fanden, 1 Mol. Krystallwasser enthält. Es kann nicht angenommen werden, daß die Ggw. einer so geringen Menge von kolloidalem Berlinerblau (nach HAUSER u. BIESALSKI 0,001 Mol. auf 1 Mol. Kaliumferricyanid) die Aufnahme von Krystallwasser veranlaßt. Die Angabe von HAUSER und BIESALSKI, daß sich auch aus der grünen Form des Kaliumferricyanids ein Ferriimidoäther herstellen lasse, ist nicht beweiskräftig, weil HAUSER und BIESALSKI kein Mittel kannten, um die Ggw. des ursprünglichen Salzes im Kalium- β -ferricyanid nachzuweisen, das, wie LOCKE und EDWARDS gezeigt haben, nur schwer frei von α -Form erhalten werden kann. (Amer. Chem. Journ. 49. 205—6. März. [Jan.] New Haven, Conn., SHEFFIELD Lab.)

ALEXANDER.

N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinow, *Über das Dimethylol-1,1-cyclobutan*. Läßt man eine absol. alkoh. Lsg. von Tetramethyldicarbonsäureester auf mit Ä. überschichtetes Na einwirken und erhitzt das Reaktionsgemisch nach Beendigung der ersten stürmischen Rk. auf 130—140° bis zum Verschwinden des Na, so erhält

man Cyclobutylcarbinol (I) und Dimethylol-1,1-cyclobutan (II), die man durch fraktionierte Dest. unter gewöhnlichem Druck,

bezw. im Vakuum trennt. — Cyclobutylcarbinol. Kp_{760} 142—144°. — Dimethylol-1,1-cyclobutan. Dickes, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp_{30} 145—147°; D_{20}^{20} 1,0484; Refraktion bei 20° = 1,475S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1093—94. 12/4. [25/3.] Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

George Weimer, *Die Absorption des Äthylbenzols im Ultraviolett*. Der Dampf des Äthylbenzols zeigt als Absorption im Ultraviolett (273—255 μ) ein Banden-

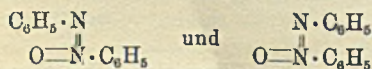
spektrum, dessen einzelne Banden nicht aufgelöst sind. Auch bei den Lsgg. von Äthylbenzol tritt ein Bandenspektrum auf. Die Kanten der Banden sind nach Violett gelagert, während sich nach Rot hin eine Abschattierung zeigt. Mit zunehmender Temp. ist bei konstanter Schichtdicke eine Verbreiterung der Banden nach längeren Wellen hin verbunden. Ebenso wird die kontinuierliche Absorption in diesem Falle besonders in der Mitte des Absorptionsgebiets immer stärker. Eine Änderung der Temp. oder Schichtdicke führte keine Änderung der Lage der Bandenköpfe des absorbierenden Äthylbenzoldampfes herbei. Wachsende Konzentration hingegen verschiebt die Banden um etwa 3,5 Angströmeinheiten nach Rot. Eine Abhängigkeit von der Schichtdicke ließ sich nicht erkennen. Das Spektrum des Äthylbenzols ist das gleiche wie das des Toluols, nur um 7 Angströmeinheiten nach kürzeren Wellen verschoben. Das Spektrum des Äthylbenzols setzt sich aus 10 Serien von Banden zusammen; die Serien sind nach Rot abgeschattiert. Bei den Lsgg. fließen die einzelnen Banden des Dampfes zu Bändern zusammen. Die Banden lassen sich in eine Serie ordnen, in der die Differenz zwischen den einzelnen Banden eine Konstante ist oder ein Vielfaches dieser Größe beträgt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 33—53. März. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Florence Isaac, *Über die spontane Krystallisation und über die Schmelz- und Gefrierpunktkurven zweier Stoffe, die Mischkrystalle bilden, und deren Gefrierpunktkurve einen Umwandlungspunkt aufweist.* — Mischungen von *p*-Bromnitrobenzol und *p*-Chlornitrobenzol. In ganz entsprechender Weise, wie früher (Proc. Royal Soc. London 84. Serie A. 344; C. 1910. II. 1703) das Schmelzdiagramm des Systems Azobenzol-Benzylanilin aufgenommen worden war, ist jetzt das System *p*-Bromnitrobenzol-*p*-chlornitrobenzol untersucht, dessen Schmelzdiagramm schon R. KREMANN (Jahrb. d. K. K. Geol. Reichsanstalt, Wien, 58. 659; C. 1909. II. 1218) festgestellt hatte. Aber während KREMANN eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen angenommen hatte, findet der Vf. eine Unstetigkeit der Erstarrungspunktkurve bei 27,5% *p*-Bromnitrobenzol. Demnach treten zwei Arten von Mischkrystallen auf, die sich bei 84,5° u. 27,5% *p*-Bromnitrobenzol ineinander umwandeln. Auch die Schmelzkurve besteht aus zwei Zweigen, so daß das ganze Diagramm dem Typus IV ROOZEBOOMS entspricht. Die Kurve der spontanen Krystallisation der Schmelzen beider Komponenten liegt zwischen der Erstarrungs- und der Schmelzkurve und scheint in der Nähe des Umwandlungspunktes der festen Mischkrystalle einen Knick zu haben. (Proc. Royal Soc. London 88. Serie A. 205—16. 31/3. [18/1. bis 30/1.*].)

MEYER.

Angelo Angeli, *Betrachtungen und Untersuchungen über die Konstitution der Azoxyverbindungen.* I. und II. Mitteilung. Ausführliche Zusammenfassung der bisherigen Unterss. des Vfs. über die Konstitution der Azoxygruppe und Isomeriefälle bei gemischten Azoxyverb. Am Schluß der Arbeit wird eine Liste der bisherigen Veröffentlichungen des Vfs. über diesen Gegenstand angegeben (letztes Ref. s. S. 1414). Nachzutragen ist folgendes: Die B. der Azoxyverb. scheint glatt nur in Eg.-Lsg. zu verlaufen und beruht wahrscheinlich auf intermediärer B. von Essigpersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}_3\text{H}$ (vgl. ADOLF BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2483; C. 1900. I. 939). Auch bei den symm. Azoxyverb. treten manchmal zwei Formen auf, die aber zweifellos als Stereoisomere zu deuten sind im Sinne der nebenstehenden Formeln. Dagegen lassen sich die bei der Bildung von a. Azoxyverb. entstehenden zwei Formen durch die für Umlagerung der Stereoisomeren gebräuchlichen Mittel nicht ineinander



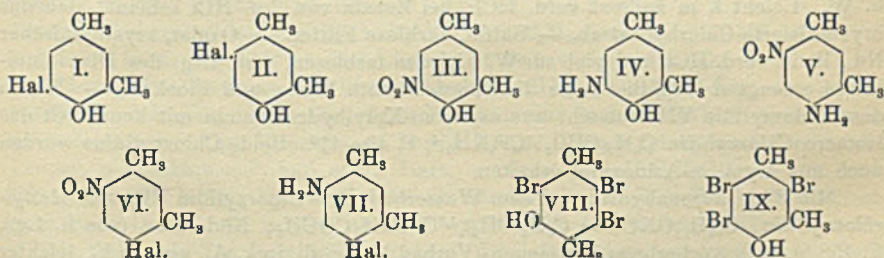
überführen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 201—13. 16/2. und 282 bis 293. 2/3.)

CZENSNY.

Martin Onslow Forster und John Charles Withers, *Vaubels vermeintliches Phenylidiimin*. Die von VAUBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1711; C. 1900. II. 191) beschriebene Verb. $C_6H_5N_2$, die er als *Phenylidiimin*, $C_6H_5 \cdot N : NH$, ansah, ist ein konstant sd. Gemisch von molekularen Mengen *Anilin* und *Phenylazoimid*; bei der Dest. unter 13 mm erhält man ein Gemisch von 2 Mol. $C_6H_5 \cdot N_2$ und 1 Mol. $C_6H_5 \cdot NH_2$. Die B. des Phenylazoimids kann so erklärt werden, daß *Diazoaminobenzol* durch verd. H_2SO_4 in Anilin und Diazoniumsalz gespalten wird; letzteres wird durch Zn-Staub zu Phenylhydrazin reduziert, das mit weiterem Diazoniumsalz Anilin und Phenylazoimid liefert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 266—69. Februar. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Eug. Bamberger und Emil Reber, *Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf 2,4-Dimethylchinol*. Während 2,4-Dimethylchinol durch wss. H_2SO_4 in p-Xylohydrochinon umgelagert wird, tritt bei der Einw. von wss. HCl diese Rk. vollkommen zurück gegen die B. zweier *Chlorxylenole* von den Formeln I. und II.; gelangt der Chlorwasserstoff in wasserfreier Eisessigsig. zur Einw., so tritt nur das höher schm. Isomere II. auf. Über die Einw. von alkoh. HCl vgl. BAMBERGER u. FREI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1939; C. 1907. II. 231. — HBr liefert in wss. Lsg. hauptsächlich *Bromxylenol* I., in Eg. ein Gemisch der *Bromxylenole* I. und II. — Die Konstitution der Halogenxylenole wurde sowohl für die Chlor- als auch für die Bromverb. durch Synthese nach III. \rightarrow IV. \rightarrow I., bezw. V. \rightarrow VI. \rightarrow VII. \rightarrow II. bewiesen. — Der Übergang des Xylochinols in die Halogenxylenole wird vermutlich durch Anlagerungsprodd. von Halogenwasserstoff an eine der beiden chinoiden Kerndoppelbindungen vermittelt. Je nach den Versuchsbedingungen werden die beiden Chlorxylenole von einigen der Menge nach unbedeutenden Nebenprodd. begleitet; neben p-Xylohydrochinon findet sich Chlor-p-xylohydrochinon (wohl aus p-Xylochinon und HCl entstehend), ferner Dixylenol u. andere Stoffe phenolartigen Charakters, die vielleicht als chlorierte Dixylenole anzusprechen sind.



Über die Einwirkung von Chlor- u. Bromwasserstoff auf p-Nitrosotoluol. (Von E. Bamberger.) (Vgl. BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 217; C. 99. I. 617.) Die B. eines Gemisches von p-Kresol und seinen Halogenabkömmlingen durch Einw. von HCl, bezw. HBr auf p-Nitrosotoluol läßt sich durch Annahme einer intermediären B. von Chinolen (Toluchinol und Halogentoluchinol) erklären.

Experimenteller Teil. Bei der Darst. von 1,3-Dimethylphenylhydroxylamin aus as. m-Nitroxylol mit Zinkstaub und NH_4Cl in wss. A. bei 62—68° lassen sich Ausbeuten von 50—53% des Ausgangsmaterials an reinem Prod. erzielen. — Durch

Einw. von 20 cem rauchender, im Eiskochsalzgemisch mit HCl gesättigter wss. Salzsäure auf 10 g Xylochinol unter Kühlung, dann 1-stdg. Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 100° wurden erhalten: Chlorxylenol I. (roh 4,1 g), Chlorxylenol II. (roh 2,8 g), eine Substanz vom F. 169—170° (0,25 g, Chlordixylenol?), eine Substanz vom F. 190° (0,03 g, chloriertes p-Xylohydrochinon?), Spuren von p-Xylohydrochinon und 0,9 g Harz. Bei einem weiteren Versuch gelang es, außer p-Xylohydrochinon und p-Xylochinol auch p-Dixylenol rein abzuschneiden. — *Chlorxylenol* $C_8H_9OCl = I.$, synthetisch aus der Diazoniumchloridlg. des Aminoxylenols III. beim Eintropfen in sd. Cuprochloridlg.; farbloses, stark lichtbrechendes Öl von intensivem Phenolgeruch, ll. in den üblichen organ. Mitteln, auch Gasolin, merklich l. in W.; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine olivgrüne, beim Erhitzen in Braun umschlagende Färbung. — Mit Phenylecyanat bei 150—200° entsteht das *Phenylurethan*, $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}Cl^{5,6} \cdot O^4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; weiße Nadelchen (aus sd. A.), oder warzige Drusen und Säulchen (aus Lg.), F. 129—130° (Vorbad 120°), sll. in h. A. und Bzl., ll. in k. Bzl., Aceton, Ä. u. h. Lg., zll. in h. A., wl. in k. Lg., fast unl. in W. — *p-Nitrobenzoylchlorxylenol*, $C_{15}H_{12}O_4NCl = (CH_3)_2^{1,3}Cl^{5,6}C_6H_2 \cdot O^4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Chlorxylenol I. mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; weiße Nadelchen (aus h. A.), F. 94—95°, ll. in k. Ä., Aceton und sd. Lg., mäßig leicht in h. A., zwl. in k. Lg., swl. in k. A., fast unl. in W.

Chlorxylenol, $C_8H_9OCl = II.$, weiße, seideglänzende, stark nach Phenol riechende und leicht mit Dampf flüchtige Nadeln (aus sd. Lg. oder W.), F. 90—91°, schon in der Kälte sll. in den meisten organ. Mitteln außer Gasolin, sll. in sd., mäßig wl. in k. Lg., swl. in k., viel leichter in sd. W. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tief olivgrün, beim Verdünnen mit W. bläulich, beim Erhitzen rotbraun. — Mit Benzoylchlorid u. NaOH entsteht die *Benzoylverb.*, flache Prismen, F. 84,5—85,5°, sll. in sd., zwl. in k. A., ll. in Eg., kaum l. in W. — Synthese des Chlorxylenols II.: *Nitrochlorxylyl* (VI.), F. 42°, aus diazotiertem Nitroxylydin V. mit Cuprochlorid, gibt mit Sn und konz. HCl auf dem Wasserbad *Chlorxylydin*, $C_8H_{10}NCl = VII.$, das auch aus asym. m-Xylylhydroxylamin mit konz. HCl entsteht; farblose, naphtalin-ähnliche Blättchen (aus sd. Lg.), F. 93,5—99°, leicht flüchtig mit Dampf, dem es einen etwas süßlichen, an α -Naphthylamin erinnernden Geruch verleiht; ll. in k. Ä., Chlf., A., Aceton, Bzl., sll. in sd., zwl. in k. Lg., wl. in Gasolin und k. W., leichter in h. W. Leicht l. in äußerst verd. HCl; bei Zusatz von 2-n. HCl scheidet sich das kristallisierte Chlorhydrat ab. — Sulfat, farblose Flitter. — Oxalat, kristallinischer Nd., ll. in verd. HCl und viel sd. W. In der farblosen, wss. Lsg. des Diazoniumsalzes erzeugt α -Naphthol eine tief bordeauxrote Farbe und Flocken. — Neben dem Chlorxylydin VII. entsteht aus asym. m-Xylylhydroxylamin mit konz. HCl das isomere *Chlorxylydin* $C_8H_9(CH_3)_2^{1,3}Cl^{5,6}(NH_2)^4$, F. 40—41°. Beide Chlorxylydine wurden auch aus asym. m-Azidoxylyl erhalten.

Mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gibt Chlorxylydin VII. das *Acetylchlorxylydin*, $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}Cl^{4,5}NH^6 \cdot COCH_3$; Nadelchen (aus h. Lg.), F. 158,5° nach vorherigem Erweichen (Vorbad 110°); zll. in k. A., swl. in k., leichter in sd. Lg. — *Phenylchlorxylyltharnstoff*, $C_{15}H_{17}ON_2Cl = C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}Cl^{4,5}NH^6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Chlorxylydin VII. mit Phenylecyanat in absol. Ä.; weiße Nadelchen, F. 217—218° nach vorherigem Sintern (Vorbad 200°), erstarrt sofort wieder und schm. nochmals bei ca. 255° unter Gasentw.; swl. in k. A. und Aceton, wl. in k. Ä. und sd. Lg., zwl. in sd. Toluol und Ä., zll. in sd. A. und Aceton. — *Phenylchlorxylylthioharnstoff*, $C_8H_7(CH_3)_2^{1,3}Cl^{4,5}ClNH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Chlorxylydin VII. mit Phenylsenföhl in Ä.; weiße Nadelchen, F. 140—140,5° (Vorbad 135°), bei langsamem Erhitzen niedriger; swl. in k. Lg., wl. in sd. Lg. u. Ä., zll. in k., sll. in sd. Bzl. und A. — Zur Überführung von Chlorxylydin VII. in Chlorxylenol II. diazotiert man in verd. schwefelsaurer Lsg. bei -3° , erwärmt die verd. Lsg. langsam auf

dem Wasserbad und destilliert mit Dampf. — Durch 14-tägiges Stehen einer mit HCl unter Kühlung gesättigten Lsg. von 2,5 g Dimethylchinol in wasserfreiem Eg. bei 0°, dann 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurden erhalten: Chlorxylenol II. (roh 2,4 g), sehr wenig Chlor-p-xylohydrochinon, p-Xylohydrochinon (?), Spuren des öligen Chlorxylenols I. (?) und etwas Harz.

10 g Dimethylchinol wurden unter Wasserkühlung in einer Kohlensäureatmosphäre mit 20 ccm wss. HBr vom Kp. 122—123° übergossen und ca. ¼ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt; die Aufarbeitung des Reaktionsprod. ergab Bromxylenol I. (11,3 g roh, etwas des Isomeren Bromxylenols II., asym. m-Xylenol und p-Xylochinon enthaltend), Dixylenol (roh 0,1 g), geringe Mengen p-Xylohydrochinon oder p-Xylochinon u. 0,3 g einer amorphen Säure. — Synthese des Bromxylenols I: Man reduziert Nitroxxylenol III. nach FRANCKE (LIEBIGS Ann. 296. 200) zum Aminoxylenol IV., das aus der Lsg. des Chlorhydrats auf Zusatz von konz. Kaliumacetatlsg. in weißen Blättchen vom F. 134—135° ausfällt (die alkoh. Lsg. der Base wird mit FeCl₃ tief braunrot, und scheidet nach kurzer Zeit ein Oxydationsprod. in braunen Flocken ab), diazotiert in bromwasserstoffsaurer Lsg. unter Eiskochsalzkühlung n., läßt die braunrote Diazoniumlsg. zu einer h. Kupferbromürlsg. tropfen und destilliert mit Dampf. — *Bromxylenol*, C₈H₉OBr = I., stark lichtbrechendes, schweres, farbloses Öl von penetrantem Phenolgeruch, Kp.₁₃ 101—102°, ll. in organ. Mitteln, etwas l. in k. W. — *Benzoylbromxylenol*, C₁₅H₁₅O₂Br, aus Bromxylenol I. mit Benzoylchlorid u. NaOH; Krystalle (aus A. mit W.), ll. in den gebräuchlichen organ. Mitteln einschließlich PAc. — *Phenylbromxylylharnstoff*, C₁₅H₁₄O₂NBr = C₆H₅(CH₃)₂^{1,3}Br^{5,6}O⁴.CO.NH.C₆H₅, aus Bromxylenol I. mit Phenylecyanat bei 150—200° (1 Stde.); weiße Nadelchen (aus h. Lg.), F. 136,5—137° nach vorherigem Erweichen (Vorbad 125°); ll. schon in der Kälte in den üblichen organischen Mitteln außer Lg. und Gasolin. — Das aus dem Bromxylenol I. mit Br und Eg. entstehende *Tribromxylenol* (IX.) (weiße Nadeln) ist zur Charakterisierung desselben nicht ohne weiteres geeignet, da es dieselbe Löslichkeit u. denselben F. (179,5—180°; Vorbad 170°) zeigt wie das aus p-Xylenol erhältliche *Tribrom-p-xylenol* (VIII.); zur Entscheidung führte die Unters. der Benzoyltribromxylenole. — *Benzoyltribrom-m-xylenol*, C₆(CH₃)₂^{1,3}Br₃^{2,5,6}O.CO.C₆H₅, aus XI. (aus m-Xylenol oder dem Bromxylenol I. aus Dimethylchinol) mit Benzoylchlorid u. NaOH; derbe Säulchen oder Platten (aus Lg. u. Eg.), F. 151—152° (Vorbad 140°), wl. in k., zll. in h. A., Lg. u. Eg. — *Benzoyltribrom-p-xylenol*, C₆(CH₃)₂^{1,4}Br₃^{2,3,6}O.CO.C₆H₅, aus VIII.; F. 128—129° (Vorbad 110°), in Krystallhabitus und Löslichkeit dem vorigen ähnlich.

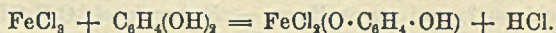
24-stdg. Stehen einer bei 0° mit trockenem HBr gesättigten Lsg. von 3 g Dimethylchinol in 11 g absol. Eg., dann Erhitzen auf dem Dampfbad ergab: Bromxylenol II. (roh 1,4 g), Bromxylenol I. (roh 1,5 g), Brom-p-xylohydrochinon (? 0,5 g unrein), p-Xylochinon (?) und etwas Harz. — *Bromxylenol*, C₈H₉OBr = II., weiße Nadelchen (aus h. Lg., Eg. + W., Bzl. + Gasolin oder h. W.), F. 76—76,5°; riecht stark nach Phenol, ll. in den üblichen organischen Mitteln (außer Gasolin) schon in der Kälte, in Lg. erst beim Kochen. Die alkoh. Lsg. wird mit wenig FeCl₃ olivgrün (beim Erwärmen rotbraun), bei Zusatz von etwas W. blaugrün. — Zur Synthese des Bromxylenols II. verwandelt man Nitroxylidin V. in Bromnitroxylol VI., reduziert dieses mit Eisenfeile und 30%ig. Essigsäure bei schwacher Siedetemp. zu Bromxylylidin VII., diazotiert in verd. schwefelsaurer Lsg. bei 0—5°, läßt die farblose Diazoniumlsg. in eine schwach sd. Mischung von 300 ccm W. und 120 ccm 2-n. H₂SO₄ tropfen und dest. mit Dampf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 787—813. 8/3. [11/2.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

R. F. Weinland und Karl Binder, *Über Eisenverbindungen der Phenole. IV. Über einige komplizierter zusammengesetzte Eisen-Brenzcatechinverbindungen.* Vff.

haben die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1113; C. 1912. I. 1821) aus Ferriacetat und Brenzcatechin erhaltene Verb. $Fe_3(C_6H_4O_2)_4(OH) + 7H_2O$, die sich in W. mit grüner Farbe löst, genauer untersucht. Das dunkelblaue, feine Pulver zeigt auch u. Mk. keine Krystallform. Bei schwachem Erhitzen entweicht in der Verb. enthaltene Essigsäure, die quantitativ neben dem Brenzcatechin bestimmt werden kann durch Dest. mit Wasserdampf aus schwefelsaurer Lsg. (dabei geht nur sehr wenig Brenzcatechin über). Andererseits läßt sich das Brenzcatechin auf Grund der Tatsache bestimmen, daß, wo immer dreiwertiges Fe, Brenzcatechin u. überschüssiges KOH zusammentreffen, Salze der roten Tribrenzcatechinferrisäure, $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$, gebildet werden. Sind in der Substanz weniger als 3 Mol. Brenzcatechin auf 1 Fe vorhanden, so wird bei der Behandlung mit KOH so viel Fe gel. werden, als das vorhandene Brenzcatechin in Tribrenzcatechinferrisäure überzuführen vermag; aus der Menge des ungel. bleibenden Eisenhydroxyds im Vergleich zum Gesamt-Fe läßt sich das Brenzcatechin berechnen.

Der Körper enthält Fe : Brenzcatechin : Essigsäure wie 1 : 1 : 1. Da er bei Einw. einer nicht zu großen Menge Brenzcatechin auf Ferriacetat entsteht, andererseits durch überschüssiges Brenzcatechin die violette Dibrenzcatechinferrisäure (I.) gebildet wird, so dürfte diese auch in der Verb. anzunehmen sein. Die Essigsäure dürfte als Hexaacetatotriferribase vorhanden sein. Sehr wahrscheinlich bildet die fragliche Verb. das neutrale Salz der dreisäurigen Hexaacetatotriferribase (1 Mol.) mit Dibrenzcatechinferrisäure (3 Mol.), $[Fe(C_6H_4O_2)_3][Fe_3(CH_3COO)_6]$, $12H_2O$. Für diese Konstitution spricht auch, daß die violette Lsg. eines Alkalisalzes der Dibrenzcatechinferrisäure durch rote Ferriacetatlsg. grün wird. Wenig Brenzcatechin bildet mit einem Teil des Ferriacetats violette S., die sich dann mit noch vorhandenem Ferriacetat zu dem grünlichen Körper verbindet. Mehr Brenzcatechin liefert ausschließlich die violette Säure. Durch Na-Acetat, selbst durch Leitungswasser, wird die grüne Lsg. violett. Die durch Ferrisalze in Brenzcatechinlsgg. erzeugte Grünfärbung ist auf die B. von Salzen der violetten Dibrenzcatechinferrisäure mit Ferrikomplexen zurückzuführen; indessen konnte eine derartige Verb. bisher nicht isoliert werden. Bei der grünen Farbe, welche diesen Salzen der violetten Dibrenzcatechinferrisäure mit gelbroten Ferrikomplexen zukommt, scheint es sich um keine Mischfarbe zu handeln. — Man erhält die violette Dibrenzcatechinferrisäure (l. c.) auch ohne Zusatz von Na-Acetat aus Ferriacetat u. der genügenden Menge Brenzcatechin (4 Mol. auf 1 Atom Fe).

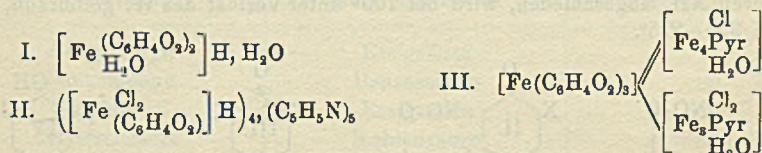
Wasserfreies $FeCl_3$ liefert mit Brenzcatechin in äth. Lsg. eine Verb., die am einfachsten als eine Dichlorobrenzcatechinferrisäure, $FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OH) + (C_2H_5)_2O$, zu formulieren und der Dichlorogujacolferriverb., $FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$, an die Seite zu stellen ist. Die B. erfolgt nach:



Der Körper ist gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich. — Nimmt man statt Ä. Acetophenon als Lösungsmittel, so ergibt sich nach Zusatz von Pyridin ein Körper, der wohl als das anomale Pyridinsalz der Dichlorobrenzcatechinferrisäure (II.) aufzufassen ist. — Löst man schließlich wasserfreies $FeCl_3$ und Brenzcatechin in Pyridin, so entsteht ein dunkelschwarzblauer Körper, der vielleicht so konstituiert ist, daß als Anion die rote Tribrenzcatechinferrisäure fungiert, im Kation dagegen komplexe Chloroquopyridiniferribasen sich befinden (III.). Letztere Verbb. bilden sich bei der Einw. von Pyridin auf $FeCl_3$ in nicht wss. Lsg. — Zum Schluß bringen Vff. einen Nachtrag über das Verhalten des W. einiger Alkalisalze der roten *Tribrenzcatechinferrisäure* u. der violetten *Dibrenzcatechinferrisäure*. Das K-Salz der violetten S. enthält 1 Mol. W., welches so fest gebunden ist, daß es im Vakuum über H_2SO_4 auch nach 6 Monaten nicht entweicht. — Von den Salzen der roten

Tribrenzcatechinferriessäure verliert das K-Salz (mit $2\text{H}_2\text{O}$) unter den gleichen Bedingungen fast kein W., das Na-Salz (mit $9\text{H}_2\text{O}$) dagegen 8 Mol. Wie bei den violetten, bleibt demnach auch bei den roten Salzen wenigstens 1 Mol. W. zurück; dieses dürfte auch hier dem Anion zuzuschreiben sein.

Salz der Hexaacetatotriferribase mit der Dibrenzcatechinferriessäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3\text{Fe}_3(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_6$, $12\text{H}_2\text{O}$, aus Lsgg. von Brenzcatechin aus Ferriacetat (Brenzcatechin : Fe = 0,5—1 : 1). Dunkelblaues Pulver; wl. in W. (tiefgrün); l. in A. (violett). Gleiche Farbe besitzt die Lsg. in Natriumacetatls. Gibt bei vorsichtigem Erhitzen Essigsäure ab. — *Violette Dibrenzcatechinferriessäure* (I.), aus Brenzcatechin u. Ferriacetat in W. (Brenzcatechin : Fe = 4 : 1); violett-schwarzes Pulver; u. Mk. kleine, zu dichten Büscheln aggregierte Stübchen. — *Dichlorobrenzcatechinferriessäure*, $\text{FeCl}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, aus FeCl_3 u. Brenzcatechin (3 : 1) in Ä.; krystallisierter,



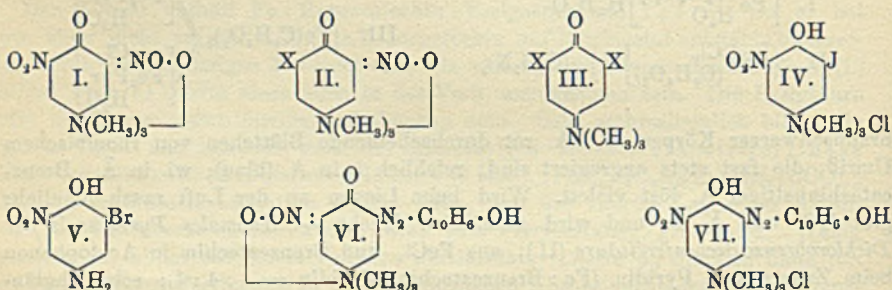
braunschwarzer Körper; u. Mk. rot durchscheinende Blättchen von rhombischem Umriß, die fast stets aggregiert sind; reichlich l. in A. (blau); wl. in Ä. Brenzcatechinhaltiger Ä. löst violett. Wird beim Liegen an der Luft rasch bläulich; gibt HCl und Ä. ab und wird allmählich feucht. — *Anomales Pyridinsalz der Dichlorobrenzcatechinferriessäure* (II.), aus FeCl_3 und Brenzcatechin in Acetophenon beim Zusatz von Pyridin (Fe : Brenzcatechin : Pyridin = 1 : 4 : 4); schwachglänzendes, dunkelschwarzblaues Pulver (zerrieben tief dunkelblau); u. Mk. sehr kleine, ovale, zugespitzte Blättchen, zum Teil blau durchscheinend. Löst sich teilweise in W. mit grüner Farbe (Zers.); wl. in A. (schmutziggelb). — *Verb. $\text{Fe}_3\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3$* , $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_7, (\text{H}_2\text{O})_2$ (III.), aus Brenzcatechin und FeCl_3 in Pyridin (FeCl_2 : Brenzcatechin = 1 : 2); dunkelschwarzblaues, glänzendes Pulver; u. Mk. violett durchscheinende, eiförmige, bis sechsseitige Blättchen; wl. in A. (violett); unl. in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 874—85. 12/4. [1/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Richard Meyer, *Zur Frage der Metachinoide*. Das von STARK und GARBEN (S. 1342) erwähnte „Tribromresochinon“ hat nicht die einfache Molekularformel $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Br}_3$, sondern die doppelte Formel $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_6 = (\text{O} :)_2\text{CHBr}_3\cdot\text{CHBr}_3 : (\text{O})_2$ (vgl. u. a. R. MEYER, DESAMARI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2814; C. 1909. II. 598). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1220. 12/4. [10/3.]) SCHMIDT.

Raphael Meldola und **William Francis Hollely**, *Chinonammoniumderivate*. Teil II. *Nitrohaloid-, Dihaloid- und Azoverbindungen*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 912; C. 1912. II. 429.) Die Nitrogruppen des *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinons* lassen sich nacheinander durch Halogen ersetzen; während aber die Dinitro- und die Nitrohaloidverb. ockerfarbig sind, sind die Dihaloidderivate farblos, was auf einen Unterschied in der Konstitution hinweist, der durch die Formeln I.—III. wiedergegeben wird.

Experimentelles. *6-Nitro-2-benzoylamino-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon* beim Kochen mit verd. NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Behandeln des Prod. mit Benzoylchlorid und NaOH, goldene Nadeln aus W., wird bei ca. 265° dunkel, zers. sich bei 282 — 283° . — *2-Iod-6-nitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$, aus dem diazotierten Prod. der Reduktion des *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinons* mit

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ beim Erhitzen mit KJ in W., gelbbraune Nadeln aus W., verkohlt oberhalb 200° ; durch AgNO_3 oder HNO_3 wird das J leicht wieder durch NO_2 ersetzt; $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3\text{J}\cdot\text{Cl}$ (IV.), silberne Schuppen aus verd. HCl . — Die Bromnitroverb. mußte wegen ihrer großen Löslichkeit aus Bromnitro-p-aminophenol durch Methylierung dargestellt werden. — *Benzoyl-2-brom-4-aminophenol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$, aus Monobenzoyl-p-aminophenol in Eg. und 1 Mol. Brom, Nadeln aus verd. A., F. 184 bis 185° , liefert beim Nitrieren mit HNO_3 (D. 1,5) in Eg. *Benzoylbromnitro-p-aminophenol*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, goldgelbe Schuppen aus A., F. 257° , das beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zu *Bromnitro-p-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (V.), rotbraune Schuppen aus verd. A., F. 149° , farblose Salze mit SS., die alkal. Lsg. ist orange, hydrolysiert wird. — *2-Brom-6-nitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus Bromnitro-p-aminophenol, Methylsulfat u. Alkali, orange Schuppen aus saurer Lsg. durch NH_3 abgeschieden, wird bei 100° unter Verlust des W. gelbbraun, zers. sich bei $220-225^\circ$.



2,6-Dibrom-4-trimethylammonium-1-benzochinon, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONBr}_2$ (III.), aus p-Oxyphenyltrimethylammoniumnitrat in W. und Br in Eg.; das sich abscheidende Perbromid mit wss. NH_3 zers., farblose, wasserhaltige ($3\text{H}_2\text{O}$) Blättchen aus W., verliert bei $110-115^\circ$ W., zers. sich bei ca. 207° ; $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ONBr}_2\cdot\text{Cl}$, farblose Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus HCl , zers. sich bei $220-224^\circ$ (beginnt schon bei ca. 200° zu verkohlen). Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONBr}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Schuppen aus W., zers. sich bei $198-208^\circ$, Prismen oder Blättchen aus A., F. $206-207^\circ$ (Zers.), wl. in A. — *2,6-Dijod-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONJ}_2$, aus diazotiertem Diaminotrimethylammoniumbenzochinon (l. c.) beim Kochen mit KJ in W., silberne Schuppen mit $3\text{H}_2\text{O}$, zerfällt beim Trocknen in ein Krystallpulver, F. $189-190^\circ$; das Chlorid wird durch W. zers.; HNO_3 regeneriert die Dinitroverb.; Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONJ}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. $193-194^\circ$ (Zers.).

6-Nitro-2-beta-naphtholazo-4-trimethylammonium-1-benzochinon, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (VI.), aus diazotiertem Nitroaminotrimethylammoniumbenzochinon und alkal. β -Naphthol, bronze Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus Eg. + h. W., F. oberhalb 300° (Zers.), swl. in sd. A. mit violetter Farbe, die violette Lsg. in alkoh. NaOH wird beim Ansäuern rot; $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{Cl}$ (VII.), rote Nadeln aus Eg. + HCl . (Journ. Chem. Soc. London 103. 177-90. Februar. Finsbury Technical College. City and Guilds of London Institute.)

FRANZ.

Ernest Anderson, *Die Oxydation von Aldehyden durch wässrige Bromlösung*. Die allgemein übliche Methode für die Umwandlung von Aldosezuckern in die entsprechenden SS. beruht auf der Oxydation mit wss. Bromlag. (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1296). Nach der herrschenden Anschauung ist diese Methode bei den gewöhnlichen aliphatischen und aromatischen Aldehyden nicht anwendbar. Um diese Frage zu prüfen, hat Vf. verschiedene Aldehyde mit wss.

Bromlsg. behandelt und die Oxydationsprodd. isoliert. Es zeigte sich, daß einige Aldehyde, insbesondere *Benzaldehyd*, *Acetaldehyd*, *Paraldehyd* und *Ameisensäure* in guten Ausbeuten die entsprechenden Oxydationsprodd. (Benzoesäure, Essigsäure, CO₂) geben, während aus anderen Aldehyden (*Formaldehyd*, *Aldol*) auch unter den günstigsten Bedingungen nur geringe Mengen der entsprechenden SS. entstehen, und noch andere Aldehyde, besonders *Salicylaldehyd* und *Chloral*, überhaupt keine Oxydationsprodd. geben. Salicylaldehyd scheint direkt in Tribromphenol überzugehen, während Chloral überhaupt nicht angegriffen wird. Im allgemeinen ist die Methode unbefriedigend, sie ist aber bei sorgfältiger Ausführung anwendbar. Die folgende Tabelle gibt die Ausbeuten in % der theoretischen Menge wieder, die bei den verschiedenen Aldehyden erhalten wurden:

Substanz	Gebildete Säure	Ausbeute in %
Acetaldehyd	Essigsäure	71
Benzaldehyd	Benzoesäure	80
Paraldehyd	Essigsäure	86
Ameisensäure	Kohlensäure	80
Formaldehyd	Ameisensäure	wenig
Aldol	β -Oxybuttersäure	"
Salicylaldehyd	Salicylsäure	nichts
Chloralhydrat	Trichloressigsäure	"

Die Einzelheiten über die Art der Ausführung sind aus dem experimentellen Teil des Originals zu ersehen. (Amer. Chem. Journ. 49. 179—83. März. Massachusetts. Agricultural Coll.)
ALEXANDER.

Franz v. Hemmelmayr, *Über den Einfluß der Art und der Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoesäuren.* (Vgl. S. 406.) Veranlaßt durch die Wahrnehmung, daß Mononitro- β -resorcyssäure beim Kochen mit W. vollständig unzers. bleibt, während β -Resorcyssäure und noch mehr Dinitro- β -resorcyssäure dabei CO₂ abspalten, stellte sich Vf. die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Substituenten in verschiedener Stellung sowohl gegeneinander, als auch gegen die Carboxylgruppe auf die Beständigkeit der letzteren durch Best. des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit W. abgespaltenen CO₂ festzustellen. Untersucht wurde die Wrkg. von *Hydroxyl*, *Brom*, *Nitro* und *Amino*. Wo sd. W. nicht zers. wirkte, wurde noch mit Anilin (vgl. CAZENEUVE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 73), zum Teil auch mit Toluidin gekocht. — Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit W. waren zers.: von *Pyrogallolcarbonsäure*, C₆H₃(CO₂H)(OH)₃^{3,4}, 18,6%; *Phloroglucincarbonsäure*, C₆H₂(CO₂H)(OH)₃^{3,4,6}, 98%; *Oxyhydrochinoncarbonsäure*, C₆H₂(CO₂H)(OH)₃^{3,4,6}, 38,10% (vgl. BARGELLINI, MARTEGIANI, Gazz. chim. ital. 42. II. 351; C. 1912. II. 1917); *Brom- β -resorcyssäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₂^{2,4}Br⁵, 9,54%; *Brompyrogallolcarbonsäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₃^{3,4}Br⁵, 28,08%; *Bromoxyhydrochinoncarbonsäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₃^{3,4,6}Br, 67,29%; *Bromgallussäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₃^{3,4,5}Br⁶, 18,80%; *Dibromgallussäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₃^{3,4,5}Br₂^{2,6}, 30,42%; *Dinitro- β -resorcyssäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₂^{2,4}(NO₂)₂^{3,5}, 34,44%; *Bromnitro- β -resorcyssäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₂^{2,4}Br⁵(NO₂)⁶, 1,52%.

Nach 1-stdg. Kochen mit W. waren zers.: von β -Resorcyssäure, C₆H₃(CO₂H)(OH)₂^{2,4}, 49,11%; γ -Resorcyssäure, C₆H₂(CO₂H)(OH)₂^{2,6}, 36,03%; *Pyrogallolcarbonsäure* 42,24%; *Brombrenzcatechin-o-carbonsäure*, C₆H₂(CO₂H)(OH)₂^{2,3}Br⁵, 1,60%; *Brom- β -resorcyssäure* 19,67%; *Dibrom- β -resorcyssäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₂^{2,4}Br₂^{3,5}, 84,69%; *Dibrom- γ -resorcyssäure*, C₆H(CO₂H)(OH)₂^{2,6}Br₂^{3,5}, 4%; *Tribromprotocatechu-*

säure, $C_6(CO_2H)(OH)_3^{3,4}Br_3^{3,5,6}$, 24,27%; Brompyrogallolcarbonsäure, $C_6H(CO_2H)(OH)_3^{2,3,4}Br^5$, 56,58%; Dinitro- β -resorcylsäure 53,31%; Bromnitro- β -resorcylsäure 5,81%; Bromdinitro- α -resorcylsäure, $C_6(CO_2H)(OH)_3^{5,6}(NO_2)_2^{2,3}Br^4$, 20%; Amino- β -resorcylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2^{2,4}(NH_2)^5$ (HCl-Salz), 24,95%; (freie S.) 12,36%; Aminobrom- β -resorcylsäure, $C_6H(CO_2H)(OH)_2^{3,4}Br^5(NH_2)^6$, 43,55%. — Nach 1-stdg. Kochen mit Anilin waren zers.: von Salicylsäure 30,82%; *m*-Oxybenzoesäure unz.; *p*-Oxybenzoesäure 14,46%; Brenzcatechin-*o*-carbonsäure 89,05%; Protocatechusäure 63,35%; Gentisinsäure 33,01%; Gallussäure 94,31%; Brom-*m*-oxybenzoesäure, $C_6H_3(CO_2H)OH^3Br^4$, 1,36%; Brom-*p*-oxybenzoesäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)^4Br^3$, 54,21%; Dibrom-*p*-oxybenzoesäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)_2Br_2^{3,5}$, 96%; Bromgentisinsäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)_2^{3,5}Br^3$, 78,23%; 2,4-Dinitrobenzoesäure 6,14%; 3,5-Dinitrobenzoesäure 1,17%. — Nach 1-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 130° waren zers.: von Gallussäure 7,92%; Dibrom-*p*-oxybenzoesäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)^4Br_2^{3,5}$, 7,11%.

In den Monoxybenzoesäuren wirkt also das in *o*-Stellung zum Carboxyl stehende Hydroxyl am stärksten auflockernd, während die *m*-Oxybenzoesäure am beständigsten ist. Durch Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe verringert sich im allgemeinen die Haftfestigkeit des Carboxyls, doch sind die Verhältnisse dann ziemlich kompliziert; z. B. scheint die α -Resorcylsäure noch beständiger als *m*-Oxybenzoesäure zu sein, so daß also der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in die *m*-Stellung einen festigenden Einfluß ausübt. Die größere Beständigkeit der γ -Resorcylsäure im Vergleich mit der β -Resorcylsäure dürfte auf die symmetrischere Anordnung der Hydroxyle zum Carboxyl zurückzuführen sein. Bei den Trioxybenzoesäuren zeigt sich eine weitere Verringerung der Beständigkeit infolge des Eintrittes der dritten Hydroxylgruppe, andererseits auch der Einfluß der Stellung derselben; Phloroglucincarbonsäure ist die unbeständigste, Gallussäure die beständigste. — Noch verwickelter werden die Verhältnisse beim Eintritt von Br; dieses hat nicht immer eine Auflockerung im Gefolge, denn in vielen Fällen ist das Bromsubstitutionsprod. beständiger als die nichtbromierte Säure. Die Stellung der Substituenten hat auch hier einen größeren Einfluß als ihre Zahl. In *m*-Stellung zum Carboxyl wirkt Br weniger auflockernd als in *p*-Stellung, am meisten in *o*-Stellung. Tritt es in *m*-Stellung zu einer Hydroxylgruppe, so wirkt es unter sonst gleichen Verhältnissen am stärksten auflockernd, tritt dagegen das zum Carboxyl *m*-ständige Br in *p*-Stellung zu einem OH, so kann sogar Festigung der Carboxylgruppe erfolgen. Festigung tritt also dann ein, wenn das Br an der Stelle sich befindet, an die es durch die orientierenden Einflüsse der vorhandenen Substituenten hingewiesen wird. — Die Nitrogruppe zeigt in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit dem Br; auch sie erhöht die Haftfestigkeit des Carboxyls, wenn sie in *m*-Stellung zu diesem und in *p*-Stellung zum OH tritt. Das Gleiche gilt für die Aminogruppe. — Einfacher als die Beziehungen zwischen Stellung der Substituenten und Haftfestigkeit des Carboxyls sind die Verhältnisse bezüglich der relativen Stärke des Einflusses der verschiedenen Substituenten. Am stärksten wirkt OH; ihm am nächsten kommt NO_2 , dann folgt Br, am schwächsten wirkt NH_2 . (Monatshefte f. Chemie 34. 365–88. 22/2. 1913. [7/11.* 1912.] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.)

HÖHN.

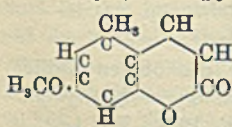
Kurt Hoesch, *Synthese der Orsellinsäure und der Everninsäure*. Die Synthese der *Orsellinsäure*, deren Struktur von E. FISCHER und K. HOESCH (LIEBIGS ANN. 391. 349; C. 1912. II. 1776) festgestellt wurde, wurde durch Oxydation des leicht zugänglichen *Orcylaldehyds* ausgeführt, wodurch dessen unsymmetrische Konstitution sicher erwiesen ist. Bei seiner partiellen Methylierung wurde *Everninaldehyd* erhalten, charakterisiert durch die bei seiner Oxydation entstandene *Everninsäure*. Da man von ihm durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure zu einem

Cumarinderivat, dem *5-Methyl-7-methoxy-1,2-benzopyron*, gelangt, muß das zur Aldehydgruppe orthoständige Hydroxyl unbesetzt und die Methoxygruppe paraständig sein. Damit ist die Annahme von FISCHER und HOESCH, daß sich in der Everninalsäure die freie OH-Gruppe in ortho-Stellung zum Carboxyl befinden, bewiesen. Für die Oxydation, die in acetonisch-wss. Lsg. ausgeführt wurde, wurden die freien Hydroxyle der Aldehyde durch Einführung der Carbomethoxygruppe geschützt. Die entstandenen Carbomethoxyäuren wurden durch Alkali zu den freien Phenolcarbonsäuren verseift.

Dicarbomethoxyrcylaldehyd, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$, aus Orcylaldehyd, hergestellt aus Orcin nach GATTERMANN u. KÖBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 279; C. 99. I. 607) und chlorkohlensaurem Methyl in Aceton und Hinzugabe von n.-Natronlauge unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln; durch Zusatz von W. in nahezu quantitativer Ausbeute; büschlig verwachsene Prismen aus Ligroin, glänzende Nadeln aus verd. Aceton; schm. nach vorhergehendem Erweichen bei 84—85°; färbt sich am Licht gelb, wird im Dunkeln wieder farblos; ll. in allen organischen Solvenzien mit Ausnahme von k. Lg.; l. in W. unter teilweiser Zers. — *Monocarbomethoxyrcylaldehyd*, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$, durch partielle Carbomethoxylierung des Orcylaldehyds bei Anwendung von je 1,1 Mol. Chlorid u. n.-NaOH, kräftige, oft sternförmig verwachsene Prismen aus Lg.; schm. bei 79°; ll. in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von k. Lg.

Dicarbomethoxyrsellinsäure, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{COOH}$, durch Oxydation von Dicarbomethoxyrcylaldehyd mit KMnO_4 in wss.-acetonischer Lsg. bei einer Temp. zwischen 40 u. 45°; nach dem Umkrystallisieren aus Essigester oder Lg. in einer Ausbeute von 85% der Theorie; das Reaktionsprod. darf keine FeCl_3 -Färbung zeigen und muß völlig in Bicarbonatlag. l. sein (über F. und Eigenschaften vgl. LIEBIGS Ann. 391. 366; C. 1912. II. 1776). — *Orsellinsäure*, $(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$, durch 1½-stünd. Stehenlassen einer Lsg. von 1 Mol. Dicarbomethoxyrsellinsäure in 5 Mol. n.-NaOH bei Zimmertemp. und Ansäuern; farblose, lange, seidenglänzende Nadeln aus verd. A. unter Zusatz von wenig Tierkohle in einer Ausbeute von 78%; enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Dicarbäthoxyrcylaldehyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$, in nahezu quantitativer Ausbeute, analog der Carbomethoxyverb. dargestellt; durch Umkrystallisieren aus Lg. etwa 60% der Theorie; glänzende, büschlig verwachsene Nadeln vom F. 60°; ll. in organischen Solvenzien mit Ausnahme von k. Lg. — *Dicarbäthoxyrsellinsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$, analog der Dicarbomethoxyrsäure erhalten; durch Lösen in Ä., Zusatz von Lg. und Verdunstenlassen des Ä. bei Zimmertemp. prachtvolle, kräftige Prismen in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie; schm. bei schnellem Erhitzen gegen 212° unter Zers.; ll. in organischen Solvenzien mit Ausnahme von k. Lg.; ll. in h. Lg.; l. in h. W. unter teilweiser Zers.; läßt sich mit guter Ausbeute zur *Orsellinsäure* verseifen.

Everninaldehyd, $\text{H}_2\text{CO}(4)\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{OH})(2)\cdot(\text{CH}_3)(6)\cdot\text{CHO}(1)$, durch Zusatz von Methylsulfat zur Lsg. des Orcylaldehyds in Aceton, Zutropfenlassen von 1 Mol. 2 n.-NaOH nach 12—15 Stdn. und Zusatz von W.; glänzende Nadeln aus verd. A.; F. 65°; besitzt angenehmen, aromatischen Geruch; ll. in organischen Solvenzien, auch in h. Lg.; l. in h. W.; seine alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 starke Rotbraunfärbung. — *5-Methyl-7-methoxy-1,2-benzopyron* (Formel s. nebenstehend); erhalten durch 5-stünd. Erhitzen



von Everninaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 170—180°; lange, weiße Nadeln aus verd. A. unter Zusatz von Tierkohle; schm. bei 146°; riecht ähnlich wie Cumarin; ll. in Essigester, Bzl. und Chlf.; wl. in Ä., A. und W.; swl. in Lg.; löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz; löst sich in der Kälte allmählich in Alkali, wird aus dieser Lsg. durch SS. ausgefällt.

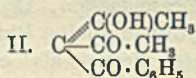
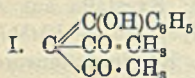
Zers.; alkoh. FeCl_3 färbt sofort blutrot. — *O-Phthalylglycylacetylaceton*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, Krystalle; F. 107° ; unl. in NaOH ; gibt mit FeCl_3 erst nach längerem Stehen Rotfärbung. — Durch Phenylhydrazin in Eg. wird der Phthalylglycylrest abgespalten unter B. von *Phthalylglycylphenylhydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, welches auch aus Phthalylglycylchlorid und Phenylhydrazin entsteht; F. 192° ; wl. in Ä. — *Anhydrid des Phthalylglycins*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$, Nadeln (aus Nitrobenzol durch A.); F. 242° ; unl. in den meisten Mitteln. Gibt mit Phenylhydrazin Phthalylglycylphenylhydrazid (F. 192°), mit Anilin *Phthalylglycylanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Letzteres kann auch aus Chlorid und Anilin erhalten werden; Krystalle aus Eg.; F. $231\text{--}232^\circ$.

Durch Einw. des *Phthalylglycylchlorids* auf Natriumbenzoylaceton entsteht Bis-Phthalylglycylbenzoylaceton und *O-Phthalylglycylbenzoylaceton*. Das C-Derivat konnte durch Abspaltung des einen Phthalylglycylrestes aus der Bis-Verb. erhalten werden. — *Bis-Phthalylglycylbenzoylaceton*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$, Krystalle aus A.; F. 151° . Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 nur allmähliche Rötung; k. NaOH wirkt nicht ein. Eine der beiden Acylgruppen sitzt wahrscheinlich in O-Position; beim Behandeln mit k. Na-Alkoholat entsteht unter Abspaltung von Phthalylglycin *C-Phthalylglycylbenzoylaceton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$; Krystalle; F. 135° ; mit FeCl_3 tritt sofort intensive Rotfärbung ein. — *O-Phthalylglycylbenzoylaceton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$; Krystalle aus A.; F. $147\text{--}148^\circ$; unl. in NaOH ; Phenylhydrazin spaltet Phthalylglycyl ab. — *Phthalylglycylchlorid* und *Natriumcyanessigester* liefern als einziges Kondensationsprod. *Phthalylglycylcyanessigester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$; wird aus der in W. l. Na-Verb. durch verd. H_2SO_4 abgeschieden; lange, glänzende Nadeln aus h. A.; F. 149° . Wird mit FeCl_3 sofort rot; löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Mit Phenylhydrazin entsteht in A. Phthalylglycylphenylhydrazid, beim Arbeiten in Eg.-Lsg. anscheinend ein Additionsprod. der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$; l. in Soda; zeigt keine BÜLOWsche Rk., reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte; konz. H_2SO_4 regeneriert den Ester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1100—5. 12/4. [22/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) JOST.

Johannes Scheiber und Paul Herold, *Versuche zur Konstitutionsbestimmung bei Enolen*. In den seltensten Fällen gelingt es, sämtliche möglichen Enole einer Verb. zu isolieren oder nur nachzuweisen. Zur Feststellung der Konstitution fehlt es an zuverlässigen Methoden. Vff. haben erfolgreiche Verss. in Angriff genommen, die HARRIESSche Ozonoxydationsmethode für die Konstitutionsbest. von Enolen zu verwenden. Alle untersuchten Enolformen reagierten in Kältemischung leicht mit Ozon; die Ozonide waren meist schon durch k. W. spaltbar. Es ließ sich feststellen, bis zu welchem Mindestbetrage eine bestimmte Enolisationsmöglichkeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen realisiert wird. — *Benzoylaceton* wurde in Chlf. gel. und unter Kühlung einige Stdn. mit ca. 3%ig. Ozon behandelt. Nach Verdunsten des Chlf. hinterbleibt ein weißer, stechend riechender Rückstand, der mit fuchsinschweflicher S. allmählich intensive Rotviolett färbung gibt. Durch längeres Erwärmen mit W. entsteht eine klare Lsg., aus der sich Benzoesäure abscheidet. Das Filtrat liefert mit essigsäurem Phenylhydrazin das *Osazon des Methylglyoxals*; gelbe Krystalle aus verd. A.; F. 146° . Die Ausbeute an Benzoesäure ist fast quantitativ. Nach dem Befund ist Benzoylaceton wesentlich nur gemäß der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ enolisiert. — In ähnlicher Weise wurde *Oxalaceton* ozonisiert; das erhaltene farblose Öl zers. sich allmählich mit W. Die Lsg. enthält Oxalsäure, sowie Substanzen von Aldehydcharakter. Da nur ca. 93% der Theorie an Oxalsäure gefunden wurden, muß auch Essigsäure entstanden sein. Die zu etwa 6,5% nach der Acetylgruppe hin erfolgende Enolisierung wird auch dadurch bestätigt, daß das mittels essigsäuren Phenylhydrazins gefällte

Prod. kein einheitliches *Methylglyoxalosazon* war, sondern eine Beimengung von wahrscheinlich Carbäthoxylglyoxalosazon, $(C_6H_5 \cdot N_2H :)CH(C_6H_5 \cdot N_2H :)C \cdot COOC_2H_5$, enthielt. Es zeigt sich hier, daß in Konkurrenz mit Acetyl das Benzoyl in höherem Grade zu Wasserstoffaddition befähigt ist als die Gruppe $CO \cdot COOC_2H_5$.

Das Ozonid von *Acetessigester* entsteht nur in geringer Menge; nach dem Zersetzen mit W. läßt sich mittels essigsäuren Phenylhydrazins das *Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOC_2H_5$, isolieren; glänzende Blättchen; F. 128°. Im enolisierten Acetessigester ist also lediglich die Form $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ vorhanden. — *Benzoylacetessigester* wird beim Ozonisieren intensiv gelb; durch Zers. mit W. (das ölige Ozonid ist ziemlich beständig) verschwindet die gelbe Farbe. Man erhält viel Benzoesäure; alkoh. Phenylhydrazin liefert das *Osazon des Diketobuttersäureesters*, $CH_3 \cdot C(: N_2H \cdot C_6H_5) C(: N_2H \cdot C_6H_5) COOC_2H_5$; gelbliche, glänzende Blättchen aus h. A.; F. 160° unter Zers. Dem enolisierten Benzoylacetessigester dürfte vorwiegend die Konstitution $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO \cdot CH_3)COOC_2H_5$ zukommen. — Das gelbe, ölige Ozonid des *Diacetylbenzoylmethans* löst sich in W. allmählich farblos. Aus der Lsg. scheidet sich Benzoesäure ab; das Filtrat liefert mit FEHLING'scher Lsg. sofortige Oxidulabscheidung; dagegen ergibt fuchsinschweflige S. keine Färbung. Mit essigsäurem Phenylhydrazin fällt ein Nd., der jedenfalls das *Bisphenylhydrazon des Triketopentans* darstellt; leuchtend zinnoberrote Krystalle vom F. 155°. Das Er-



gebnis ist so zu deuten, daß im enolisierten Diacetylbenzoylmethan vorwiegend die Form (I.) vorliegt; nebenher findet sich wahrscheinlich noch etwas (II.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1105—10. 12/4. [22/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) JOST.

Dorothy A. Hahn und Angie G. Allbee, *Gesättigte δ -Ketoester und deren Derivate*. KOHLER (Amer. Chem. Journ. 46. 474; C. 1912. I. 237) hat gezeigt, daß bei Verwendung von Piperidin als Kondensationsmittel aus Benzylidenacetophenon (Phenylstyrylketon) und Malonester ein Additionsprod. erhalten werden kann, aus dem ungesättigte δ -Ketoester gewonnen werden können. In der Erwartung, daß es möglich sein würde, mit Anisylstyrylketon krystallinische, für das Studium der bei den ungesättigten Verbb. auftretenden Isomerieverhältnisse besser geeignete Verbb. zu erhalten, haben die Verfasserinnen die Einw. dieses Ketons auf Malonester untersucht. Die Vereinigung von *Anisylstyrylketon* und *Malonester* erfolgt weniger leicht, als beim Phenylstyrylketon.

β -*Anisoyl- α -phenyläthylmalonsäurediäthylester*, $C_{23}H_{26}O_6 = CH_3OC_6H_4COCH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. Eine Lsg. grammolekularer Mengen Keton u. Ester in 200 ccm absol. A. kocht man nach Zusatz von 10 g Piperidin 6 Wochen lang. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Derbe Nadeln oder Platten (aus A.), F. 78°, ll. in Ä. u. h. A. Analog wird bei 3 Wochen andauerndem Kochen in 150 ccm Methylalkohol in einer Ausbeute von 45—50% β -*Anisoyl- α -phenyläthylmalonsäuredimethylester*, $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3OC_6H_4COCH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2CH_3)_2$, erhalten. Feine Nadelchen oder Platten (aus Methylalkohol), F. 104°, ll. in Ä. u. h. Methylalkohol. Behandelt man den Äthylester in alkoh. Lsg. mit überschüssiger, konz., wss. KOH, so scheidet sich sofort das Dikaliumsalz, $K_2 \cdot C_{16}H_{16}O_6 \cdot H_2O$ (Nadelchen oder Platten, aus A.), aus. Aus einer konz., wss. Lsg. dieses Salzes fallen SS. zunächst das entsprechende Monokaliumsalz, das bei Berührung mit überschüssiger S. langsam in *Anisoylphenyläthylmalonsäure*, $C_{19}H_{18}O_6$, übergeht. Die Säure bildet feine Nadelchen, die Krystallwasser enthalten, das unterhalb 130° abgegeben wird. Bei ca. 165° zers. sie sich unter Gasentw. Auch beim Umkrystallisieren aus W. tritt

langsam Zers. unter Gasentw. ein. Erhitzt man die Säure auf 165–170°, bis die CO₂-Entw. aufhört, u. gießt die hellgelbe Fl. noch h. in Chlf., so erhält man beim Fällen der Chlf.-Lsg. mit Lg. γ -Anisoyl- β -phenylbuttersäure, C₁₈H₁₈O₄ = CH₃OC₆H₄COCH₂CH(C₆H₅)CH₂CO₂H. Platten oder Prismen (aus Essigester), F. 152°, l. in h. Essigester und Chlf., wl. in Ä., unl. in Lg. γ -Anisoyl- β -phenylbuttersäuremethyl-ester, C₁₉H₂₀O₄, kann aus der Säure durch Verestern mit methylalkoh. HCl erhalten werden. Leichter gelangt man aber zu diesem Ester, wenn man von dem Dikaliumsalz der Anisoylphenyläthylmalonsäure ausgeht. Durch Einw. von HCl auf die wss. Lsg. führt man das Dikaliumsalz in das Monokaliumsalz über, filtriert dieses schnell ab, wäscht mit wenig W., trocknet und erhitzt auf ca. 170°. Den nach der Abspaltung von CO₂ noch h. Rückstand gießt man in Methylalkohol u. sättigt mit HCl. Lange Platten oder Prismen (aus A.), F. 86°. Bei Einw. von konz., alkoh. KOH auf den Ester geht er in das K-Salz der Säure, K·C₁₈H₁₇O₄·H₂O, über. Kleine Nadeln oder Platten (aus A. + Ä.), ll. in A., wl. in Ä. Die wss. Lsg. entfärbt KMnO₄. Versetzt man eine Lsg. von Anisoylphenylbuttersäure in Chlf. mit der äquimolekularen Menge Brom, so entstehen zwei isomere γ -Brom- γ -anisoyl- β -phenylbuttersäuren, C₁₈H₁₇O₄Br = CH₃OC₆H₄COCHBrCH(C₆H₅)CH₂CO₂H. Die Hauptmenge bildet die höher schm. Modifikation, die man zum Teil durch Konzentration der Lsg. u. zum Teil bei Zusatz von Lsg. zur konz. Lsg. erhält. Dünne Platten (aus Essigester), F. 144° unter Gasentw. Ll. in Essigester, Chlf., mäßig l. in Ä., swl. in CCl₄ und Lg. Aus den Mutterlaugen u. Waschwässern erhält man die niedriger schm. und in allen Lösungsmitteln bedeutend leichter l. Modifikation, F. 119° ohne Zers. (aus Essigester). Einige Grade oberhalb des F. beginnt Gasentw. — In entsprechender Weise wie die Säure gibt der Methylester zwei isomere γ -Brom- γ -anisoyl- β -phenylbuttersäuremethylester, C₁₉H₁₉O₄Br. Höher schm. Modifikation: harte Platten (aus Methylalkohol), F. scharf 122°. Niedrig schm. Modifikation: weiche Platten oder Nadeln (aus Methylalkohol), F. 84°. Beide Ester geben beim Verseifen mit KOH dieselben Prodd.

Behandelt man die gepulverten γ -Brom- γ -anisoyl- β -phenylbuttersäuren mit k., verd. Sodalsg., so zeigen sie das gleiche Verhalten. Sie gehen zunächst in Lsg. und nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lsg. γ -Anisoyl- β -phenyl- γ -butyrolacton, C₁₈H₁₆O₄ = $\frac{\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}}$, aus. Große, sechsseitige Prismen (aus A. oder Essigester), F. 109°, ll. in A., Chlf., Essigester, mäßig l. in Ä. Entsteht auch beim Verseifen des Methylesters, doch wird dann noch eine große Menge von Nebenprodd., u. a. auch Anisoylphenylbuttersäure, gebildet.

Bei Einw. von Brom in Chlf. auf β -Anisoyl- α -phenyläthylmalonester entsteht β -Brom- β -anisoyl- α -phenyläthylmalonsäurediäthylester, C₂₃H₂₆O₆Br = CH₃OC₆H₄COCHBrCH(C₆H₅)CH(CO₂C₂H₅)₂, wahrscheinlich auch in zwei stereoisomeren Modifikationen. Doch konnte nur eine Modifikation krystallinisch erhalten werden. Große, sechsseitige Prismen, F. 97°, ll. in Ä. und A. Spaltet bei Einw. von KOH oder NaOC₂H₅ leicht HBr und geht in eine oder mehrere ungesättigte δ Ketoester über, über die später berichtet werden soll. (Amer. Chem. Journ. 49. 171–79. März. Mt. Holyoke Coll. Lab.)

ALEXANDER.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das ätherische Öl von Crithmum maritimum Linn. von Sardinien*. Vff. haben das in der Überschrift genannte Öl eingehend untersucht und weisen auf die Verschiedenheit mit dem von BORDE (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 132; C. 1909. I. 1566) und DELÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1061; C. 1910. II. 83) beschriebenen, das aus der Charente stammte, hin. Das äth. Öl der ganzen Pflanze (von Carloforte) gelbrötlich, etwas leichter als W., riecht petersilienartig, reagiert schwach sauer. Wird durch

Wasserdampfdest. in 2 Fraktionen zerlegt, die weniger flüchtige ist rötlich, trübe und schwerer als W., die leichter flüchtige ist farblos. D_{27}^{27} 0,8871, $[\alpha]_D = +6,05^\circ$, $n_D = 1,4813$. Letztere wurde in verschiedene Fraktionen (A bis G) zerlegt vom F. 175—187°, $n_D = 1,4724$ bis 1,4877 und $[\alpha]_D = +11,99$ bis 0,00°. Das unzerlegte Öl, VZ. 5,19, AZ. 9,40, enthielt geringe Mengen Ester und freie Alkohole, sowie Spuren von Phenolen; Carbonylverb. wurden nicht gefunden. Mit H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid entstand eine weinrote Färbung. Die ganze Pflanze von Cagliari lieferte bei der Dampfdest. 0,16% Öl. D_{29}^{29} 0,9816, $[\alpha]_D = +3,18^\circ$, $n_D = 1,4978$, Acidität fast = 0, VZ. 6,50, AZ. 11,24. Gelblichrötlich, riecht petersilienartig, enthält eine erhebliche Quantität O-haltiger Verb. Bei langsamer Wasserdampfdest. erhält man einen nicht flüchtigen Teil, D. 1,1463, $[\alpha]_D = +0,79^\circ$, $n_D = 1,5249$, VZ. 7,51, AZ. 12,11, und einen flüchtigen, D. 0,8611, $n_D = 1,4761$, $[\alpha]_D = +5,83^\circ$, VZ. 6,5, AZ. 11,24, welcher weiter bei 25 mm Druck in 4 Fraktionen zerlegt wurde, deren erste annähernde Analysenzahlen für ein Terpen $C_{10}H_{16}$ ergab. In analoger Weise wurde das äth. Öl der Blätter, Stengel, Blüten und Samen untersucht. Die Ausbeute an Öl war stets gering, am größten in den Samen, am kleinsten in den Stengeln. Auch das Verhältnis des flüchtigen (terpenartigen) Teiles zu dem nicht flüchtigen war verschieden, in den Blüten wie 3 : 1, dagegen in den Stengeln wie 4 : 5. Der nicht flüchtige Teil enthält die O-haltigen Verb., während der flüchtige nach Drehungsvermögen, Refraktion und Kp. augenscheinlich aus zwei Terpenen besteht, dagegen ist die Anwesenheit von d-Pinen, wie sie DELÉPINE in seinem äth. Öl fand, ausgeschlossen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 231—37. 16/2. Cagliari. Allg. Chem. Inst. d. K. Univ.) CZENSNY.

L. Francesconi und E. Sernagiotti, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von Crithmum maritimum, ein neues natürliches Terpen*. II. Mitteilung. Aus dem weniger flüchtigen Teile (vgl. vorsteh. Ref.) schied sich beim Abkühlen oder Verdünnen mit A. ein Paraffin ab, weiße Blättchen aus A., F. 63°. Der Rest vom Kp.₃₀ 194—197° war Dillapiol, $C_{13}H_{14}O_4$, wie durch B. des bei 115° schm. Tetrabromids nach CIAMICIAN, SILBER nachgewiesen wurde (vgl. DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 215; C. 1909. II. 1334). Der flüchtige Teil mußte seinen optischen Konstanten nach ausschließlich monocyclische Terpene mit zwei Doppelbindungen enthalten, bicyclische Terpene waren ausgeschlossen. Zu den folgenden Unters. diente hauptsächlich das Öl aus den Blättern, welche an diesen Bestandteilen am reichsten waren. Die flüchtigsten Fraktionen wurden mit Nitrosylchlorid nach WALLACH, bezw. nach der Methode der Vff. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 190; C. 1911. II. 1805) behandelt. In Eg.-Lsg. wurde nur ein gelbes, nach Dihydrocuminaldehyd riechendes Öl erhalten, während in alkoh. Lsg. das Nitrosochlorid des β -Phellandrens entstand, wie durch seine Überführung in $\Delta^{1,5}$ -Dihydrocuminaldehyd und dessen Semicarbazon vom F. 198—199° bewiesen wurde (vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 325. 388; C. 1912. I. 335). Das β -Phellandren findet sich nur in den ersten Fraktionen. In den späteren ($[\alpha]_D = 0^\circ$) tritt dafür ein anderes Terpen auf, das in den Fraktionen Kp.₃₀ 113 bis 115° den Hauptbestandteil ausmacht. Das Nitrosochlorid, nach WALLACH erhalten, läßt sich durch Chlf., bezw. Ä. + Methylalkohol in zwei Isomere trennen: α -Nitrosochlorid (leichter l. in Chlf.), Krystallblättchen, aus Ä. durch Methylalkohol gefällt, schm. anfänglich bei 93—94° nach dem Umkrystallisieren aus Chlf., F. 101—102°. β -Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}ONCl$ (weniger l. in Chlf.), transparente quadratische Blättchen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 103—104°. Beide Isomeren sind opt.-inakt. Das entsprechende Terpen ist jedoch nicht identisch mit Dipenten. Denn statt des festen Tetrabromids des Dipentens (F. 124—125°) wurde aus dem neuen Terpen nur ein gelbes Öl erhalten. Aus dem Nitrosochlorid (dem Gemisch

der beiden Isomeren wie aus der β -Verb.) wurde mit Piperidin in $\text{CH}_3\text{-OH}$ das *Nitrolpiperid* erhalten, glänzende Krystalle aus PAe., F. 138°. Das *Einwirkungsprod.* auf *Benzylamin* schm. bei 103—104° (Dipentenderivat F. 110°). Bei der Zers. des Nitroschlorids des neuen Terpens mit alkoh. KOH und nachfolgender Wasserdampfdest. entstand eine Cl-freie, N-haltige, mkr. Substanz, F. 131°, l. in Ä. und A. und konz. SS., unl. in Alkalien (Dipentenderivat F. 93°); bei Zers. unter etwas veränderten Bedingungen entstand eine gelbe, krystallinische, sehr stabile, N-haltige Substanz vom F. 53—54°, unl. in Alkali. Aus den Fraktionen Kp. 178—179° wurde ferner ein *Nitrosit*, Krystalle, F. 89—90°, und ein krystallinisches *Nitrosat*, F. 104—105°, erhalten. Beim Behandeln mit HCl-Gas in Eg. entstand *Terpinendichlorhydrat*, F. 52°. Das neue Terpen haben Vf. *Critmen* genannt. Außerdem wurde noch *p-Cymol* isoliert. Die Verschiedenheit der Bestandteile des Öles französischer Herkunft mit dem der Vf. ergibt sich aus nachfolgender Tabelle:

Äth. Öl aus Frankreich:

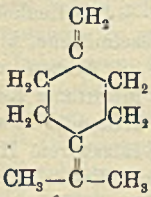
d-Pinen	Dipenten	p-Cymol	Dillapiol	Thymolmethyläther	—
---------	----------	---------	-----------	-------------------	---

Äth. Öl aus Sardinien:

d-Phellandren	Critmen	p-Cymol	Dillapiol	—	Paraffin
---------------	---------	---------	-----------	---	----------

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 312—17. 2/3. Cagliari. Allg. Chem. Inst. d. K. Univ.) CZENSNY.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das Critmen. Seine Konstitutionsformel*. III. Mitteilung. (II. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Das Critmen, verschieden von den bisher bekannten Terpenen mit zwei Doppelbindungen, erweist sich durch die Bildung des (trans)-*Terpinendichlorhydrats* (F. 52°) durch HCl in Eg. als Derivat des p-Cymols. Für die Lage der Doppelbindungen kommt vor allem in Betracht, daß



es opt.-inakt. und auch keine Racemverb. ist, a. C-Atome daher ausgeschlossen sind. Auf Grund des Vergleichs des *Critmens*, Kp.₇₅₀ 178—180°, $n_D = 1,4806$, $D_{12} 0,8679$, und seiner Derivate (vgl. vorst. Ref.) mit den dann noch übrig bleibenden Terpenen kommen Vf. zu dem Schluß, daß dem Critmen die nebenstehende Formel zuzuerteilen sei, es ist also als $\Delta 1,7-4,8-p$ -*Menihadien* aufzufassen. (Nähere Einzelheiten vgl. Original.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma

[5] 22. I. 382—86. 16/3. Cagliari. Allgem. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

Georg B. Frankforter, *Die Harze und ihre chemischen Beziehungen zu den Terpenen*. Die Möglichkeiten der B. der Harze in den Pflanzen sind: 1. B. aus einfachen Aldehyden. — 2. B. aus komplexen Aldehyden und Kohlenhydraten. — 3. B. aus Terpenen. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten über Bestandteile des pflanzlichen und tierischen Organismus und erörtert die bisher gemachten Verss. zur synthetischen Darst. von Harzen, sowie die aufgestellten Theorien über Zusammenhang zwischen Harzen u. Terpenen. Vf. vertritt die Ansicht, daß bei B. von Harzen zunächst Terpene aus einfachen Verb., wie den Hemiterpenen, entstehen, die dann durch Kondensation u. Oxydation in Harze übergehen. Vf. studiert speziell den Übergang von Terpenen zu Harzen. Nach früheren Verss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1461; C. 1906. II. 1843) erhält man bei der Darst. von Hydrochloriden von Terpenen in größerem Maßstabe nach der Entfernung der Chloride ein dickes Öl, welches geringe Mengen einer harzartigen M. enthält. Mit Brom erhält man bessere, mit Jod die besten Ausbeuten an Harz. Sonnenlicht begünstigt die Rk., wirkt aber nach längerer Einw. wieder

zers. Das *Dijodid* zerfällt in Jod und eine harzige M.; bei der Vakuumdest. wird aus dieser als Destillat *Dipinen*, dickes, farbloses, beständiges Öl, erhalten. Die beiden Pinenradikale sind wahrscheinlich doppelt aneinander gekettet. Bei der Oxydation entsteht eine der Abietinsäure isomere S. Der Destillationsrückstand ist ein *Tetrapinen*; im F. und den meisten anderen Eigenschaften identisch mit gewöhnlichem Kolophonium; Vf. gibt ihm den Namen *Kolophonen*. Di- u. Tetrapinen sind beständig, lassen sich aber zu SS. mit vielen, den Harzsäuren identischen Eigenschaften oxydieren. Daß die bisher dargestellten synthetischen Prodd. mit den natürlichen Harzen nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen, erklärt Vf. dadurch, daß jedes von den verschiedenen Harzkomplexen, die das natürliche Harz ausmachen, bei der Oxydation eine verschiedene Harzsäure geben muß. (Amer. Journ. Pharm. 85. 53—62. Februar 1913. [30/8. 1912.] Minnesota. Univ.)

ELLMER.

S. Fischl, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tetramethyldiaminobenzhydrol und über das Pinakon des Michlerschen Ketons*. Während Tetramethyldiaminobenzhydrol bei längerem Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Leukokristallviolett liefert, bewirkt überschüssige konz. H_2SO_4 unter den gleichen Bedingungen zunächst die B. von MICHLERS Keton, welches sich mit unverändertem Hydrol zu einer bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff gebenden *Leukobase* der Triphenylmethanreihe von der Formel $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2] \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (CO-Gruppe wahrscheinlich in o-Stellung zum Methankohlenstoff) kondensiert. — Durch ca. 36-stdg. Erwärmen von 24 g Tetramethyldiaminobenzhydrol mit 60 g konz. H_2SO_4 erhält man neben ca. 10 g Tetramethyldiaminobenzophenon die *Leukobase*, $C_{34}H_{40}ON_4$, in einer Ausbeute von höchstens 38%, meist nur ca. 20% des Hydrols, während man eine Ausbeute von über 70% des Hydrols erreicht, wenn man von vornherein bei der Kondensation unter sonst gleichen Bedingungen Tetramethyldiaminobenzophenon zusetzt. Aus dem MICHLERSchen Keton allein entsteht beim Erwärmen mit H_2SO_4 keine Spur der Base. — Die Leukobase b. feine Nadeln (aus CH_3OH) oder farblose, kurze, schiefe, abgeschnittene, kleine Prismen (aus h. Bzl. mit Lg.), F. 212—213°, ll. in Bzl., weniger in Aceton, noch schwerer in A. und CH_3OH , in h. A. ca. 10mal weniger als MICHLERS Keton. Fast farblos l. in verd. SS., bleibt bei 10-stdg. Kochen mit konz. HCl oder 14-stdg. Erhitzen mit 3%ig. alkoh. KOH unverändert; reagiert nicht mit salzsaurem Hydroxylamin in A. oder Phenylhydrazin in salzsaurer Lsg. — Durch Erwärmen mit Chloranil in A. oder PbO_2 in verd. Essigsäure und etwas HCl erhält man den entspr. Triphenylmethanfarbstoff, dessen Zinkchloriddoppelsalz grünlichblaue, getrocknet kupferglänzende Flecken bildet und auf Wolle, Seide u. tannierter Baumwolle ein stark grünliches Blau färbt. — Tetramethyldiaminobenzhydrol kondensiert sich unter der Einw. von konz. H_2SO_4 auch mit Benzophenon zu einer nicht kristallisierbaren Leukobase (hellgrünliches Pulver), die mit Chloranil eine dunkelgrüne Farbstofflsg. gibt. — Das durch 4-stdg. Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzhydrol auf 110° entstehende *Anhydrid des Hydrols* bildet Prismen (aus Bzl., Lg.), F. 202—204°, swl. in k. A.

Das *Pinakon des Tetramethyldiaminobenzophenons*, $C_{34}H_{42}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2]_2C(OH) \cdot C(OH) \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, entsteht aus dem Keton mit Zn und H_2SO_4 oder HCl oder durch elektrolytische Reduktion nach ESCHERICH u. MOEST (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 849; C. 1902. II. 1508); weiße, stark glänzende, am Licht gelb werdende Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 193—195° nach vorheriger Gelbfärbung unter Zers.; zll. in Bzl., Toluol, CS_2 , Pyridin, praktisch unl. in A., in Essigsäure in der Kälte fast farblos, beim Erhitzen blaulöslich. Charakteristisch ist seine tief dunkelrote Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 . Durch 3-stdg. Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH erfolgt Spaltung in Tetramethyldiaminobenzophenon und -hydrol; Natrium-

amalgam reduziert in sd. alkoh. Lsg. zu Hydrol. — Durch 5-stdg. Erhitzen des Pinakons mit konz. H_2SO_4 auf 115—120° entsteht eine Verb. $C_{34}H_{40}ON_4$, sehr wahrscheinlich das *Pinakolin des Tetramethyldiaminobenzophenons*; farblose Prismen (aus Aceton) oder Nadeln mit 1 Mol. C_6H_6 (aus Bzl.-Lg.), F. 232—233° (unkorr.) nach vorherigem Sintern; farblos l. in konz. H_2SO_4 . Die essigsäure Lsg. bleibt mit PbO_2 nach Auftreten einer schwach braungrünen Verfärbung hellbräunlich und durchsichtig. (Monatshefte f. Chemie 34. 337—50. 22/2. 1913. [24/10. 1912.*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe.)
HÖHN.

Fritz Straus, *Über Δ^1 -Dihydronaphthalin*. Der von WILLSTÄTTER u. KING (S. 1190) als Δ^2 -Dihydronaphthalin beschriebene KW-stoff stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Δ^1 -Dihydronaphthalin von STRAUS u. LEMMEL (S. 1027) überein, so daß an der Identität der beiden Verbb. kein Zweifel sein kann. Ein Widerspruch zwischen den Angaben von STRAUS und LEMMEL einerseits und von WILLSTÄTTER und KING andererseits besteht nur darin, daß nach den letzteren Autoren der KW-stoff auch direkt durch Bromabspaltung aus dem Dibromid des nach dem BAMBERGERSCHEN Verf. dargestellten Dihydronaphthalins entstehen soll. Wie STRAUS und LEMMEL gezeigt haben, entsprechen dem Δ^1 -Dihydronaphthalin u. dem Δ^2 -Dihydronaphthalin zwei ähnlich schmelzende, aber sonst durchaus verschiedene Dibromide. Von diesen regeneriert das Dibromid des Δ^2 -Dihydronaphthalins nach dem Entbromungsverf. von WILLSTÄTTER und KING quantitativ das Δ^2 -Dihydronaphthalin, und das Dibromid des Δ^1 -Isomeren fast quantitativ das Δ^1 -Dihydronaphthalin. Die abweichenden Angaben von WILLSTÄTTER und KING sind vermutlich dadurch zu erklären, daß sie zufällig bei der Reduktion des Naphthalins direkt zu dem Δ^1 -Isomeren gelangten, und daß sie dieses, ohne Kenntnis der Möglichkeit einer Umlagerung, für das Δ^2 -Isomere angesprochen haben, worin sie der fast identische F. des Dibromids bestärken mußte. Auch LEMMEL und STRAUS haben gelegentlich direkt Δ^1 -Dihydronaphthalin erhalten, als sie den unverbrauchten A. aus der alkal. Fl. nach der Reduktion unmittelbar abdestillierten. Die Umlagerung des Δ^2 -Isomeren in das Δ^1 -Isomere erfolgt unter sehr viel gelinderen Bedingungen, als STRAUS und LEMMEL angeben; Temp. u. Konzentration des Äthylats spielen dabei eine Rolle.

Δ^2 -Dihydronaphthalin wird aus seinem Dibromid durch Zinkfeile in absol. A. bei 30° erhalten. Der KW-stoff gibt mit Br in Chlf. das bei 71—71,5° schm. Dibromid zurück. — Δ^1 -Dihydronaphthalin entsteht bei der Einw. von Zinkfeile auf das entsprechende Dibromid in absol. A. bei 30°. F. —9°; regeneriert mit Br in Chlf. das bei 68—69° schm. Dibromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1051—55. 12/4. [10/3.] Straßburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

H. Schilling, *Zur Darstellung gechlorter Anthrachinone und Anthracene*. Vf. hat auf Veranlassung von C. LIEBERMANN versucht, die bekannten Chloranthrachinone ohne, bezw. mit Zusatz von Mercurosulfat zu sulfurieren u. die gechlorten Sulfosäuren neuer Chlorierung zu unterwerfen. Bei der Sulfurierung ohne Katalysator erhielt man stets die entsprechenden gechlorten Monosulfosäuren. Mit Hg-Sulfatzusatz entstanden bei den α -chlorierten Mono- u. Dihalogenanthrachinonen stets die entsprechenden gechlorten Disulfosäuren, während beim β -Chloranthrachinon wieder eine Monosulfosäure erhalten wurde. Das 1,5-Dichloranthrachinon gab außer der Disulfosäure auch eine Monosulfosäure. Diese beiden SS. lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer K-Salze in k. W. trennen. — Für die Sulfurierung der Chloranthrachinone wurden meist 5 Tle. von diesen mit 6 Tln. konz. H_2SO_4 von 20% Anhydridgehalt (+0,5 Tle. Mercurosulfat) etwa 4 Stdn. im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Zur Unters. der Sulfosäuren wurden die entsprechen-

den K-Salze durch Zusatz von KCl-Lsg. dargestellt. — Bisweilen schieden sich aus der stark schwefelsauren Lsg. die freien Sulfosäuren aus, besonders wenn mehr H_2SO_4 verwendet wurde:

Ausgangssubstanz	Sulfurierungsprodd.	Gechlorte Anthrachinone	F.	Gechlorte Anthracene	F.
α -Monochloranthrachinon	—	α -Monochlor- $C_{14}H_7O_2Cl$	162–163°	α -Monochlor- $C_{14}H_9Cl$	81–82°
		β -Monochlor- $C_{14}H_7O_2Cl$	204°	β -Monochlor- $C_{14}H_9Cl$	215°
		1,5-Dichlor- $C_{14}H_6O_2Cl_2$	244°	1,5-Dichlor- $C_{14}H_8Cl_2$	185°
		1,8-Dichlor- $C_{14}H_6O_2Cl_2$	199°	1,8-Dichlor- $C_{14}H_8Cl_2$	156°
		α,β -Dichlor- $C_{14}H_6O_2Cl_2$	166–168°	α,β -Dichlor- $C_{14}H_8Cl_2$	130–135°
		α,α -Trichlor- $C_{14}H_5O_2Cl_3$	165–168°	α,α,α -Trichlor- $C_{14}H_7Cl_3$	133–135°
		β,β -Dichlor- $C_{14}H_6O_2Cl_2$	284–285°	β,β -Dichlor- $C_{14}H_8Cl_2$	216°
		α,β -Dichlor- $C_{14}H_6O_2Cl_2$	278–280°	α,β -Dichlor- $C_{14}H_8Cl_2$	155–160°
		1,5-Dichlor- β - sulfosäure	230–235°	1,5- β -Trichlor- $C_{14}H_7Cl_3$	170–175°
		1,5-Dichlor- α,α - disulfosäure	339°	1,5,4,8-Tetrachlor- $C_{14}H_6Cl_4$	275°
		1,5-Dichlor- α - sulfosäure	256°	1,5- α -Trichlor- $C_{14}H_7Cl_3$	270–275°
		1,8-Dichlor- β - sulfosäure	295–300°	1,8- β -Trichlor- $C_{14}H_7Cl_3$	185–190°
1,8-Dichlor- α,α - disulfosäure	330–340°	1,8,4,5-Tetrachlor- $C_{14}H_6Cl_4$	285–286°		

+ bedeutet Sulfurierung mit, — ohne $HgSO_4$.

Sämtliche K-Salze sind in k. W. zwl.; sie sind farblos bis schwach gelblich; die Ausbeuten betragen in Ggw. von Mercurosulfat 60–75%, sonst 35–60%. — Zur Chlorierung der Ohloranthrachinonsulfosäuren wurde Cl entweder in die angesäuerte wss. Lsg. der K-Salze oder direkt in die mit W. verd. Sulfurierungsprodd. bei 100° eingeleitet; die gelben Ndd. wurden aus Toluol oder Eg. umkrystallisiert. Oft zeigten die erhaltenen Prodd. keine scharfen FF. Es war stets für jede verdrängte Sulfurylgruppe ein neues Chloratom eingetreten, offenbar an der gleichen Stelle. — Mit Hilfe von Zinkstaub und NH_3 reduzierte man die gechlorten Anthrachinone zu den entsprechenden gechlorten Anthracenen. Die Monochloranthracene (α und β) sind farblose, stark fluorescierende Blättchen, manchmal Nadeln; die höher gechlorten Anthracene krystallisieren sämtlich in bald heller, bald dunkler gelb gefärbten Nadeln. Alle Chloranthracene sind ll. in A. und Eg. und lassen sich leicht sublimieren. Die auf zwei verschiedene Weisen erhaltenen 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinone- u. -anthracene dürften trotz der kleinen F.-Differenz identisch sein. — Die Untersuchungsdaten sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich; bezüglich der Analysen vgl. des Vfs. Diss., Berlin 1912. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1066–69. 12/4. [7/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Em. Bourquelot und Em. Verdon, *Die Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen: Emulsin und β -Methylglucosid*. Vff. haben die kürzlich von BOURQUELOT, BRIDEL

und COIRRE (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1375; 155. 319; 156. 643; C. 1912. II. 606. 1283; 1913. I. 1446) ausgeführten Unterss. über die Synthese und Hydrolyse des β -Äthylglucosids mit Hilfe von Emulsin auf das β -Methylglucosid ausgedehnt u. die früher erhaltenen Resultate verallgemeinern können. Es zeigte sich, daß nicht nur die Menge an β -Methylglucosid mit steigender Konzentration des Methylalkohols zunimmt, sondern daß auch eine Zunahme der Emulsinmenge ohne Einfluß auf die Reaktionsgrenze ist, zu der man mit einem Methylalkohol von bestimmter Stärke gelangt. Es schwankt lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, die um so größer ist, je mehr Emulsin vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 957—59. [25/3.*].)

DÜSTERBEHN.

O. Piloty, *Bemerkungen zu der Mitteilung der Herren Hans Fischer und Heinrich Röse im 3. Heft dieser Berichte*. Um einer Verwirrung in der Literatur vorzubeugen, macht der Vf. darauf aufmerksam, daß die *Bilirubinsäure* von FISCHER und RÖSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1579; C. 1912. II. 271) mit der *Bilinsäure* von PILOTY und THANNHAUSER (LIEBIGS Ann. 390. 191; C. 1912. II. 716), u. die „*isomere Phonopyrrolcarbonsäure*“ von FISCHER und BARTHOLOMAEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1979; C. 1912. II. 719) mit der *Isophonopyrrolcarbonsäure* des Vfs. identisch sind. FISCHER und RÖSE (S. 1199) haben aus Bilirubin eine gelbgefärbte S. gewonnen, die sie für identisch mit der Dehydrobilinsäure von PILOTY und THANNHAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2393; C. 1912. II. 1368) halten u. als *Xanthopyrrolcarbonsäure* oder *Xanthobilirubinsäure* bezeichnen. Als Xanthopyrrolcarbonsäure ist von dem Vf. (LIEBIGS Ann. 388. 315; C. 1912. I. 1776) bereits eine andere S. beschrieben worden, und daher dieser Name für die Verb. von FISCHER und RÖSE auszuschließen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1000—1001. 12/4. [27/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

SCHMIDT.

O. Piloty und E. Dormann, *Über die sauren Spaltungsstücke des Hämins*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. haben die sauren Bestandteile der Häminbruchstücke, die bei der Reduktion mit HJ + Eg. entstehen, nach einem Verf. getrennt, das dem von PILOTY und STOCK (LIEBIGS Ann. 392. 215; C. 1912. II. 1654) für Basen angewandten ähnelt und an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden soll; es werden jetzt die Ergebnisse nur insoweit mitgeteilt, als sie zur Beseitigung früher ausgesprochener Bedenken (vgl. PILOTY, DORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2592; C. 1912. II. 1460) dienen. Aus dem Säuregemisch wurden isoliert: die schon beschriebene *Phonopyrrolcarbonsäure*, die *Xanthopyrrolcarbonsäure*, die *Isophonopyrrolcarbonsäure* und eine *sirupöse S.*, deren Einheitlichkeit zweifelhaft ist. Die von den Vff. früher geäußerten Zweifel an der Existenz der Xanthopyrrolcarbonsäure haben sich als unbegründet erwiesen. Die selbständige Existenz dieser S. wird bestätigt, das seinerzeit aus ihr gewonnene Oxim ist ihr eigentümlich. Die Beobachtung, daß Methyl- und Äthylalkohol in eigentümlicher, Kohlenstoff anreichernder Weise auf die Pikrate einiger obiger SS. einwirkt, wird dadurch erklärt, daß diese unter dem Einfluß freier Pikrinsäure verestert werden. Physiologisch wichtig ist der Nachweis der Xanthopyrrolcarbonsäure neben der Isophonopyrrolcarbonsäure, da er zeigt, daß die einfache Carbonsäure aus Bilirubin schon im Blutfarbstoff vorgebildet ist, aus dem sich das Bilirubin bildet.

Xanthopyrrolcarbonsäure, $C_{10}H_{15}O_2N$. Man fällt aus den Mutterlaugen der durch HJ + Eg. erhaltenen Phonopyrrolcarbonsäure mittels Pikrinsäure in Ä. + PAe. die SS., regeneriert aus dem Pikratgemisch die SS. und erhält aus diesen durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure und fraktionierte Krystallisation aus Essigester unter Vermeidung von A. ein bei 146—147,5° schm. Pikrat. Aus der absol. äth. Lsg. der aus diesem Pikrat regenerierten SS. krystallisiert zunächst die

Isophonopyrrolcarbonsäure, und aus ihren Mutterlaugen die Xanthopyrrolcarbonsäure. Krystalle aus W., F. 108°. — *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_9N_4$. F. 143°. — *Oxim*. F. 208°. — *Isophonopyrrolcarbonsäure*, $C_9H_{13}O_2N$. Krystalle aus Ä., F. 122°. — *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_9N_4$. Krystalle aus Essigester, F. 146°. — *Oxim*, $C_8H_{10}O_4N_2$. F. 210°. — *Phonopyrrolcarbonsäure. Methyl ester*, $C_{10}H_{15}O_2N$ (vgl. PILOTY, LIEBIGS Ann. 366. 256; C. 1909. II. 216; H. FISCHER, RÖSE, S. 169). Das Pikrat entsteht beim Kochen von Phonopyrrolcarbonsäurepikrat mit Pikrinsäure und Methylalkohol. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 59°. — *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_9N_4$ (vgl. PILOTY, DORMANN, l. c.). Braune, prismatische Nadeln, bisweilen gelbe Kryställchen, die plötzlich durch die ganze M. in braune Nadeln übergehen; F. 122°. — *Äthylester*. Sechseckige Tafeln, F. 134°; sll. in Ä. und Essigester, zl. in PAe., swl. in W. — *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_9N_4$. Hellgelbe, prismatische Nadeln, F. 93°; leichter l. in A. u. Essigester als das Salz des Methyl esters. — Die aus den äth. Mutterlaugen der Pikrate der Phono-, Isophono- und Xanthopyrrolcarbonsäure regenerierte sirupöse S. scheint noch Isophono- und Xanthopyrrolcarbonsäure oder eine von beiden SS. zu enthalten.

Nachträglich haben die Vf. außer den Pikraten der oben genannten drei kristallisierten SS. noch eine geringe Menge eines Pikrats einer vierten kristallisierten Säure $C_{10}H_{15}O_2N$ isoliert, die *Phonopyrrolcarbonsäure d* genannt wird und vielleicht mit der von H. FISCHER und BARTHOLOMÄUS (S. 1115) beschriebenen 2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure identisch ist. Spindelförmige Nadeln aus PAe.; Krystalle aus W., sintert bei 80°; schm. ziemlich scharf bei 94°. — *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_9N_4$. Gelbe, linsenförmige Krystalle aus Essigester, F. 132°; ll. in A. und Essigester, zl. in Ä. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 46. 1002—8. 12/4. [4/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

O. Piloty und J. Stock, *Über das Hämopyrrol*. (Vorläufige Mitteilung. (Vgl. u. a. PILOTY, STOCK, LIEBIGS Ann. 392. 215; C. 1912. II. 1654.) Neben den sogenannten basischen Hauptprodd. der Aufspaltung des Hämins mittels HJ, dem Hämopyrrol a bis e, entsteht noch eine Anzahl weniger leicht faßbarer basischer Bruchstücke. Eine Methode zur Trennung der einzelnen Bestandteile soll später mitgeteilt werden. — Das Rohhämopyrrol läßt sich in zwei Teile zerlegen, von denen der eine (*Hämopyrrol I*) ein Basengemisch darstellt, das mit Pikrinsäure in äth. Lsg. leicht kristallisierende Salze bildet, der andere (*Hämopyrrol II*) aus einem Basengemisch besteht, das mit Pikrinsäure teils gar keine, teils in Ä. ll. Pikrate liefert, wobei das Hämopyrrol d (Phyllopyrrol) zu den schwerer l. gerechnet wird. Das Rohhämopyrrol II besteht zu mehr als der Hälfte aus Pyrrolen mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen, die anderen Anteile scheinen Pyrrole mit 8 Kohlenstoffatomen zu enthalten. Wegen der wenig ausgeprägten Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Hämopyrrols II konnte bis jetzt noch keine völlige Trennung durchgeführt werden.

Rohhämopyrrol in Ä. wird mit feucht-äth. Pikrinsäurelsg. behandelt. Die nach Entfernung der kristallisierenden Pikrate verbleibende Mutterlauge gibt mit PAe. eine sirupöse Fällung, die sämtliche noch an Pikrinsäure gebundenen Basen enthält. Aus der Petrolätherlsg. läßt sich das von den Vf. (l. c.) beschriebene Hämopyrrol a isolieren. Aus dem sirupösen Pikratgemisch werden die Basen regeneriert und fraktioniert. Aus der Fraktion I. (Kp.₁₀ 59—73), die die Hämopyrrole a bis d nicht enthalten kann, wird das dem Hämopyrrol e sehr ähnliche *Hämopyrrol f*, $C_7H_{11}N$, isoliert, das ein sll., orangefarbiges Pikrat vom F. ca. 108° liefert. Fraktion II. (Kp.₁₀ 72—79,5°) u. Fraktion III. (Kp.₁₀ 80—90°) sind noch nicht näher untersucht. Fraktion IV. enthält die basischen Bestandteile des Hämins, welche bei 11 mm von 96° aufwärts destillieren. Ein großer Teil dieses Gemisches destil-

liert bei niedrigem Druck als dickflüssige, zähe Fl. um 160° über und zeigt sehr große Übereinstimmung mit dem von PILOTY und THANNHAUSER beschriebenen *Bisdimethylpyrrol*, das bei 15 mm bei ca. 163—167° als sehr dickflüssiges, in einer Kältemischung erstarrendes Öl übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1008—13. 12/4. [8/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

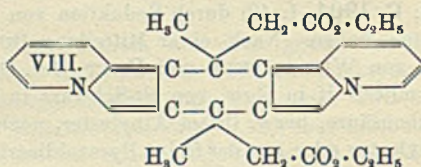
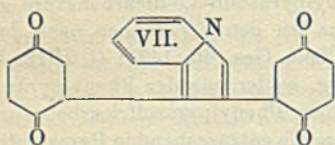
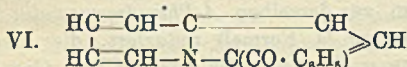
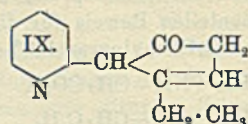
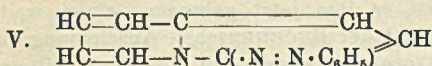
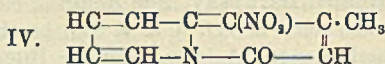
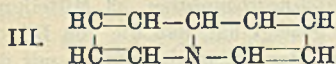
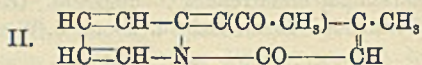
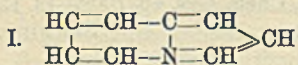
August Darapsky, *Zur Konstitution der Pyrazolincarbonsäuren*. (3. Mitteilung.) Nachdem der Vf. (vgl. u. a. S. 935) bereits früher gezeigt hat, daß die von BÜLOW vorgeschlagenen „Azinformeln“ der BUCHNERSchen Pyrazolincarbonsäuren mit den Tatsachen im Widerspruch stehen, ist es ihm jetzt gelungen, einen weiteren experimentellen Beweis für die Richtigkeit der BUCHNERSchen Anschauung zu erbringen. 4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäure wird nämlich in alkal. Lsg. mittels Na-

Amalgam zu derselben 4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäure (s. Formel) reduziert, die bereits BUCHNER u. PERKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36.

3779; C. 1904. I. 40) durch Reduktion von 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäure gewonnen haben. Nach einer Mitteilung BUCHNERS an den Vf. können nach dem Verf. von WILLSTÄTTER und HATT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1471; C. 1912. II. 249) mittels H in Ggw. von Pt-Schwarz in Eg.-Lsg. weder aus der Phenylpyrazolidicarbonsäure, bezw. ihrem Äthylester, noch aus dem Phenylpyrazoltricarbonsäuremethylester oder aus der freien Pyrazoldicarbonsäure die entsprechenden Pyrazolidinderivate gewonnen werden. — 4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäure. Aus 4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäure oder 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäure in W. mittels 2,3%ig. Na-Amalgams bei 80—90°. Nadeln aus W.; zers. sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 220°, bei raschem Erhitzen gegen 226°; ist an der Luft beständig, wird entgegen der Angabe von BUCHNER und PERKEL in Sodalsg. von KMnO_4 augenblicklich u. in HBr-Lsg. durch Bromwasser sofort unter B. eines gelblichen, flockigen Nd. angegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 863—67. 12/4. [22/2.] Cöln. Chem. Inst. d. städt. Handels-Hochschule.) SCHMIDT.

M. Scholtz und W. Fraude, *Über die Natur des Picolids und Pyrindols und über die Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf α -Picolin*. (Vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 734. 1718; C. 1912. I. 1571; II. 608.) Für das *Pyrrocolin* (I.) wird der bereits früher von ANGEL (Gazz. chim. ital. 20. 761) vorgeschlagene Name *Pyrindol* angenommen. Die Vf. haben versucht, durch eine Reihe weiterer Rkk. die Formel des Pyrindols zu erhärten und die des *Picolids* aufzuklären. Über die Konstitution des *Picolids* läßt sich bisher nur aussagen, daß es noch den Kohlenstoff-Stickstoffring des *Picolins* enthält, daß es ein reaktionsfähiges Carbonyl u. ein Acetyl am Stickstoff aufweist. Den früher beschriebenen Aldehydkondensationsprodd. des *Picolids* werden die mit den 3 Nitrobenzaldehyden, p-Dimethylaminobenzaldehyd u. Anisaldehyd hinzugefügt. Es kondensieren sich 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. *Picolid*, nur beim p-Nitrobenzaldehyd entsteht neben der Dialdehydverb. auch das Monoderivat. Da das *Picolid* am Stickstoff acetyliert ist, also ein Carbonyl in unmittelbarer Nachbarschaft des Stickstoffs steht, enthält es nur eine wahre Ketongruppe. Dies wird dadurch bestätigt, daß es nur mit einem Mol. Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid reagiert und mit Methyl-, bezw. Phenylmagnesiumhalogeniden die tertiären Alkohole $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$, bezw. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ gibt. Berücksichtigt man noch seinen Übergang in *Pyrindol*, so ist die Formel II. die einzige, die seiner B. u. seinen Umsetzungen Rechnung trägt. Näheres siehe im Original. Der *Picolid*formel liegt ein neues heterocyclisches System von der Formel III. zugrunde, das als *Chinolizin* bezeichnet wird. Das *Picolid* ist dann *Acetylmethoxychinolizin* zu nennen. Der früher be-

schriebenen Mononitroverb. $C_{10}H_9O_3N_2$ aus Picolid kommt die Formel IV. zu; sie ist als *Nitromethyloxychinolizin* zu bezeichnen. Über die Konstitution der Dinitroverb. $C_8H_8O_4N_2$ läßt sich nichts aussagen.



Das Pyrindol besitzt drei Pyrrolwasserstoffatome, und zwar eins in α - u. zwei in β -Stellung. Bei der Übertragung der für die Pyrrol- und Indolverb. ausgearbeiteten Methoden zur Einführung von Substituenten auf das Pyrindol konnte die Stellung der eingetretenen Substituenten nur aus der Konstitution der unter gleichen Bedingungen entstehenden Pyrrol- und Indolderivaten abgeleitet werden. Die Stellung der Substituenten in den nachfolgend beschriebenen Verb. ist daher nicht streng bewiesen. Pyrindol reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter B. von *Pyrindolazobenzol*, das, ebenso wie die entsprechende Toluol- und α -Naphthalinazoverb., die von FISCHER und BARTHOLOMÄUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1919; C. 1912. II. 718) für Pyrrol- α -azofarbstoffe beschriebenen Farberkk. zeigt u. daher wohl die Formel (V.) hat. Das früher beschriebene *Acetylpyrindol* u. das *Benzoylpyrindol* (VI.) sind in Übereinstimmung mit CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1963) als α -Verb. aufzufassen. Die *Pyrindolcarbonsäure* wird beim Erhitzen des Pyrindols mit Ammoniumcarbonat oder NaHCO_3 nicht erhalten. Dagegen gibt Phosgen ein wenig beständiges Chlorid, $\text{NC}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$, das sich leicht in die Carbonsäure überführen läßt. Ob die α - oder β -Carbonsäure vorliegt, ist unentschieden. Chinon liefert mit dem Pyrindol das *Dichinonylpyrindol* (VII.) (vgl. MÖHLAU, REDLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3605; C. 1912. I. 351). Bei der Kondensation mit Ketonen treten 2 Mol. Keton mit 1 Mol. Pyrindol in Rkk. Dagegen erfolgt die Umsetzung mit Acetessigester zwischen je 2 Mol. Ester und Pyrindol unter B. der Verb. (VIII.). Bei der Einw. von Br auf Pyrindol entstehen kristallisierte, wenig beständige Prodd.; bei der Einw. von J werden 2 H-Atome durch dieses ersetzt. Eine Umlagerung des Pyrindols in eine isomere Verb. durch Erhitzen gelang nicht. — Der Vers., das Picolin mit anderen Säureanhydriden, als mit Acetanhydrid, umzusetzen, hatte nur bei dem Propionsäureanhydrid Erfolg. Der Reaktionsverlauf ist hier ein ganz anderer als beim Acetanhydrid; die erhaltene Verb. ist eine Base und als *Pyridyl- α -äthylcyclopentenon* (IX.) aufzufassen.

Di-o-nitrobenzalpicolid, $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH})_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Aus Picolid und o-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von verd. NaOH . Gelbbraune Krystalle aus Pyridin, beginnt bei 200° sich zu zers., schm. bei 220° , l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner

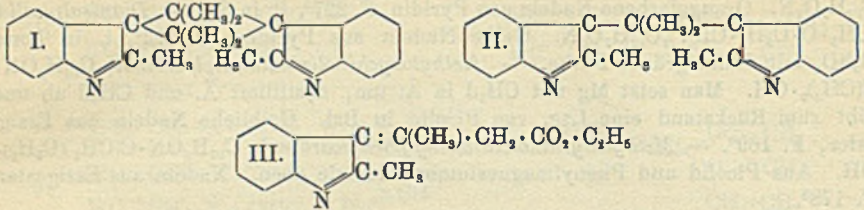
Farbe. — *Di-m-nitrobenzalpicolid*, $C_{20}H_{17}O_6N_3$. Gelbe Krystalle aus Pyridin, F. 212°; wl. in A., Ä., Bzl., ll. in Pyridin u. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — *Di-p-nitrobenzalpicolid*, $C_{20}H_{17}O_6N_3$. Orange-gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 316°; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — *Mono-p-nitrobenzalpicolid*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C_{12}H_9O_2N$. Entsteht neben der Dialdehydverb. Orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 242°; ll. in k. Pyridin. — *Di-p-dimethylaminoben-zalpicolid*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH :]_2 \cdot C_{12}H_7O_2N$. Orangefarbene Nadeln aus Pyridin, F. 227°, ll. in SS. — *Dianisalpicolid*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH :)_2 \cdot C_{12}H_7O_2N$. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 212°, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. — *Methyloxychinolizindimethylcarbinol*, $C_{10}H_8ON \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Man setzt Mg mit CH_3J in Ä. um, destilliert Ä. und CH_3J ab und gibt zum Rückstand eine Lsg. von Picolid in Bzl. Gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 169°. — *Methyloxychinolizinnmethylphenylcarbinol*, $C_{10}H_8ON \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. Aus Picolid und Phenylmagnesiumbromid wie oben. Nadeln aus Essigester, F. 178°.

Pyrindolazobenzol (V.). Aus Benzoldiazoniumchloridlsg. und Pyrindol in A. in Ggw. von Na-Acetat. Rote Nadeln aus A., F. 109°, l. in w. A., Ä. und Lg., l. in verd. SS. mit roter Farbe. — *Pyrindolazo-p-toluol*, $NC_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Rotbraune Nadeln aus A., F. 98°. — *Pyrindolazo- α -naphthalin*, $NC_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7 \cdot \alpha$ -Naphthylamin wird in alkoh. Lsg. diazotiert, sonst wie oben. Braunes Krystallpulver aus A. + W., beginnt bei 120° zu schm. u. zers. sich dann ohne scharfen F., zwl. in h. A., l. in Eg. und verd. Mineralsäuren mit rotvioletter Farbe. — *Benzoylpyrindol* (VI.). Aus Pyrindol und Benzoylchlorid. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 96°. — *Pyrindolcarbonsäurechlorid*, $NC_6H_5 \cdot COCl$. Aus Pyrindol und Phosgen in Toluol. Nadeln aus Lg., F. 81°; verwandelt sich allmählich in ein grünes Pulver. — *Pyridolcarbonsäure*, $NC_6H_5 \cdot CO_2H$. Beim Kochen des Chlorids mit NaOH. Nadeln aus Lg., F. 135° (Zers.). — *Dichinonylpyrindol* (VII.). Aus 4 Mol. Chinon und 1 Mol. Pyrindol in A. Tiefblaue Krystalle, schm. nicht bei 350°; wl. außer in Pyridin. — *Dijodpyrindol*, $C_8H_5NJ_2$. Man gibt zu einer alkoh. Lsg. von Pyrindol eine wss. Lsg. von KJ und KJO_3 und säuert mit H_2SO_4 an. Schwarzer, körniger Nd., zers. sich bei 275°; unl.; gibt bei gewöhnlicher Temp. allmählich J ab. — *Dipyrindolacetessigester* (VIII.). Aus Pyrindol und Acetessigester in A. in Ggw. von konz. HCl. Gelbgrüne Nadeln, F. 140°; wl. in A., ll. in Eg. und Bzl. — *Pyridyl- α -äthylcyclopentenol* (IX.). Beim Erhitzen von α -Picolin mit Propionsäureanhydrid im Rohr auf 220°. Nadeln aus W., F. 86°; ll. in verd. SS., entfärbt in verd. H_2SO_4 $KMnO_4$ sofort. — *Semicarbazon*, $NC_{11}H_{13} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 201°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1069—82. 12/4. [22/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. pharm. Abt.)

SCHMIDT.

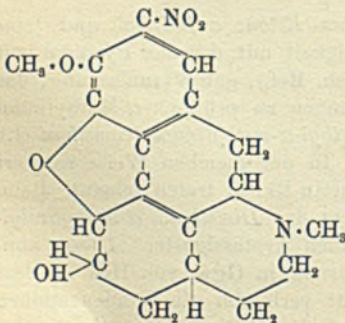
M. Scholtz, *Über die Einwirkung aliphatischer Ketone auf Indol und seine Homologen und über polymere Indole*. Die Leichtigkeit mit der das Pyrindol mit Aceton und Acetessigester reagiert (vgl. das vorsteh. Ref.), gab Veranlassung, das Verhalten von Indolverb. unter gleichen Bedingungen zu prüfen. α -Methylindol gibt mit Aceton in Ggw. von HCl das *Didimethyl- α -methylindolidenmethan* (I.). Andere SS. bewirken die gleiche Kondensation. In der gleichen Weise reagiert auch Methyläthylketon, während Diäthylketon nicht in Rk. zu treten scheint. Beim Kochen von Methylindol mit Aceton in Eg. entsteht das *Dimethyl-di- α -methylindylmethan* (II.). Ebenso leicht wie Aceton reagiert auch Acetessigester. Dieser kondensiert sich mit dem Methylindol in alkoh. Lösung in Ggw. von HCl zu dem *α -Methylindolidenacetessigester* (III.). Weniger glatt verlaufen die Kondensationen bei dem Indol selbst; doch lassen sich auch hier das *Didimethylindolidenmethan* u. das *Dimethyl-diindylmethan* darstellen. Analoge Kondensationsprodd. mit Skatol ließen sich nicht gewinnen. Bei der Einw. von starker HCl auf eine alkoh. Lsg. des

Indols erhält man das salzsaure Salz des von KELLER (S. 1349) beschriebenen *Triindols*, $(C_8H_7N)_3HCl$; KELLER konnte es aus dem bei der Einw. von verd. HCl auf Indol entstehenden Harze nicht gewinnen; die Harzbildung wird vermieden, wenn man die Salzsäure auf die alkoh. Lsg. in der Kälte einwirken läßt. Bei der Einw. von HBr auf Indol unter den Bedingungen, unter denen HCl das salzsaure Triindol liefert, entsteht merkwürdigerweise das *HBr-Salz des Diindols*, $(C_8H_7N)_2HBr$.



Didimethyl- α -methylindolidenmethan (I.). Aus α -Methylindol in A. mittels Aceton und konz. HCl. Nadeln aus A., F. 183°; sll. in A. — $C_{24}H_{26}N_2, HCl$. Nadeln aus A. + Ä., F. 172°. — $C_{27}H_{26}N_2, HBr$. Nadeln aus A. + Essigester, F. 172°. — *Dimethyl-di- α -methylindylmethan* (II.). Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Indol mit Eg. Blättchen aus Alkohol, F. 197°. — *Dimethyläthyl- α -methylindolidenmethan*, $C_{28}H_{30}N_2$. Aus α -Methylindol in A. mittels Methyläthylketon und konz. HCl. Blättchen aus A., F. 97°; ll. in A. — $C_{28}H_{30}N_2, HCl$. Nadeln aus Essigester + Ä., F. 166°; sll. in A. — *α -Methylindolidenacetessigester* (III.). Aus α -Methylindol in A. mittels Acetessigester und konz. HCl. Nadeln aus A., F. 124°; ll. in h. A. — *Didimethylindolidenmethan*, $C_{22}H_{22}N_2$. Aus Indol in A. mittels Aceton und konz. HCl. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 170°; sll. in A. — $C_{23}H_{22}N_2, HCl$. Orangegelbe Nadeln aus A. + Ä., F. 169°. — *Dimethyläthylmethan*, $C_{16}H_{18}N_2$. Beim Kochen von Indol in A. mit Eg. Prismen aus A., F. 165°; sll. in h. A. — *Triindolhydrochlorid*, $(C_8H_7N)_3HCl$. Aus Indol in A. mittels starker HCl. Prismen, F. 183°; kaum l. in W., wl. in h. A. — *Diindolhydrobromid*, $(C_8H_7N)_2HBr$. Aus Indol in A. mittels 25%ig. HBr. Nadeln aus A. + Ä., ll. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1082–89. 12/4. [22/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. pharm. Abt.) SCHMIDT.

Friedrich Ferrein, Über die Homologen des Morphins, das Kodein und Dionin und einige ihrer Derivate. Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Verss. bezweckten, ausgehend vom Aminokodein, durch Ersatz der Aminogruppe durch das Hydroxyl zu einem Oxykodein zu gelangen, u. des weiteren, das Nitroäthylmorphin und Aminoäthylmorphin darzustellen. — Unter Zugrundelegung der von PSCHORR aufgestellten Formel für das Kodein, und der Annahme, daß im Nitrokodein die NO_2 -Gruppe sich in der bevorzugten o-Stellung zum methylierten Phenol, entsprechend nebenstehender Formel, befindet, könnte man auch die Stellung der OH-Gruppe eines, aus diesem Nitrokodein über die Amino- und Diazoverb. dargestelltes Oxykodein als sicher betrachten. — Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß bei der Reduktion des Nitrokodeins nach VON-GERICHTEN und WEILINGER (Ber. Dtsch.



Chem. Ges. 38. 1857; C. 1905. II. 52) mit Eg. u. Sn nicht das Aminokodein ent-

steht, sondern das Acetylaminokodein. Die Herst. von Aminokodein gelang auf andere, im experimentellen Teil beschriebene Weise. — Die Herst. des Oxykodeins durch Ersatz der NH_2 -Gruppe des Aminokodeins durch OH erwies sich als möglich, doch gelang es nicht, ein kristallisiertes Prod. zu erhalten.

Experimenteller Teil. *Acetylaminokodein*, B. aus Nitrokodein, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, (vgl. ACH, KNORR, LINGENBRINK und HÖRLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3503; C. 1909. II. 1471) in eisessigsaurer Lsg. mit überschüssigem Sn bei Siedetemp., Eingießen des Gemisches in W., Ausfällen des Sn mit H_2S , Alkalischemachen des Filtrats mit 15%ig. NaOH u. Ausziehen mit Chlf. Verss., dieses Prod. zu diazotieren und in eine Oxyverb. überzuführen, führten nicht zum Ziel. — Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, ll. in sd. W., wl. in k. W., fast unl. in A. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$: schneeweißes Prod., ll. in h., wl. in k. W. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und wenig geschm. Natriumacetat bei Wasserbadtemp. das auch direkt aus Aminokodein zu erhaltende *Diacetylaminokodein*; aus Methylalkohol, F. 118°. — *Aminokodein*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, B. aus Nitrokodein in 25%ig. HCl mit BETTENDORFS Reagens (Zinnchlorür) und 25%ig. HCl, Ausfällen des Sn mit H_2S etc.; schwach gelblich gefärbte Krystalle, aus Toluol, F. 224° unter Zers.; ll. in Chlf., Ä., wl. in Bzl., Toluol, ll. in A. Gibt bei der Einw. von NaNO_2 auf sein salzsaures Salz bei 0° und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentw. anscheinend eine Oxyverb.; das erhaltene Prod. ist l. in konz. HCl mit violetter Farbe, mit Ätznatron erhält man eine blutrote Färbung, mit Pikrinsäure in A. ein orangefarbenes Salz. — *Acetylaminokodeinjodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, B. aus Acetylaminokodein (s. o.) mit CH_3J und Methylalkohol beim Kochen auf dem Wasserbade; weißes Prod., F. 215–216°; wird am Licht und an der Luft grau. Gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. Silberacetat bei Siedetemp. und Erhitzen im Rohr auf 160–170° das auch von VONGERICHTEN u. WEILINGER, l. c.) aus dem *Diacetylaminokodeinjodmethylat* erhaltene *Triacetylaminomethylmorphol*.

Präparat	Formalinschwefelsäure	FRÖHDES Reagens	ERDMANN'S Reagens
Nitrokodein	orange	orangerot	orange
Aminokodein	violett (wie Kodein)	rubinrot	schön rosa
Acetylaminokodein	farblos	grün	grünlichgelb, bald verschwindend
Diacetylaminokodein	purpurn (etwas ins Violette) ähnlich Morph	smaragdgrün	schwach grünlichgelb, bald verschwindend
Nitroäthylmorphin	orangefarben, nicht charakteristisch	orangerot	rubinrot
Aminoäthylmorphin	purpurrot	zart rot	ganz schwach rot
Acetylaminoäthylmorphin	bräunlich	grün	schwach bräunlich
Diacetylaminoäthylmorphin	schwach violett, beim Umrühren verschwindend	schön grün	schwach grüngelb, bald verschwindend

Nitroäthylmorphin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, B. aus der aus salzsaurem Äthylmorphin (Dionin) mit Na_2CO_3 erhaltenen freien Base in Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) unter Eiskühlung;

gelbe, durch Flächen abgegrenzte Krystalle, aus A., F. 166—167°; ist in A. bedeutend leichter l. als Nitrokodein. — *Aminoäthylmorphin*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, B. aus Nitroäthylmorphin in 25%ig. HCl mit BETTENDORFS Reagens; aus Toluol, F. 115 bis 116°; leichter l. in Toluol als Aminokodein. — *Monoacetylaminöäthylmorphin*, $C_{21}H_{26}O_4N_2$, B. durch Kochen von Nitroäthylmorphin mit Sn in essigsaurer Lsg. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, schwach gelblich gefärbtes Pulver. — *Diacylaminoäthylmorphin*, $C_{28}H_{38}O_6N_2$, B. aus Aminoäthylmorphin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Siedetemp.; Krystalle, aus Methylalkohol, F. 156°.

Zur besseren Identifikation der dargestellten Körper wurden ihre Rkk. mit Formalinschwefelsäure (6 Tropfen 35%ig. CH_2O auf 4 ccm konz. H_2SO_4), FRÖHDES Reagens (0,05 g Molybdänsäure in 10 ccm h., konz. H_2SO_4) u. ERDMANN'S Reagens (20 ccm H_2SO_4 mit 10 Tropfen einer Lsg. von 6 Tropfen konz. HNO_3 in 100 ccm W.) untersucht. Vom Acetylaminokodein und äthylmorphin wurden, da die Substanzen rein nicht erhalten werden konnten, die salzsauren Salze, von den übrigen Verbb. die reinen Basen verwandt. — Wie aus obenstehender Tabelle hervorgeht, verhalten sich das Kodein u. das Äthylmorphin u. ebenso ihre Derivate in ihren Farbenrkk. sehr ähnlich. (Arbeiten aus dem Pharmaz. Inst. der Univ. Berlin 9. 153—71.)

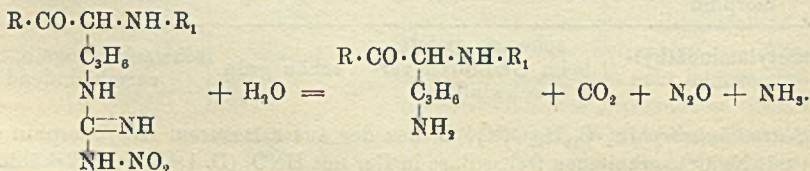
BUSCH.

F. Kehrman, *Berichtigung zu der Abhandlung von F. Kehrman und E. Havas: Zur Kenntnis des Phenazins*. (S. 1034) FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 395; C. 97. I. 643) haben bereits selbst festgestellt, daß die von ihnen erhaltenen Einwirkungsprod. der Alkalien auf Alkyl-naphthophenazoniumsalze die entsprechenden Rosindone waren. HANTZSCH (S. 1520) gegenüber hält der Vf. daran fest, daß das grüne Jodid des Methylphenazoniums ein Chinhydronsalz ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1220. 12/4. [20/3.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

A. Kossel und F. Weiss, *Über einige Nitroderivate von Proteinen*. Die Nitrierung verläuft bei den höheren typischen Eiweißkörpern in ähnlicher Weise wie bei den niederen u. argininreichen Proteinen. Über den Ort des Eintritts der Nitrogruppe gibt das Verhalten der Nitrogruppe gegen Natronlauge Aufschluß; diese Rk. gestattet gleichzeitig eine quantitative Best. der in den Guanidinrest eingetretenen Nitrogruppe. Die Einw. der Salpetersäure verläuft beim *Edestin* glatter wie beim *Histon*. Aus 1 g Histon wurden 0,02 g, aus 5 g Edestin 0,8 g *Nitroarginin* vom F. 229° erhalten. Bei Aufbewahrung eines Dezigramms des nitrierten Clupeins, gel. in annähernd normaler Natronlauge, in einem Gärungsröhrchen bei 37° findet Gasentw. statt, die nach 24 Stdn. beendet ist. Ebenso verhalten sich *Nitroarginin* und die beim Nitrieren des Sturins und Edestins erhaltenen Prodd. Die Rk. ist der Einw. von Natronlauge auf die freie Amidgruppe des Arginins analog, wobei Ornithin entsteht.

Im vorliegenden Fall ist das entwickelte Gas *Stickoxydul*; nebenher entsteht *Ammoniak*. Bei Einw. von Barythydrat auf Nitroclupein bildet sich außerdem ein reichlicher Nd. von Bariumcarbonat; es entsteht ein proteinartiger Körper, der bei der Hydrolyse an Stelle des Arginins *Ornithin* liefert. Der Eintritt der Nitrogruppe in den Argininrest der Proteine und die Rk. selbst wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Der Vorgang entspricht der Einw. von Natronlauge auf Nitroguanidin, für die THIELE (LIEBIGS Ann. 270. 18; C. 92. II. 402) eine analoge Gleichung aufgestellt hat.

Durch eingehende Verss. wurde festgestellt, daß die Menge des Stickoxyduls beim Nitroguanidin und Nitroarginin befriedigend mit der angenommenen Reaktionsgleichung übereinstimmt. Da die Menge der Nitroamingruppen größer ist, als dem Gehalt an Arginingruppen entspricht, so ist anzunehmen, daß außer der Guanidingruppe des Arginins noch eine andere Guanidingruppe im Edestinmolekül vorkommt, welche die Nitrogruppe unter B. eines Nitroamins aufnimmt. Bei Einw. von wss. Ammoniak auf das nitrierte Clupein bildet sich ein Körper, der sich durch seine Schwerlöslichkeit von dem durch Natronlauge oder Barythydrat erhaltenen Prod. unterscheidet; auch in diesem Fall wird die Guanidingruppe aus dem Proteinrest abgespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 1—10. 18/3.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

Paolo della Valle, *Die Morphologie des Zellkernes und die Physik der Kolloide*. Vf. führt die morphologischen Erscheinungen an den Chromosomen auf die zeitliche Verminderung der Dispersität eines Emulsoids zurück, das die Fähigkeit besitzt, zu krystallisieren. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 12—16. Januar 1913. [6/12. 1912.] Neapel. Inst. f. vergl. Anat. d. Univ.) RONA.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin, Gentianose und Saccharose in den frischen Wurzeln des getüpfelten Enzians (Gentiana punctata L.)*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 289—92. 16/3. — C. 1913. I. 1352.) DÜSTERBEHN.

Ph. de Vilmorin und F. Levallois, *Beitrag zur Geschichte des Maiszuckers*. (Vgl. E. HECKEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 686; C. 1912. II. 2116). Nach einer eingehenden historischen Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete des Maiszuckers berichten Vff. über eigene Verss. an ca. 20 verschiedenen Maisarten, durch die nochmals eine Bestätigung der Arbeiten von PALLAS und STEWART und eine Beantwortung folgender Punkte erbracht werden sollte. Es war in chemischer und technischer Beziehung die Entw. der Pflanze zu verfolgen und festzustellen, ob gewisse Maisarten mit süßen Samen zuckerreicher sind, als der gewöhnliche Mais, und welche Maisarten einer eingehenderen Unters. wert sind. Gefunden wurden folgende Grenzwerte:

Datum	Herkunft	Reduzierende Zucker	Saccharose	Polarisation
2. Aug.	Antibes	0,8 — 1,8 %	0,2 — 0,6 %	0 — 0° 22'
21. Aug.	Verrières	2,97 — 4,28 %	0,97 — 2,1 %	— 0,36 — 1° 17'
6. Sept.	Verrières	2 — 4 %	4,6 — 10 %	+ 3 — + 12°
4. Okt.	Antibes	—	3,47 — 7,90 %	4,8 — 8° 7'
16. Okt.	Verrières	3,9 — 4,75 %	3,22 — 8,4 %	3,6 — 9° 8'

Unter ungünstigen klimatischen Bedingungen kann man im Saft des kastrierten Mais 10% Saccharose finden. Der Mais mit süßen Samen hat stets mehr Saccharose (in %) ergeben, als gewöhnlicher Mais, indessen steht zu befürchten, daß die Ausbeute in absol. Gewicht ungenügend ist. Die außerordentliche Geschwindigkeit, mit der sich der Zucker im Mais entwickelt, ist in technischer Beziehung eine Quelle großer Schwierigkeiten, doch steht zu erwarten, daß durch eine Auswahl

besonders geeigneter Maisarten diese Frage ihre Lsg. finden wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 294—304. 20/3. Lab. der Firma VILMORIN, ANDRIEUX & Co.)

DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power und Arthur Henry Salway, *Die Bestandteile des Rizoms und der Wurzeln von Caulophyllum thalictroides*. Der alkoh. Extrakt der unterirdischen Teile von *Caulophyllum thalictroides*, L., ergibt bei der Dest. mit Wasserdampf eine kleine Menge eines äth. Öles, das die Furfurolrk. zeigt; im Destillationsgefäß bleibt eine dunkle, wss. Lsg. und eine amorphe M. zurück. Der mit Ä. und Amylalkohol ausgezogenen u. alkal. gemachten wss. Lsg. entzieht Chlf. *Methylcytisin* (von LLOYD als amorphes *Caulophyllin* beschrieben), $C_{12}H_{18}ON_2$, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 137°, ll. in W., A., Chlf., Bzl., wl. in Ä., $[\alpha]_D = -221,6^\circ$ (0,2256 g in 20 ccm wss. Lsg.), einsäurig; $C_{12}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen mit $1H_2O$ aus A. + Essigester, zers. sich bei 250—255°; $C_{12}H_{18}ON_2 \cdot HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln, zers. sich bei 205°. Die Droge enthält 0,086% Methylcytisin.

Aus der Lsg. der amorphen M. in Amylalkohol fällt Ä. ein Glucosid, das wegen der Ähnlichkeit mit den Saponinen *Caulosaponin* genannt wird; es ist früher als *Leontin* der Zus. $C_{16}H_{28}O_5 \cdot H_2O$ von LLOYD beschrieben worden; es hat jedoch die Zus. $C_{54}H_{88}O_{17}$ u. bildet farblose Nadeln mit $4H_2O$ aus A., F. 250—255° (Zers.), unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., zl. in h. A.; ll. in Alkali. — *Dekaacetylcaulosaponin*, $C_{74}H_{108}O_{27} = C_{54}H_{78}O_{17}(C_2H_5O)_{10}$, aus *Caulosaponin* bei 2-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid, weißes Pulver durch W. gefällt, F. 135—140°, ll. in organischen Fll. — *Caulosapogenin*, $C_{44}H_{66}O_6 = C_{42}H_{62}O_2(OH)_4$, aus 20 g *Caulosaponin* in 500 ccm A. bei mehrstdg. Erhitzen mit 150 ccm 10%ig. wss. HCl neben 2 Mol. d-Glucose, farblose Prismen aus verd. Pyridin, zers. sich bei ca. 315°, unl. in W., Chlf., Bzl., wl. in A.; phenolisch; bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ (100) entsteht die einbasische Säure $C_{16}H_{24}O_3$, farblose Nadeln aus verd. A., zers. sich bei 310°. — *Tetraacetylcaulosapogenin*, $C_{50}H_{74}O_{10} = C_{42}H_{62}O_6(C_2H_5O)_4$, aus *Caulosapogenin* beim Erhitzen mit Acetanhydrid, weißes, amorphes Pulver, F. 120°, sll. in organischen Fll. — *Diacetylcaulosapogenin*, $C_{46}H_{70}O_8$, aus der Tetraacetylverb. beim Erhitzen mit $(NH_4)_2CO_3$ und A., farblose Nadeln aus verd. A., F. 160—162°; phenolisch; Na-Derivat, $Na \cdot C_{46}H_{69}O_8$, aus Tetra- oder Diacetylcaulosapogenin in Ä. beim Schütteln mit wss. Na_2CO_3 , farblose Nadeln mit $2H_2O$. — *Tetrabenzoylecaulosapogenin*, $C_{70}H_{92}O_{10} = C_{42}H_{62}O_6(CO \cdot C_6H_5)_4$, aus *Caulosapogenin* in Pyridin bei 1-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid, hexagonale Prismen aus Chlf. + A., F. 288°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in W., A., $[\alpha]_D = +111,0^\circ$ (0,3092 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Caulosapogeninmonomethyläther*, $C_{42}H_{65}O_6(OCH_3)$, aus *Caulosapogenin* bei mehrstdg. Erhitzen mit alkoh. NaOH und CH_3J , Nadeln aus verd. A., F. 235°, $[\alpha]_D = +74,4^\circ$ (0,1412 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.).

Die Mutterlauge des *Caulosaponins* wird eingedampft und der Rückstand mit PAe. und Ä. extrahiert. — Die PAe.-Lsg. enthält ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$, farblose Blättchen aus Essigester, F. 153°, und die Fette, aus denen Öl-, Linol-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure isoliert wurden. — Aus der alkoh. Lsg. des äth. Extraktes krystallisiert *Citrullol*, $C_{28}H_{46}O_5$, Blättchen aus Pyridin + A., F. 275 bis 280° (Zers.); nach Zusatz von W. scheidet sich ein zweites Saponin ab: *Caulophyllosaponin*, $C_{86}H_{104}O_{17}$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 250—260° (Zers.), sll. in A., wl. in Ä., unl. in W., $[\alpha]_D = +32,3^\circ$ (0,1600 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *Dekaacetylcaulophyllosaponin*, $C_{86}H_{124}O_{27} = C_{66}H_{74}O_{17}(C_2H_5O)_{10}$, aus *Caulophyllosaponin* beim Erhitzen mit Acetanhydrid, amorph, F. 155—160°, sll. in organischen Fll. — *Caulophyllosapogenin*, $C_{56}H_{88}O_9 = C_{56}H_{82}O_5(OH)_8$, aus *Caulophyllosaponin* bei mehrstdg. Erhitzen mit wss.-alkoh. 5%ig. HCl neben 2 Mol. *l-Arabinose*, Prismen aus verd. Pyridin, zers. sich bei ca. 315°, wl. in A. — *Hexaacetylcaulophyllosapo-*

genin, $C_{66}H_{100}O_{15} = C_{66}H_{82}O_6(C_2H_2O)_6$, aus Caulophyllosapogenin bei 3-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid, amorph, F. 160—162°, sll. in organischen Fl. — *Caulophyllosapogenindimethyläther*, $C_{66}H_{86}O_7(OCH_3)_2$, aus Caulophyllosapogenin beim Erhitzen mit CH_3J und alkoh. KOH , Nadeln aus verd. A., F. 240—242°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., $[\alpha]_D = +43,6^\circ$ (0,1222 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Nach Verss. von P. P. LAIDLAW ist die physiologische Wrkg. des Methylcytisins der des Cytisins (S. 1518) ähnlich, aber viel schwächer; Caulosaponin u. Caulophyllosaponin zeigen Saponinwrkgg. (Journ. Chem. Soc. London 103. 191—209. Februar. London. The Wellcome Chemical Research Labb.)

FRANZ.

Pierre Girard, *Beobachtungen über die Kultur der Zuckerrübe in Uruguay*. Vf. bespricht den Einfluß der klimatischen und sonstigen Verhältnisse auf den Anbau und das Wachstum der Zuckerrübe. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 523—24. März.)

RÜHLE.

F. Levallois, *Über die Entwicklung der Reservestoffe der Pflanzen, insbesondere der Rübe*. Vf. erörtert kurz Fragen, die sich an die B. und die Verwendung der Reservestoffe in den Pflanzen knüpfen; er weist auf den Unterschied hin, der zwischen Futterrüben und Zuckerrüben insofern besteht, als erstere, wenn sie zur Samenbildung kommen, fast ihren ganzen Gehalt an Zucker in Invertzucker umwandeln, während man in gleichem Falle bei Zuckerrüben nur unbedeutende Mengen von Invertzucker antrifft. In beiden Fällen nimmt aber, wie mittels einiger Verss. gezeigt wird, der Gehalt an Zucker u. Trockensubstanz allmählich ab, bis er einen äußerst geringen Wert erreicht hat, der anscheinend zum Gedeihen der Pflanze unerlässlich ist. Die dabei wahrzunehmende Zunahme des Gewichtes der Rübe kann diese relativen Verluste an Reservestoffen nicht ausgleichen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 517—22. März.)

RÜHLE.

J. Arthur Harris und Ross Aiken Gortner, *Über die Beziehungen zwischen dem Gewicht der Zuckerrüben und der Zusammensetzung ihres Saftes*. Die Verss. der Vff. mit den verschiedensten Rübenrassen ergaben die Notwendigkeit der Erforschung dieses Verhältnisses zwecks Schaffung von Vergleichswerten für jede Rasse. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 192—95. März 1913. [14/10. 1912.] Washington. CARNEGIE Inst.)

GRIMME.

Henri Stassano, *Beitrag zur Kenntnis des Propeptonplasmas*. Injektion von Propepton in die Blutbahn bewirkt, daß von der Leber koagulationshemmende Substanzen — Antithrombin — an das Plasma abgegeben werden. Das inkoagulable Propeptonplasma gerinnt, wenn es mit dem doppelten Volumen W. verd. wird. Die Gerinnung erfolgt auch, wenn die Verd. mit W. unter Zusatz eines koagulationshemmenden Salzes (1,2% Oxalat, 3% NaF, 5% Citrat etc.) erfolgt. Es besteht demgemäß ein Unterschied gegenüber dem Verhalten von Plasma, welches durch Salzzusatz unkoagulabel gemacht worden ist. Dieses gerinnt nur bei Verdünnung mit dest. W. Die Gerinnung des Salzplasmas hängt ferner in weitgehendem Maße von der Temp. ab, was beim Propeptonplasma nicht der Fall ist. Es scheint, daß im Propeptonplasma das Fibrinferment (Thrombin) bereits fertiggebildet enthalten ist, während es sich beim gewöhnlichen zirkulierenden Blut und im Salzplasma nur in der Vorstufe (Prothrombin) vorfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 735—37. [3/3.*.]

GÜGGENHEIM.

Henri Stassano, *Wirkungsmechanismus der koagulationshemmenden Substanz im Propeptonplasma*. Die in vorstehender Arbeit erwähnte Inkoagulabilität des

Propeptonplasmas kann durch zwei Hypothesen erklärt werden. Einerseits könnte die koagulationshemmende Substanz die Einwrkg. des fertiggebildeten Fibrin-fermentes auf das Fibrinogen verhindern, andererseits wäre es möglich, daß das Fibrinogen mit der koagulationshemmenden Substanz einen schwierig gerinnbaren Komplex bildet. Die Verss. des Vfs. sprechen für die zweite Möglichkeit. Alle Ursachen nämlich, welche die kolloidale Beständigkeit der Globuline im allgemeinen, des Fibrinogens im besondern vermindern, sind in stände, die Gerinnung des Propeptonplasmas zu beschleunigen. In dieser Hinsicht zeigte sich der Einfluß einer Verminderung sowie einer Vermehrung der Salzkonzentration, der Einfluß von CO_2 , des Zusatzes von Kolloiden, der Wärme. Ferner ist die koagulationsfördernde Wrkg. verschiedener Chloride, NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , nicht abhängig von einer spezifischen Ionenwirkung, sondern lediglich von der Größe des Molekulargewichtes, bezw. von der Größe des osmotischen Druckes der gel. Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 912—15. [17/3.*]) GUGGENHEIM.

Adam Loeb, *Beziehungen zwischen Zuckergehalt der Erythrocyten und Glykolyse*. Die Versuchsergebnisse stehen in voller Übereinstimmung mit denen von MASING (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 227; S. 441). Sie zeigen eine charakteristische Verschiedenheit im Zuckergehalt der Blutkörperchen bei verschiedenen Tieren, sowie die Tatsache, daß der Umfang der *Glykolyse* im Blut der verschiedenen Tiere in gesetzmäßiger Beziehung zu dem Zuckergehalt der Blutkörperchen steht. Die Glykolyse ist am stärksten in denjenigen Blutarten, deren Erythrocyten am zuckerreichsten sind (Mensch, Hund), sie ist gering beim Rinderblut, dessen rote Blutkörperchen relativ arm an Zucker sind, und sie sinkt beim Hammel- u. Schweineblut, entsprechend dem äußerst geringen oder gar fehlenden Zuckergehalt der Erythrocyten, auf einen äußerst geringen Wert, oder bis auf 0 herab. Nach MASING ist der Zuckergehalt der Blutkörperchen der Ausdruck ihrer mehr oder minder großen Durchlässigkeit für Zucker. Demnach ist anzunehmen, daß der Grad der Glykolyse abhängig ist von der Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für Zucker, und, als weitere notwendige Folgerung, daß der Abbau des Zuckers im Blut eine Funktion der roten Blutkörperchen ist. (Biochem. Ztschr. 49. 413—25. 31/3. [7/2.] Frankfurt a/M. Städt. chem.-physiol. Inst.) RIESSER.

A. Lurà, *Anaphylatoxin und Pepton in ihren Beziehungen zur Anaphylaxie. Ergänzungen und Richtigstellungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. BESREDKA, H. STRÖBEL und F. JUPILLE*. (Vgl. S. 1039.) Vf. zählt eine ganze Reihe von Arbeiten auf, aus denen hervorgeht, daß das Pepton des Nährbodens mit der Anaphylaxie nichts zu tun hat. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 233—40. 15/3. Pavia. Med. Klin.) PROSKAUER.

B. Galli-Valerio und M. Bornand, *Über ein für das Albumin des Agaricus muscarius Linn. präcipitierend wirkendes Serum*. Die Immunisierung von Kaninchen mittels Eiweiß des genannten Pilzes bewirkt die B. von spezifischen Präcipitinen. Das für den Muscarius erhaltene Antiserum ist aktiv gegen Lsgg. seines Eiweißes in den Verdünnungen von 1:5000 und noch schwach wirksam bei 1:10000. Es trübt weder Eiweißlsgg. des Lackmus, noch Pferdeeiweißlsgg., dagegen bringt es Flockenbildung und Nd. hervor in Lsgg. von Agaricuseiweiß, auch wenn dieses mit dem Extrakt von Boletus edulis gemischt wird. Alkohol. Extrakt von Agaricus wird selbst beim $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im KOCHSchen Dampftopf von dem Antiserum nicht getrübt; ebenso erzeugt letzteres keine Trübung in Lsgg. von Agaricus iridium, campestris, nudum, Cantharellus cibarius, Boletus edulis, Hydrium repandum, Morchella esculenta, Tuber cibarium; es bewirkt keine Veränderung in KNORRScher,

aus Champignons bereiteter Suppe. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 180—85. 15/3. [3/3.] Lausanne. Inst. f. Hygiene u. Parasitolog.) PROSKAUER.

K. Hara, *Untersuchungen über die Eigenhemmung der Sera*. Die antihämolytische Eigenschaft der n. Sera, welche sich bei der Aufbewahrung ohne aseptische Kautelen entwickelt, kommt durch das Wachstum von Bakterien zustande. Durch Erwärmen wird die Eigenhemmung dieser Sera aufgehoben. Sie beruht auf einer Veränderung der chem. Substanz des Serums, wahrscheinlich der in Ä. I. Das Bakterienwachstum vernichtet auch das Komplement, im sterilen Serum bleibt es viel länger erhalten. Die antikomplementäre Wrkg. des injizierten Serums erstreckt sich nicht nur auf Meerschweinchenkomplement, sondern auch auf Kaninchenkomplement. Nach der Einspritzung von fremdartigem Serum kommt es auch zu einer Steigerung der antihämolytischen Wrkg., aber nicht immer. Die Verstärkung der Eigenhemmung erfolgt kritisch einige Zeit, nachdem das Präcipitin im Serum nachweisbar ist, und hält nur wenige Tage an. Ein Zusammenhang mit dem ersten Auftreten des Antikörpers und dem Zusammentreffen desselben mit noch zirkulierendem Antigen ist nicht nachweisbar. Auch die Schwankungen des Komplementgehaltes zeigen keine Abhängigkeit von der Eigenhemmung des Serums, die mit Meerschweinchenkomplement geprüft wird; gegenüber Kaninchenkomplement trat in den unters. Fällen keine Verstärkung der Eigenhemmung ein. Beim Erwärmen bleibt diese Art der Eigenhemmung bestehen. Es dürfte sich daher um partielle Antikörper gegen Substanz des Meerschweinchenserums handeln.

Es sind demnach zwei Arten der Eigenhemmung prinzipiell zu trennen; bei allen Unterss. über antikomplementäre Wrkg. des Serums müßte der Bakteriengehalt berücksichtigt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 209—19. 15/3. [5/1.] Heidelberg. Biolog. Abtlg. d. Inst. f. Krebsforsch.) PROSKAUER.

S. Bergel, *Weitere experimentelle Untersuchungen über Wesen und Ursprung der Hämagglutination; die Entstehung der Spezifität*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 14. 255; C. 1912. II. 1223). Man kann mkr. die Entstehung der Hämagglutination bzw. auch der Hämolyse, der Verklebung und des Schmelzens der Lipoidhülle der roten Blutkörperchen unter dem Einfluß des fettlösenden Enzyms der Leukocyten direkt beobachten. Die Spezifität der Hämagglutinine entsteht durch allmähliche Einstellung der Lymphocytenlipase gegen das betreffende Lipoid der Erythrocyten und ist von den ersten Andeutungen bis zur völligen Ausbildung direkt mkr. zu verfolgen. Die spezifische Enzymeinstellung kann auch gegen zwei Lipoiden durch gleichzeitige Vorbehandlung mit zwei Arten von roten Blutkörperchen erzielt werden; die Spezifität ist aber nicht absolut genau, da chem. nahestehende Lipoiden durch die gleiche Lipase in geringem Grade auch beeinflußt werden.

Diese Vorgänge spielen klinisch eine wichtige Rolle; die WASSERMANNsche Rk. z. B. ist als spezifische Antikörperbildung gegenüber dem Luesgift als spezifische Lipasenbildung gegenüber dem Lueslipoid aufzufassen und kann unbeschadet ihrer Spezifität in gewissem Grade auch bei Erkrankungen vorkommen, deren Erreger dem lipoiden Luesantigen chem. sehr nahe stehen, also auch ähnliche lipolytische Antistoffe erzeugen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 169—75. 15/3. 1913. [27/12. 1912.] Hohensalza.) PROSKAUER.

E. Schreiber und Lénárd, *Über Oxysterin*. Im unverseifbaren Anteil des Benzin-Alkoholextraktes von Blut und einer Reihe von Organen wurde mit Hilfe der von LIFSCHÜTZ angegebenen Rk. (S. 1233) auf Oxysterin gefahndet. Es wurde überall gefunden, außer in der Leber. Daraufhin sollte die Frage ent-

schieden werden, ob etwa der Leber eine zerstörende Wirkung auf das Oxycholesterin zukommt. Da aber das Lebervenenblut regelmäßig Oxycholesterin enthält, und da weder bei der Autolyse der Leber, noch bei der Durchblutung unter Zusatz von Oxycholesterin die Rk. verschwand, so ist nicht an eine besondere Befähigung der Leber zur Zerstörung des Oxycholesterins zu denken, obwohl Vff. einen gewissen Abbau an der Abnahme der Reaktionsintensität zu erkennen glauben. — Im Blute zweier Kranker mit schwerem Coma diabeticum fehlte das Oxycholesterin entsprechend der Herabsetzung der Oxydationsvorgänge in solchen Fällen. (Biochem. Ztschr. 49. 458—65. 31/3. [16/2.] Magdeburg-Sudenburg. Inn. Abt. des Krankenh.)

RIESSER.

Mario Cabella, *Über den Gehalt an Kreatin der Muskeln verschiedener Tiere und in den verschiedenen Arten des Muskelgewebes*. Die Verss. wurden an glatten, gestreiften und Herzmuskeln verschiedener Tierklassen (Säugetiere, Vögel, Fische und Weichtieren) und an verschiedenen Muskelgruppen des gleichen Tieres ausgeführt. Die Auszüge wurden durch dreimaliges 2-stdg. Kochen der fein zerkleinerten Muskelgewebe mit physiologischer Kochsalzlg. u. Extraktion im Schüttelapp. hergestellt. Das Kreatin wurde nach der FOLINSchen Methode nach seiner Umwandlung in Kreatinin bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende: Das *Kreatin* ist bei den Wirbeltieren ein konstanter Bestandteil des Muskelgewebes. Seine Mengen sind am beträchtlichsten im gestreiften willkürlichen Muskel, geringer im Herzmuskel, am geringsten im glatten Muskelgewebe. Die einzelnen quergestreiften Muskeln desselben Tieres unterscheiden sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch ihren Kreatingehalt. Die Verschiedenheit bleibt bestehen bei Bezugnahme auf den Trocken- u. Gesamtstickstoffrückstand. Bei den Vögeln wurde in den Brustmuskeln konstant mehr Kreatin gefunden, als in den Schenkelmuskeln.

Das Verhältnis zwischen Gesamtstickstoff u. Kreatinstickstoff schwankt für die willkürlichen Muskeln der Säugetiere, Vögel u. Fische u. für den Herzmuskel des Rindes zwischen 3 u. 4, für die Brustmuskel der Vögel zwischen 4. u 5 u. beträgt für den Herzmuskel des Huhns und das glatte Muskelgewebe ungefähr 1. Im Muskelgewebe der Wirbellosen ist das Kreatin nur in äußerst geringen Mengen oder überhaupt nicht vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 29—38. 18/3. [4/2.] Buenos Aires. Lab. d. italien. Hospitals.)

FÖRSTER.

Percy Waentig und Otto Steche, *Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung*. IV. Mitteilung. Um die chemische Natur der wirksamen Stoffe zu erforschen, die in gewissen aus pflanzlichen und tierischen Organen herstellbaren Extrakten, unter dem Namen Katalase zusammengefaßt, vorkommen, die Zers. von H_2O_2 bedingen, wurde untersucht, ob sie durch die typischen Vertreter der Verdauungsfermente hydrolysierbar sind. Als Katalaselsgg. kamen zur Verwendung: 1. der wss. Extrakt einer mit 50%ig. A. gewonnenen Fällung aus verd. lackfarbener Rinderblutlg.; 2. unveränderte, verd., lackfarbene Blutlg.; 3. der direkte wss. Extrakt aus Rindnierenfett, und 4. Extrakte aus einigen Pflanzensamen. Als Verdauungsfermente wurden herangezogen Lsgg. von *Pepsin*, *Trypsin*, *Papayotin*, *Invertin* und *Diastase*, ferner frischer *Krebsmagensaft*. Die Aktivität der einzelnen Verdauungsfermente wurde durch die FULDSche Edestinprobe festgestellt. Der Krebsmagensaft besaß danach in der Verdünnung 1:15 bis 1:20 etwa die gleiche Aktivität wie eine Trypsinlg. 3:1000. Die Verss. wurden bei Zimmertemp., d. i. ca. 20°, ausgeführt. Sie erhielten zur Vermeidung von bakterieller Infektion stets etwas Chlf., das die Wirksamkeit der Fermente auch auf die Katalase in keiner Weise beeinträchtigt.

Nach 23-stdg. Stehen ist die Aktivität der trypsinhaltigen Katalaselsg. fast vernichtet; ähnlich wirkt Krebsmagensaft, während durch die übrigen Fermentlgg.

die Aktivität völlig unverändert bleibt. Bei der Einw. des Trypsins handelt es sich um eine Verdauungswrkg., da Erhöhung der Temp. und alkal. Rk. des Verdauungsgemisches die Wrkg. wesentlich fördert, während sie durch S. völlig aufgehoben wird. Eine sekundäre schwächende Wrkg. der aus Verunreinigung der Katalase gebildeten tryptischen Verdauungsprodd. findet nicht statt, da Kontrollverss. zeigten, daß *Pepsin*, *Leucin* und *Glykokoll* ohne jeden Einfluß auf Katalase sind.

Infolge der Verdauung der Katalase durch Trypsin ist ihre Eiweißnatur sehr wahrscheinlich geworden; die Annahme, daß die Zerstörung der Katalasewrkg. nur die Folge der Verdauung eines etwa vorhandenen, als Schutzkolloid wirkenden Eiweißstoffes wäre, ist experimentell nicht gestützt. Da die Wrkg. peptischer Fermente auf Katalase unter den für diese Fermente optimalen Bedingungen wegen der Empfindlichkeit der Katalase gegen freie S. nicht durchführbar ist, ist die Polypeptidnatur des Substrats nicht sicher bewiesen; doch ist anzunehmen, daß der wirksame eiweißartige Stoff in den aktiven tierischen Extrakten polypeptidartigen Charakter besitzt. — Es soll weiterhin untersucht werden, ob mit der spezifischen Trypsinempfindlichkeit der Katalase eine Methode für den Nachweis tryptischer Verdauungsfermente gegeben ist, und ob die tryptische Verdauung auf diese Weise messend verfolgt werden kann. — Durch den engen Anschluß des *Krebsmagensaftes* an das Trypsin in seinem Verhalten gegen Katalase ist dessen tryptische Natur von neuem bewiesen. — Die Unterschiede in der Resistenz der Blutkatalase gegen Trypsin und Krebsmagensaft deuten auf eine spezifische Angriffsfähigkeit der beiden Fermente hin. Katalaselsgg. verschiedener Herkunft wurden von der gleichen Protease verschieden zerstört. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 315—37. 6/2. [11/1.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie d. Univ.) FÖRSTER.

S. Metalnikow und J. Strelnikow, Über den Ursprung der Spermatoxine. Durch die Unters. der Extrakte der Organe spermatoxischer Tiere kann man immer die Ggw. von Spermaamboceptoren im Mesenterium, in der Milz, der Leber, in den Nieren, im Knochenmark, in den Lungen, im Herzen und in anderen Organen feststellen. In den Muskeln und im Gehirn gibt es am wenigsten Amboceptoren. Diese Extrakte wirken nur in dem Fall, wo man ihnen Alexin, d. h. frisches n. Meerschweinchenserum zusetzt. Ohne Alexin sind die Extrakte unwirksam, was darauf hinweist, daß diese Organe keine Alexine enthalten. Extrakte aus Mononucleären und Polynucleären spermatoxischer Tiere enthalten gewöhnlich weder Amboceptoren noch Alexine. Extrakte aus Polynucleären, die durch Einspritzung von einem Gemisch von Aleuronat mit Spermatozoen hervorgerufen werden, enthalten Spermaamboceptoren.

Führt man in die Bauchhöhle eines Kaninchens ein Kollodiumsäckecken mit einer Spermatozoenemulsion ein, so wird ein Spermatoxin gebildet, das ebenso kräftig wirkt, wie ein Spermatoxin, das nach einer subcutanen oder intraperitonealen Einspritzung von Spermatozoen gebildet wird. Die Spermatoxine werden auch gebildet, sobald man in die Bauchhöhle eines Kaninchens einen ganzen Meerschweinchen- oder Kaninchenhoden einführt. Die B. von Spermatoxinen wird auch in den Fällen, in welchen der in die Bauchhöhle eingeführte Hode von einer dicken Kollodiumschicht bedeckt wird, beobachtet. Im Gegensatz zum Amboceptor dringt das Alexin nicht in alle Organe und Gewebe ein, sondern findet sich nur im Serum und in Exsudaten, wobei der Alexininhalt der Exsudate immer geringer ist, als derjenige des Serums. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 17. 186—208. 15/3. [3/1.] St. Petersburg. Biol. Lab.) PROSKAUER.

Stefan von Bogdányi, Über die Resorption der Bromide aus dem Darm. Aus

dem Blutkreislauf wurden nach einer im Original beschriebenen Methode außer Darm, Herz und Lunge alle übrigen Organe ausgeschlossen, um die in kleinen Mengen aus dem Darm resorbierten Stoffe im Blute anzuhäufen und dem Nachweis zugänglich zu machen. Sowohl *Bromnatrium* wie *Bromkalium* konnten nach dieser Methode in kürzester Zeit im Blute in großer Anhäufung gefunden werden; das *Chlornatrium* war teilweise durch das Bromid ersetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 15—17. 18/3. [17/1.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Stefan von Bogdándy, *Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten*. Die Fl. wird in einem jenenser Rundkolben, in dessen Hals ein mit 2 Glasröhren versehener Glasstopfen eingeschliffen ist, mit rauchender Schwefelsäure verascht. Die eine Glasröhre führt auf den Boden des Rundkolbens, die andere wird durch Verjüngung des hohlen Stopfens gebildet und führt zu einer Spiralgaswaschflasche, deren Boden ein eingeschliffener Glasstopfen bildet; sie ist mit einer zweiten Waschflasche verbunden. In den beiden Waschflaschen befindet sich salpetersaure Silbernitratlg. Während der Veraschung wird durch das System ein nicht zu starker Luftstrom gesaugt. Über Entfernung des gebildeten Halogensilbers vgl. das Original. Bei gleichzeitiger Ggw. von Cl und Br in der Fl. bestimmt man das Br nach Überführung des AgCl in AgBr aus der Gewichtsdiﬀerenz. Der Rückstand der Halogenbest. läßt sich zur N-Best. nach KJELDAHL verwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 11—14. 18/3. [27/1.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

H. Steenbock und **E. B. Hart**, *Der Einfluß der Funktion auf das Kalkbedürfnis der Tiere*. Schweine erhielten kalkarme Nahrung, welcher wechselnde Mengen Ca-Phosphats zugesetzt waren; während der Versuchszeit wurde der Ca-Gehalt der Nahrung und der der Fäces und des Harns bestimmt. Etwa 0,67 g CaO pro Tag und pro 100 kg Körpergewicht erwiesen sich als ausreichend, um einen Kalkverlust des Körpers zu verhindern. Ferner wurde die Kalkaufnahme und -abgabe einer milchgebenden Ziege längere Zeit hindurch verfolgt, und zwar wurden die Bestst. zu einer Zeit, als die Ziege reichliche Mengen Milch gab, begonnen und einige Zeit nach Versiegen der Milch beendet. Bei Verfütterung geringer Ca-Mengen wurde ein Überwiegen der Kalkabgabe über die Kalkaufnahme beobachtet, und zwar wurden nicht nur in der Milch, sondern auch in den Fäces reichliche Mengen CaO ausgeschieden. Negative CaO-Bilanz wurde auch dann beobachtet, wenn die N-Bilanz positiv war und N reichlich assimiliert wurde; Ca- und N-Assimilation sind demnach zwei verschiedene und voneinander unabhängige Funktionen des Verdauungssystems. (Journ. of Biol. Chem. 14. 59—73. März. University of Wisconsin.) HENLE.

E. B. Hart und **H. Steenbock**, *Die Wirkung reichlicher Magnesiumaufnahme auf die Kalkretention beim Schwein*. Es wurde die Ca-Aufnahme und -Abgabe eines 75 kg schweren Schweines bestimmt, welchem periodisch neben einer aus Weizenkleie, Mais und Hafer bestehenden Nahrung MgCl₂ oder MgSO₄ verabreicht wurde. Der Zusatz der Mg-Salze zu der Nahrung hatte eine gesteigerte Ausscheidung von CaO im Harn zur Folge, derart, daß die Ca-Bilanz negativ wurde. (Journ. of Biol. Chem. 14. 75—80. März. University of Wisconsin.) HENLE.

A. S. Loevenhart, *Die Beziehungen des Atmungszentrums zu Oxydationsprozessen*. Die Aktivität des Atmungszentrums verändert sich umgekehrt im Verhältnis zu den Oxydationsvorgängen innerhalb des Zentrums. Oxydationsabnahme führt primär zur Reizung und Oxydationszunahme führt primär zur Depression.

Der Ausschlag der Rk. des Zentrums zur Oxydationsabnahme hängt von der Plötzlichkeit ab, mit der die Verminderung der Oxydationsprozesse eintraten, sowie von dem Zustand des Zentrums. Wird die Oxydationsabnahme zu weit getrieben, so kann die Rk. des Zentrums ins Gegenteil umschlagen, d. h. fällt die Oxydation unter eine gewisse Grenze, so tritt Lähmung ein. Kohlensäure wie Säuren im allgemeinen reizen die Atmung durch Oxydationsbehinderung innerhalb des Zentrums. Alkalien deprimieren das Atmungszentrum, indem sie die Oxydation im Zentrum begünstigen. Diese Sätze gelten sowohl für das Atemzentrum wie auch für das Vasomotorenzentrum. Es ist nicht ausgeschlossen, daß nicht nur alle Körperzellen, sondern alle lebenden Zellen auf Oxydationsänderungen in demselben Sinne wie die des Atmungszentrums reagieren. Die Zellen des Atmungszentrums sind Änderungen ihrer Oxydationsvorgänge gegenüber empfindlicher als die anderen Körperzellen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 379—89. 14/3. Wisconsin.) RONA.

L. C. Soula, *Aktivität der nervösen Zentren und Stickstoffumsatz der nervösen Substanz*. In Verss. an Hunden, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten wird gezeigt, daß alle Faktoren welche die Aktivität der nervösen Zentren vermehren (allgemeine und lokale Hyperthermie, Faradisation, Asphyxie, Krampfgifte, Ermüdung, Tetanustoxin), eine Zunahme des *Eiweißumsatzes in der nervösen Substanz* bedingen. Die Zunahme ist proportional der Aktivitätsvermehrung der nervösen Zentren. Umgekehrt veranlaßt die Herabsetzung der Tätigkeit in den nervösen Zentren (Hypothermie, Morphium, Chloral, Chloralose, Äther, Chlf., Diphtherietoxin) eine Verminderung des Eiweißumsatzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 728 bis 729. [3/3.*]) GUGGENHEIM.

G. Lafon, *Über die Bildung des Fettes auf Kosten der Eiweißstoffe im tierischen Organismus*. Die Verss. wurden an einem 10 kg schweren Hunde angestellt, der pro Tag 1200 g Fleisch, d. i. 500 g mehr als dem Ernährungs-gleichgewicht entsprach, erhielt. Während zweier Zeitabschnitte von je 7 Tagen wurde der Harn-N bestimmt und der Atmungsstoffwechsel innerhalb 24 Stdn. ermittelt. Es ergab sich, daß die B. von Fett auf Kosten der Eiweißstoffe, wenn dieselbe theoretisch möglich ist, ein physiologisch sehr beschwerlicher Vorgang ist, und zwar wegen der sich im Innern der Organe vollziehenden Umwandlungen des Eiweißes (in Glucose) und des damit verbundenen Verlustes an Energie. Der Organismus zieht also aus der potentiellen Energie des dargereichten Eiweißes nur in relativ eng begrenztem Maße Vorteil, u. der Nährwert des Eiweißes, als Energienahrung betrachtet, darf nicht nach der Gesamtmenge der in ihm enthaltenen potentiellen Energie, sondern nur nach derjenigen berechnet werden, welche durch die aus dem Eiweiß entstehende Glucose repräsentiert wird, in Übereinstimmung mit der Theorie von CHAUVEAU. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 952—54. [25/3.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Mayer, *Weitere Untersuchungen über die Brenztraubensäureglucosurie*. II. Mitteilung. *Zur Frage der Zuckerbildung aus Brenztraubensäure*. Wie früher (Biochem. Ztschr. 40. 441; C. 1912. II. 274) gezeigt wurde, verursacht subcutane Zufuhr von Brenztraubensäure als Na-Salz Hyperglykämie und Glucosurie. Um zu entscheiden, ob ein direkter Übergang von *Brenztraubensäure* in Glucose vorliegt, wurden Verss. an mit Phlorrhizin vergifteten Kaninchen u. Hunden angestellt. In allen Verss. wurde das Auftreten von „Extrazucker“ vermißt; dagegen wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß, besonders bei Kaninchen, die Injektion der Brenztraubensäure zu einer starken Herabsetzung der Zuckerausscheidung, aber auch der N-Ausfuhr führt. Die mkr. Unters. der Nieren ergab schwere pathologische Veränderungen, besonders charakterisiert durch kalkhaltige Zylinder in den

geraden Kanälen der Papille, geronnene MM. in den Tubuli contorti und Hämoglinndd. Die Herabsetzung der Zucker- und N-Ausscheidung ist also in einer die Sekretion hindernden toxischen Wrkg. der Brenztraubensäure auf die Nieren zu suchen. Dieser Annahme entsprechend wurde im Blute eines Phlorrhizinhundes nach Brenztraubensäureinjektion eine starke Hyperglykämie gefunden. Für die Beantwortung der Frage, ob Zuckerbildung aus Brenztraubensäure im Organismus möglich ist oder nicht, lassen sich die Verss. nicht verwerten. (Biochem. Ztschr. 49. 486—501. 31/3. [1/3.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

Carl Neuberg, *Über die Zerstörung von Milchsäurealdehyd und Methylglyoxal durch tierische Organe.* Die physiologische Brenztraubensäurebildung aus Glucose kommt möglicherweise durch eine CANNIZAROSCHE Umlagerung des intermediär gebildeten Methylglyoxals, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$, zustande, wobei aus 2 Mol. Methylglyoxal neben der Brenztraubensäure, CH_3COCOOH , als korrespondierende hydroxylierte Derivate Acetol, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$, oder Milchsäurealdehyd, $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$, entstehen könnten. Ein experimentelles Studium dieser Frage muß auch die Möglichkeit einer Wasseranlagerung an 1 Mol. Methylglyoxal unter B. von Milchsäure in Betracht ziehen. Der Zusatz von Methylglyoxal zu überlebenden, zerkleinerten Organen vom Hunde führte zu dem Ergebnis, daß schon nach wenigen Stdn. des Stehens im Brutschrank unter Toluol- oder Senfölsatz, spätestens aber nach 24 Stdn., das zugesetzte Methylglyoxal völlig verschwunden ist. Gekochter Organbrei ist unwirksam. Zur Auffindung unveränderter Substanz diente das p-Nitrophenylhydrazon. Das gleiche Verf. wurde in den Verss. mit Milchsäurealdehyd angewandt, der dasselbe p-Nitrophenylhydrazon liefert. Auch der Aldehyd wird von dem Organbrei zerstört, war allerdings in mehreren Verss. erst nach 96-stdg. Digestion völlig verschwunden. Unter Berücksichtigung der Angaben von MONDSCHNEIN (Biochem. Ztschr. 42. 105; C. 1912. II. 1155) ließ sich die Ggw. großer Milchsäuremengen in den Autolysaten nachweisen. Es bleibt festzustellen, welchen Weg diese Milchsäurebildung aus Methylglyoxal genommen hat. Auch an Beziehungen zu der von EMBDEN festgestellten unbekanntem Vorstufe der Muskelmilchsäure, dem Lactacidogen, muß gedacht werden. (Biochem. Ztschr. 49. 502—6. 31/3. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Lab. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

Josef Sellei, *Die Wirkung der Farbstoffe in Verbindung mit Giften und Arzneimitteln.* Wie früher (Medizin. Klinik 1912. 45) gezeigt wurde, erhöht Methylenblau die toxische Wrkg. von Lsgg. von Cuprum-Kaliumtartaricum bei Injektion an Meerschweinchen. Die Verss. wurden, mit ganz ähnlichem Ergebnis, auf eine Reihe anderer Metallsalze ausgedehnt. Vitalneugelb, Chrysoidin, Methylorange, Tropäolin, Anilingelb, Methylenblau u. Eosin kamen zur Anwendung. Beim Mengen des einen oder andern Farbstoffs mit toxischen Dosen von HgCl_2 , AuCl_3 , PtCl_4 , CuCl_2 , FeCl_3 und Natrium-Vanadicum wurde die Toxicität der Salzlsg. für Meerschweinchen erhöht. Schon bei den Na-Vanadicumverss. ließ sich jedoch, bei Vermehrung der zugesetzten Farbstoff (Eosin-)menge, auch eine entgiftende Wrkg. feststellen. Wählt man statt der Cuprum-Kaliumtartaricumslsg. Cu-Acetat, CuSO_4 , CuCl_2 , so tritt bei letzteren Salzen eine entgiftende Wrkg. des Methylenblaus ein, die in der angegebenen Reihenfolge zunimmt. Das am giftigsten wirkende Salz, CuCl_2 , wird durch Methylenblauzusatz am wirksamsten entgiftet, während das am wenigsten giftige, das Cu-Kaliumtartaricum, mit Methylenblau gemengt am giftigsten wird. Vf. deutet die Wrkg. des Farbstoffs als eine katalysierende in dem Sinne, daß die in bestimmten Organen gespeicherten Farbstoffe durch eine Änderung des chemischen Milieus die Wrkg. der Metallsalze auf die

Zellen beeinflussen. In gewissen Fällen ist wohl auch an eine direkte Rk. zwischen Farbstoff und Metall zu denken, in anderen die kolloidale Natur der Farbstoffe in Betracht zu ziehen. Auf die Ähnlichkeit der in den Verss. beobachteten Vergiftungssymptome mit denen bei Anaphylaxie wird besonders hingewiesen. (Biochem. Ztschr. 49. 466—78. 31/3. [20/2.] Budapest.)
RIESSER.

M. Berrár, *Die Wirkung des Aloins auf den Stoffwechsel. Ein Beitrag zur Physiologie der künstlichen Gicht und des künstlichen Fiebers.* Ältere Verss. hatten gezeigt, daß *Aloin* bei Hühnern den Eiweißabbau um das Mehrfache erhöht, wobei eine starke Vermehrung der N-Ausfuhr, insbesondere der Harnsäureausscheidung, auftritt. Im allgemeinen sind die Nieren imstande, die gesamte Harnsäure zu eliminieren. Uratablagerungen, wie sie in einigen Fällen beobachtet wurden, setzen eine Insuffizienz der Nieren voraus. Die vorliegenden Verss. betreffen die *Aloin*-wrkg. bei Hunden. Bei subcutaner Injektion in Mengen von 0,1 bis 0,12 g pro kg Tier verursacht die Substanz eine erhebliche Steigerung des Stoffwechsels und ein in 24 Stdn. ablaufendes Fieber mit einer Temperaturerhöhung von 1,5—1,7°. In drei Verss. wurde die tägliche N-Ausscheidung nach ihren einzelnen Komponenten, sowie der Gaswechsel durch Respirationsverss. bestimmt. Der Energieumsatz stieg an den Aloatagen um 32, 62 und 39%. In den zwei Verss., in denen die Tiere am Versuchstage hungerten, und die wegen des sonst die Resultate beeinträchtigenden Einflusses des *Aloins* auf den Ablauf der Verdauung allein in Betracht kommen, stieg die N-Ausscheidung um 71%, bzw. 66%, die CO₂-Produktion um 82,5, bzw. 44%, der O-Verbrauch um 59, bzw. 36,5%, der C-Gehalt des Harns um 99, bzw. 100% innerhalb 24 Stdn. Die Erhöhung der N-Ausfuhr betraf im wesentlichen den Harnstoff. Auf dem Höhepunkt des Fiebers erreichte die Steigerung des Stoffwechsels annähernd das Doppelte des Normalen. Die Quelle der erhöhten Energieproduktion sind diejenigen Stoffe, die, je nach den Ernährungsverhältnissen in den Vortagen, dem Organismus zur Verfügung stehen: Fett neben Eiweiß beim Hungertier, die Kohlenhydrate nach vorausgegangener kohlenhydratreicher Nahrung; in letzterem Falle stieg in einigen Verss. unter der Einw. des *Aloins* die Verbrennung der Kohlenhydrate bis zum 5-fachen des im Vorversuch beobachteten Wertes. (Biochem. Ztschr. 49. 426—46. 31/3. [8/2.] Budapest. Physiol. Inst. d. Kgl. ungar. tierärztl. Hochschule.)
RIESSER.

Giuseppe Ciufo und Efsio Mameli, *Über eine neue Form der Verabreichung von Aspirochyl.* 5. Mitteilung. (4. Mitteilung: Internationaler Kongreß für Dermosyphilopathie, Rom 1912.) Die früher mit Emulsionen des *Aspirochyls*, des *Hg-Salzes der p-Aminophenylarsensäure*, [NH₂·C₆H₄·AsO₃H₂]₂Hg, ausgeführten Verss. an Kaninchen u. Menschen werden mit der in W. l. NaCl-Doppelverbindung des *Aspirochyls* wiederholt. Den Kaninchen wurde eine 1-malige Dosis von 0,01 g pro kg intravenös oder eine etwas größere Dosis subcutan appliziert, den Menschen wurden sukzessive 7—20 Injektionen einer 2 bis 2,5% ig. Lsg. intramuskulär verabreicht. Gleich nach der 1. Injektion trat As im Harn auf, Hg zeigte sich erst einige Zeit nach Beendigung der Kur, die WASSERMANNsche Rk. verschwand nicht immer, der kurative Effekt war ein ermutigender. — Ein genaues Studium des kryoskopischen Verhaltens des *Aspirochyls* in NaCl-Lsgg. deutet darauf hin, daß das *Aspirochyl* mit dem NaCl eine Doppelverb. bildet. Dasselbe tritt in salzsauren Lsgg. des *Aspirochyls* auf. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 22—35. 1/1. Pavia. Inst. f. allg. Chemie u. Dermosyphilopath. Klin. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Oskar Gros, *Der pharmakodynamische Grenzwert des Strophantins für das Esculentenherz.* An dem nach STRAUB isolierten Froschherzen erwies sich der pharma-

kodynamische Grenzwert (vgl. S. 826) von *Strophantin*, $K = 2,5 \times 10^{-7}$. Als charakteristische toxische Wrkg. wurde der Zustand der Pausenbildung betrachtet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 364—72. 25/3. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

L. Launoy und K. Oechslin, *Über das Sekretin (Bayliss und Starling) und das Vaso-Dilatin (Popielski)*. Nach BAYLISS und STARLING (Journ. of Physiol. 28. 325) enthält der saure Auszug der Jejunum-Schleimhaut eine die Sekretion des Pankreassaftes bewirkende Substanz, das Sekretin, und daneben einen den Blutdruck herabsetzenden Körper, welchen sie die Depressorsubstanz nannten. Nach POPIELSKI (vgl. S. 1213) ist das Sekretin identisch mit seinem Vasodilatin. — Es ist den Vf. gelungen, durch wiederholtes Fällen der wss. Sekretinlsgg. mit absol. A. das Sekretin in Form eines weißen, nicht hygroskopischen, in W. mit alkal. Rk. ll., in absol. A. unl. Pulvers zu gewinnen, welches in geringer Dosis eine sehr starke Sekretion ohne die geringste Blutdruckverminderung hervorruft. Andererseits konnten sie aus den bei der Fällung des Sekretins erhaltenen alkoh. Fil. durch Konzentration einen festen, gelblichen, hygroskopischen, in W. mit stark alkal. Rk. ll. Rückstand abscheiden, der den Blutdruck augenblicklich sehr stark und lang andauernd herabsetzt, aber nur schwache Sekretion bewirkt. Das Sekretin und Vasodilatin sind also zwei ganz verschiedene Körper. — Die zweite von den Vf. isolierte Substanz, welche stark blutdruckvermindernd u. nur schwach sekretionsabefördernd wirkt, ist identisch mit der *Depressorsubstanz* von BAYLISS und STARLING; sie wird von den Vf. *Depressin* genannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 962—65. [25/3.*])
DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung*. (Vgl. KOSTYTSCHEW, S. 947.) Die Idee, daß bei der Gärung Brenztraubensäure und Acetaldehyd als Zwischenprodd. entstehen, wurde zuerst von NEUBAUER und FROMBERG, bezw. NEUBERG und KERB geäußert. Bei Aufstellung seines Schemas hat Vf. die Arbeiten dieser Forscher zugrunde gelegt; das Schema von KOSTYTSCHEW brauchte deshalb nicht erwähnt zu werden. Des Vfs. Schema ist nur eine weitere logische Entw. des von ihm 1911 aufgestellten. *Acetaldehyd* wird, entgegen der Annahme von KOSTYTSCHEW, bei der Gärung nicht reduziert. Die vermutete intermediäre B. des Acetaldehyds ist noch bei weitem nicht bewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 850—51. 12/4. [24/2.] Nowotscherkask. Agrikulturchem. Lab. d. Donauer Polyt.)
JOST.

Hans Euler und David Johansson, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. VIII. Mitteilung. *Über die gleichzeitige Veränderung des Gehaltes an Invertase und an Gärungsenzymen in der lebenden Hefe*. Im Gegensatz zu LICHTWITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 129; C. 1912. II. 367), der bei Zellen, die in Invertzucker gewachsen waren, eine geringere invertierende Fähigkeit beobachtete, als bei denjenigen, die sich in Ggw. von Rohrzucker gebildet hatten, hatten die Versuche das Ergebnis, daß bei Vorbehandlung die Spaltprodd. des Rohrzuckers keinen spezifischen Einfluß auf das Inversionsvermögen der Hefezellen ausüben. Für die Vorbehandlung wurden 5 g der abgepreßten gewaschenen Hefe in 500 ccm sterilisierter HEYDUKscher Nährlsg. eingetragen, die in 1 Liter 0,25 g $MgSO_4$, 4 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g KH_2PO_4 und 20 g Rohrzucker enthielt. Das Inversionsvermögen der Hefe steigt nach 40-stgd. Vorbehandlung auf mehr

als das 3fache; die Gärkraft ist in der gleichen Zeit geringer als zu Anfang der Vorbehandlung geworden. Bei weiterer erheblicher Zunahme der Inversionskraft in den folgenden Tagen wird gleichzeitig die Gärkraft außerordentlich stark geschwächt. Für die Gärkraft tritt bei der Vorbehandlung eine anfängliche Steigerung ein, die sich auf die ersten 10—20 Stdn. erstreckt und sich bei jeder Überimpfung auf eine neue Menge der Nährslg. wiederholt. Die durch die angewandte Vorbehandlung erzielte Vermehrung des enzymatischen Inversionsvermögens der Hefe kann weder auf Anpassung, noch auch auf allgemeine Erhöhung der vitalen Tätigkeit zurückgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 97—108. 4/4. [10/2.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) FÖRSTER.

G. Kita, *Einige Eigenschaften der Kojidiastase*. Kojidiastase, gewonnen aus einer Kultur von *Aspergillus Oryzae* auf gedämpftem Reis, enthält zwei stärkeverzuckernde Enzyme, *Amylase* und *Glucase*. Zusätze von NaCl üben beim Erwärmen bis auf 50° eine Schutzwirkg. auf Kojidiastase aus, während Asparagin, Na₂HPO₄ u. verd. H₂SO₄ die schädigende Wirkg. der Erwärmung nicht aufheben. Die Schutzwirkg. des NaCl steht in einem gewissen Verhältnisse zu der Konzentration der Diastase, mit steigender Konzentration nimmt sie beständig ab. Die Aktivität von Kojidiastase läßt sich durch Konservierung mit Salzwasser lange Zeit erhalten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 220—22. März 1913. [18/9. 1912.] Tokyo. Inst. f. angew. Chem. der Univ.) GRIMME.

B. Goupil, *Untersuchungen über die durch den Amylomyces Rouxii gebildeten phosphorhaltigen Verbindungen*. Aus dem *Amylomyces Rouxii* läßt sich gebundener P in 3 verschiedenen Formen extrahieren, von denen 2 organischer Natur sind, während die dritte aus mineralischem P (Orthophosphaten) besteht. Von den beiden organischen Phosphorverb. ist die eine in Ä., die andere in Alkalien l.; die erstere gehört zu den *Lecithinen*, die andere zu den *Nucleinsäuren*. Das trockene Mycelium enthält im Maximum 3%, der äth. Extrakt 32% Lecithin, berechnet als Stearinsäurelecithin. Die Nucleinsäuren bilden sich auf Kosten der Lecithine. Das Verschwinden der Lecithine entspricht dem Höchstgehalt des Myceliums an Gesamt-P und der Zeit der stärksten Entw. desselben. Der Nuclein-P kehrt mit der Zeit langsam in die Form des mineralischen P zurück. — Neben den erwähnten Phosphorverb. enthält der *Amylomyces Rouxii* Glyceride. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 959—62. [25/3.*]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Josef Zehenter, *Analyse des alkalischen Eisensäuerlings „Antica Fonte“ in Rabbi*. Der Eisensäuerling „Antica Fonte“ bricht aus Gneisphyllit hervor mit einer Ergiebigkeit von 633,6 hl in 24 Stdn. Das W. ist an der Quelle geschöpft klar und farblos und zeigt an den Wänden des Entnahmegefäßes zahlreiche Gasblasen. Nach längerem Stehen an der Luft zeigt sich eine weißliche Trübung, die sich allmählich als fest haftender brauner Nd. an den Gefäßwänden absetzt. Beim Kochen scheidet sich schnell ein schwach brauner Nd. in Flocken ab. Das W. schmeckt zusammenziehend und tintenartig u. ist ohne besonderen Geruch. Seine Rk. ist in frischem Zustande sauer, nach Entweichen der CO₂ alkal. D.¹⁴ 1,0025. Auf Grund der eingehenden Analyse enthält das W. in 1 kg folgende Bestandteile:

KCl	NaCl	NaBr	NaJ	Na ₂ SO ₄	LiHCO ₃	NaHCO ₃
0,05957	0,26983	0,00059	0,000029	0,01517	0,020767	1,24441

Ca(HCO ₃) ₂ 0,4557	Sr(HCO ₃) ₂ 0,000298	Ba(HCO ₃) ₂ 0,000192	Mg(HCO ₃) ₂ 0,2393	Fe(HCO ₃) ₂ 0,05348	Mn(HCO ₃) ₂ 0,00274
CaHPO ₄ 0,00083	Al ₂ (HPO ₄) ₃ 0,000075	H ₂ SiO ₃ 0,04961	HBO ₃ 0,00802	CO ₂ 2,4155	N ₂ 0,0011.

100 ccm des der Quelle frei entströmenden Gases enthalten in ccm CO₂ 992,5, N₂ 7,5, O₂ Spuren. Auf Grund der chemischen Analyse ist das Wasser von „Antica Fonte“ als alkalischer Eisensäuerling anzusprechen. — Die von K. Hopfgartner ausgeführte physikalisch-chemische Unters. ergab eine Äquivalentleitfähigkeit von 73,29 bei 18°, resp. 85,41 bei 25° und eine osmotische Konzentration von 0,0973—0,0983 pro 1 kg. Die Radioaktivität beträgt 5,4—4,3 MACHE-Einheiten $\times 10^3$. — Der sich im Abflußkanal der Quelle vorfindende schlammige, rotbraun gefärbte Absatz besteht im wesentlichen aus Eisen, Kalk, Magnesia, CO₂, SiO₂, P₂O₅ neben wenig Al₂O₃, organischer Substanz, Ton und Sand. (Zeitschrift des Ferdinandeums III. Folge 57. Heft. 1/3. Innsbruck. Chem. Lab. der Oberrealschule u. Chem. Lab. d. Univ. 17 SS.; Sep. vom Vf.) GRIMME.

Schroeter, *Versuche mit einem Universalvakuum-Desinfektionsapparat der Apparatebauanstalt und Metallwerke (A.-G.)*. Der geprüfte Apparat arbeitet bei der Desinfektion mit strömendem Dampf bei 100—102°, der Formalintropfmethode unter Vakuum und 65° und ferner auch unter dauerndem, hohem Vakuum um 49°, und zeigt sich sowohl was Schonung des Desinfektionsgutes, als auch der Abtötung der Krankheitskeime anbelangt, als brauchbar. Er erscheint für die Praxis gut geeignet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 31—42. Jena. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Ludwig Dienes, *Die Tiefenwirkung des Formaldehyds*. Formaldehyd wird von porösen Körpern (Tonplatten, Schafwolle, Baumwolle) adsorbiert, aber die Adsorption ist nicht so hochgradig, daß in das Innere der porösen Körper Formaldehyd nicht in genügenden Mengen gelangen könnte. Die Umwandlung des Formaldehyds in Trioxymethylen ist nicht sehr bedeutend, so daß sie beim Eindringen in die tieferen Schichten keine sehr große Rolle spielen dürfte. Für die Praxis ergibt sich aus den Verss. der Schluß, daß der zu beobachtende Mangel an Tiefenwrkg. nicht dem geringen Eindringungsvermögen des Formaldehyds zuzuschreiben ist, sondern wahrscheinlich dem Umstande, daß aus zum Teil bekannten, zum Teil unbekanntem Gründen es bisher nicht gelingt, in dem zu desinfizierenden Luftraum eine genügende Menge von Formaldehyd zu erhalten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 43—54. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Die Beeinflussung der Eiweißfäulnis durch das Substrat*. (Vgl. S. 950. 952. 1299.) Zusammenfassende Besprechung der Art der Fäulniserreger, des Fortschreitens der Fäulnis und der Bedingungen, unter denen die Fäulnis begünstigt oder gehemmt wird. Durch eigene Verss. hat Vf. festgestellt, daß nicht gezuckerte Nährsgg. (Nährbouillon) der Fäulnis am raschesten unterliegen, mit Milchzucker versetzte am langsamsten. Es beruht dies darauf, daß der Zucker zuerst vergoren wird, u. die dabei entstehenden SS. einen hemmenden Einfluß auf das Wachstum der Bakterien ausüben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 103—6. 30/3. 1913. [30/9. 1912.] Kiel.) RÜHLE.

L. Lewin, *Die Bedingungen für die Bildung von Bleidampf in Betrieben*. Blei geht aus einem Bleischmelzkessel bei Temp. von 500—520° nicht in Dampfform über. Bei der Verhüttung von Bleierzen, vor allem bei der Röstreaktions- u.

Röstreduktionsarbeit kann bei Temp., die über den oben angegebenen liegen, Pb verdampfen u. unter ungünstigen Umständen kondensiert, also als Bleistaub, bezw. PbO in Menschen eindringen. Genaue Messungen der bei diesen Prozessen herrschenden Temp. liegen noch nicht vor. Sie werden für den Hochofen auf 1200—1300° geschätzt. Pb kann auch bei niedrigeren Temp. in Arbeitsräume gelangen, wenn fremdstoffliche Begleiter des Bleierztes, früher als Pb dampf- oder gasförmig entweichen und Pb als solches oder als PbO mitreißen. Bleisuboxyd (Pb₂O) kommt wohl nicht in Frage, weil, falls es sich auf an der Luft bei niedriger Temp. geschmolzenem Pb bildet, schnell wieder O aufnimmt und zu PbO wird. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 154—60. Berlin.)

PROSKAUER.

A. Gascard, *Zwei Fälle von Vergiftung (eine akute und eine langsame) durch Arsenigsäureanhydrid*. Vf. berichtet eingehend über 2 Vergiftungsfälle durch As₂O₃; in dem einen Falle starb der Patient nach 22 Std., in dem anderen nach 9 Tagen. In dem Falle der langsamen Vergiftung enthielt das Gehirn etwa 50 mal mehr As als im Falle der akuten Vergiftung. Es ist also in den Fällen einer langsam verlaufenden Arsenvergiftung in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von SKOLOSUBOW notwendig, Gehirn und Rückenmark auf As zu untersuchen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 329—35. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

H. Kühl, *Der Nährwert des überreifen Käses. Eine hygienische Studie*. Vf. führt die Literatur über die chem. Vorgänge bei der Reifung des Käses und vornehmlich die Zus. des Käsefettes unter teilweiser Berücksichtigung der Überreife an. Diese wird einmal dadurch hervorgerufen, daß bei der Fabrikation der Reifungsprozeß anormal verläuft, oder der Käse unzweckmäßig lagert; sie kann ferner bei längerem Lagern eintreten. So bedingt bei salzreichen Käsesorten die Wanderung u. Veränderung der Salze schon den Zustand der Überreife. Der Käse verdirbt beim Überschreiten der richtigen Reifungsgrenze hinsichtlich seines Nährwertes; alle wesentlichen Bestandteile erleiden die weitgehendsten Zers. Seit den Unterss. von ADAMETZ (Landw. Jahrb. 18. 227; Milch-Ztg. 19. 255; C. 1890. I. 912) ist die bakteriol. Unters. der Käse sehr gefördert. Wir wissen, daß auch das Fett biologisch zers. wird sowohl durch Schimmelpilze, wie durch Bakterien. Bei der Überreife vermehrt sich die Zahl der letzteren ungeheuer, u. zwar herrschen diejenigen Arten vor, welche zum Abbau des Paracaseins, bezw. Caseins befähigt sind, die Abbauprodukte auszunutzen vermögen und endlich, welche das Fett in analoger Weise verarbeiten. Für die Weichkäse kommt zu der Bakterienflora noch eine progressiv sich entwickelnde Schimmelflora in Betracht, von der nicht alle harmlos sind, da sich viele an dem Abbau der Nährstoffe beteiligen.

In Italien ist der Handel mit zu alten Käsesorten verboten. MAGGIORA (Arch. f. Hyg. 14. 216) betrachtet die überreifen Käse als minderwertige Nahrungsmittel; sie können nicht einmal als ein gutes nervenstärkendes Mittel angesehen werden, weil die reizenden Bestandteile derselben an eine so große Menge von ammoniakalischen Salzen und anderen Zersetzungsprodd. gebunden sind, daß sie die Verdauungswege durch Produktion von Katarrhen reizen können. (Hygien. Rdsch. 23. 185—92. 15/2. Kiel.)

PROSKAUER.

H. Malosse, *Über die Ermittlung des Extraktes der algerischen Weine auf densimetrischem Wege*. Vf. hat bei 23 algerischen Weinen den mittleren Wert des Verhältnisses zwischen dem Extrakt e und der Differenz ($d - d'$) der DD. des Weines und eines verd. A. von demselben Alkoholgehalt ermittelt. Bestimmt wurde der Extraktgehalt e_v im Vakuum und e_{100} bei 100°. Aus den erhaltenen

Werten berechnete sich das Verhältnis $\frac{e_v}{d-d'}$ und $\frac{e_{100}}{d-d'}$ zu 2685 und 2129.

Die mit Hilfe dieser mittleren Koeffizienten berechneten densimetrischen Extrakte differierten von den nach den amtlichen Vorschriften ermittelten nur um $\pm 0,9$. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 283—85. 16/3. Algier. Fak. d. Med.) DÜSTERBEHN.

Karl Aschoff und **H. Haase**, *Die 1912er Moste der Nahe und der umliegenden Weinbaugebiete*. Untersucht wurden etwa 1200 Mostproben aus 129 verschiedenen Gemarkungen. Das Durchschnittsgewicht sämtlicher Moste betrug 63° Oechsle bei 13,0‰ Säure. Der Säurerückgang war bei den ohne Zuckerzusatz gebliebenen Weinen zum Teil recht erheblich. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 106—10. 30/3. [27/1.] Bad Kreuznach.) RÜHLE.

R. Kržizan, *Über das Vorkommen von Borsäure im Safran*. In 6 Proben zweifellos reinen Gatinaisafrans wurden in der Asche mit Curcumin zwar schwache, aber unzweideutige Rk. auf Borsäure erhalten, die durch spektroskopische Unters. bestätigt werden konnten. Die Angabe von ROBIN (Chem.-Ztg. 36. 1302), nach dem der gelbe Farbstoff der Mimose ein empfindlicher Indicator auf Borsäure ist, konnte bestätigt werden, indes erscheint zweifelhaft, ob dieser Farbstoff dem Curcumin überlegen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 90—92. 15/3. 1913. [28/12. 1912.] Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLE.

Das Wässern der Nüsse. (Vgl. RIGOTARD, S. 1300 u. die folgenden Referate.) Man hat in der Praxis zu unterscheiden zwischen einem Waschen u. einem Wässern der Nüsse. Das Waschen dient nur zur Reinigung u. wird mit gewöhnlichem W. oder mit verd. NaCl-Lsg. (3 kg auf 1000 l W.) ausgeführt. Beim Wässern legt man die Nüsse längere Zeit in W., wobei letzteres in das Gewebe eindringt, hierdurch die Nüsse prall macht, sie frischer erscheinen läßt und vor allem ihr Gewicht vergrößert. Nachfolgend unterliegen die gewässerten Nüsse in der Regel noch einer Schwefelung. Die Wässerung ist als betrügerische Handlung anzusprechen. (Ann. des Falsifications 5. 577—78. Dezember 1912.) GRIMME.

Arnou, *Das Wässern der Nüsse*. (Vgl. das vorsteh. Ref.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß man eine stattgefundene Wässerung der Nüsse daran erkennen kann, daß sie sich sehr leicht öffnen lassen, da die Wässerung die Verbindungsstellen der Schalen angreift. Außerdem werden die tauben Nüsse stets mehr oder minder mit W. gefüllt erscheinen. (Ann. des Falsifications 6. 41. Jan.) GRIMME.

Frehse, *Das Wässern der Nüsse*. (Vgl. die vorsteh. Referate.) Das Wässern der Nüsse läßt sich leicht an dem Auftreten von Wassertröpfchen erkennen, wenn man mit einer Messerklinge die Verbindungsstelle der beiden Schalenhälften stark drückt. Gewässerte Nüsse verlieren beim Trocknen sehr schnell den größten Teil des W., während frische Nüsse langsam und gleichmäßig trocknen. (Ann. des Falsifications 6. 163—64. März. Lyon. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

Robert Plohn, *Pharmazeutische Chemie unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Ergebnisse*. Jahresbericht über die Fortschritte (vgl. S. 836). (Pharm. Post 46. 177—78. 26/2. 185—86. 1/3. 197—98. 5/3. 205—7. 8/3. 217—18. 12/3.

229—30. 15/3. 241. 19/3. 249—51. 22/3. 265—66. 26/3. 273—74. 29/3. 285—86. 2/4. 293—95. 5/4. 305—6. 9/4.)
FÖRSTER.

A. Prant, *Zur Nomenklatur chemischer Präparate und adjustierter Heilmittel*. Es wird ein Verzeichnis von gleich- und ähnlichlautenden chemischen Präparaten und sonstigen medizinischen, kosmetischen und Zubereitungen zusammengestellt, wodurch die Gefahren der üblichen Art der Benennung für den Rezeptar, den Arzt und den Patienten illustriert werden soll. (Pharm. Post 46. 145—47. 15/2. 157 bis 158. 19/2.)
BLOCH.

P. Carles, *Das Chinafluidextrakt*. Vf. verwirft die Verwendung von HCl und Glycerin bei der Herst. des Fluidextraktes; er empfiehlt, letzteres durch methodische Maceration der zerstoßenen Rinde mit 18—20%ig. A. zu bereiten, besonderen Wert auf bestes Rohmaterial (Rinde und A.) zu legen und das fertige Extrakt durch Kälte zu stabilisieren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 343—49. 1/4.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **L. Schwedes**, *Salrado compound*. — *Aachener Gichtpastillen*. *Salrado compound* besteht aus einer Lsg. der Citrate und Dicarbonate des Li und Na in einem wss. Auszug von emodin-, bezw. chrysophansäurehaltigen Drogen; außer aromatischen Zusätzen (Nelken und Pfefferminz) sind als Konservierungsmittel Salicylsäure und 1% A. zugesetzt. Die Gesamtmenge der gel. Stoffe beträgt ca. 1,7 g in einer Originalflasche von ca. 50 cem Inhalt. — Eine teilweise Nachprüfung der Zus. der Aachener Gichtpastillen ergab, daß dieselbe nicht der Analyse des beigegebenen Prospektes entspricht. Abweichungen wurden insbesondere gefunden hinsichtlich des Gehaltes an Chloriden, Sulfaten, SiO₂, CaO und Li₂O. (Apoth.-Ztg. 28. 229—30. 29/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **R. C. Schaefer**, *Bertolin*. — *Villerino*. *Bertolin*, angeblich ein giftfreies Spezificum gegen Arthritis, Malaria, Arteriosklerose, ist ein anscheinend mit Wein bereiteter Pflanzenauszug. Ein Arzneistoff, dem die angebliche Wrkg. des Mittels zuzuschreiben wäre, war nicht aufzufinden; es konnten indessen sehr geringe Mengen von Alkaloid isoliert werden, dessen Identifizierung aber nicht möglich war. — *Villerino*, ein Mittel gegen Wassersucht, enthält, wie die von HEUBNER ausgeführte physiologische Unters. ergeben hat, beträchtliche Mengen eines Herzgiftes. (Apoth.-Ztg. 28. 242. 2/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

F. König, *Über kolloidales Silber*. Vf. bemängelt das Fehlen einer Best. über den Silbergehalt des Präparates im Arzneibuch, wodurch minderwertige Prodd. auf den Markt kämen. Andererseits fehle es aber auch nicht an tadellosen Präparaten mit einem Silbergehalt von 75—80% im Handel. (Apoth.-Ztg. 28. 242—43. 2/4. Aschendorf a. d. Ems.)
DÜSTERBEHN.

H. Hérissey, *Über die Vereinheitlichung des Titers des Opiums und der Opiumpräparate*. Vf. erörtert die Frage der Vereinheitlichung des Morphingehaltes des Opiums u. der Opiumpräparate, wobei er vor allem darauf hinweist, daß es nicht genügt, den Morphingehalt vorzuschreiben, sondern daß es auch durchaus notwendig sei, die Herstellungsweise und die Wertbestimmungsmethode genau anzugeben. Von den bisher vorgeschlagenen Verff. werden die nach Ansicht des Vfs. den obigen Forderungen am besten entsprechenden mitgeteilt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 292—301. 16/3.)
DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Georg Klemperer**, *Über eine neue Klasse von lipoiden Arsenverbindungen*. Die Verbb. leiten sich von den hochmolekularen Fettsäuren

ab und entstehen aus den kohlenstoffreichen SS. der Acetylenreihe vom Typus der Stearolsäure oder Behenolsäure. Das Derivat der letzteren ist am leichtesten zu bereiten und auch für den praktischen Gebrauch am geeignetsten. Die aus der Eruucasäure gewonnene Behenolsäure wird mit AsCl_3 erhitzt, dann mit Basen behandelt, wobei eine As u. Cl ungefähr in äquivalenter Menge enthaltene S. entsteht, die in W. l., seifenähnliche Alkalisalze bildet. Die besten äußeren Eigenschaften hat die *Strontiumverb.*, die deshalb für den praktischen Gebrauch ausgewählt wurde. Vf. bezeichnen die S. vorläufig als *Chlorarsenobehenolsäure*. Das Sr-Salz ist amorph, in W. unl., in A., Ä. und Olivenöl wl.; durch k. verd. HCl, namentlich bei Ggw. von Ä., wird die freie S. schnell frei gemacht. Mit einer 0,25%ig. HCl (entsprechend der mittleren Konzentration des Magensaftes nach Probemahlzeit auf der Höhe der Verdauung) geht die Zers. auch noch vor sich, bleibt aber bei Ggw. von Ä. unvollständig. Die freie Chlorarsenobehenolsäure bildet ein schwach braunrotes, dickes Öl, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Olivenöl. Beim starken Erhitzen im Reagensglase zers. sie sich und gibt einen As-Spiegel. Die Alkalisalze der S. zeigen ähnliche Löslichkeit wie die Seifen. Das *Kaliumsalz* ist relativ haltbar, selbst bei mehrstdg. Aufbewahren bei 37° wird nur ein ganz geringer Teil des As in Kaliumarsenit verwandelt. Erwärmt man dagegen die S. mit überschüssigem Kali, so ist schon nach 10—15 Min. der größere Teil unter B. von Arsenit zers. Diese Beobachtungen gestatten zugleich eine rasche analytische Erkennung der Chlorarsenobehenolsäure und ihrer Salze, sowie ihre Unterscheidung von anderen, besonders an organischen As-Verbb.

Zur medizinischen Verwendung wählten Vf. das Sr-Salz, dem sie die Bezeichnung *Elarson* geben; das technische Prod. enthält ca. 13% As und ca. 6% Cl. Das Elarson kommt in Form von Tabletten (mit je 0,5 mg As) in den Handel. Vf. berichten über die Verträglichkeit, Resorbierbarkeit u. die klinische Prüfung. Nach dem bisherigen Ergebnis der letzteren dürfte das Elarson bei allen Zuständen der Anämie und Schwäche angezeigt sein, in welchen eine langsame und allmähliche Zuführung von As heilsam ist. (Therap. d. Gegenwart 1913. Jan. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

E. Pantanelli, *Nochmals über die Verunreinigung des Bodens mit schädlichen Substanzen, die von den auf Pflanzen parasitierenden Pilzen gebildet werden*. Eine Ausdehnung der von Vf. früher beschriebenen Verss. (vgl. S. 1302) auf die Schädlinge *Fusarium incarnatum* und *Fusarium vasinfectum*. Auch hier wurden ausgesprochen toxische Wrkgg. auf die Keimkraft von Kultursämereien beobachtet. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 170—74. 2/2.)

GRIMME.

Samuel L. Jodidi, *Das Verhalten von Säureamiden im Boden*. Verss. über die Ammoniak-erzeugung im Boden durch *Acetamid* und *Propionamid* haben ergeben, daß das Verhalten von Säureamiden sich von dem der Aminosäuren (vgl. Journ. Chem. Soc. London 34. 94; C. 1912. I. 1048.) in bezug auf die Ammoniak-erzeugung nicht unterscheidet. Daraus ergibt sich, daß die NH_3 -Abspaltung im Boden nicht durch chemischen Prozeß, sondern durch Bakterientätigkeit erfolgt. Der Vf. hat einer Anzahl Bodenproben Acetamid und Propionsäureamid in verschiedenen Mengen zugesetzt und nach längerer Einw. den Ammoniakstickstoffgehalt bestimmt. Er fand, daß meistens die Ammoniakproduktion der zugesetzten Menge des Säureamids proportional ist, in einigen Fällen, und zwar wenn eine verhältnismäßig große Menge Säureamid einer kleinen Menge des Bodens zugesetzt

worden war, wurden nur sehr geringe Mengen Ammoniak gebildet. Da nun die Tätigkeit der Bakterien durch chemische Substanzen beeinflusst wird, so geht aus dieser Tatsache hervor, daß die Säureamide die Lebensfunktionen der Bakterien in demselben Sinne wie Säuren, Alkalien oder Salze beeinflussen. Solange die Menge des Säureamids in gewissen Grenzen blieb, wurde Ammoniak entsprechend gebildet, wuchs aber die Menge über diese Grenzen hinaus, so verminderte sich die Ammoniakherzeugung und hörte schließlich fast auf. Die Säureamide können als intramolekulare Salze aufgefaßt werden und müssen als solche, in genügender Menge dem Boden zugefügt, die Tätigkeit der Ammoniak erzeugenden Bakterien untergraben. Durch Propionamid wird nicht ganz soviel Ammoniak erzeugt als durch Acetamid. Wie bei Aminosäuren, so ist auch bei Säureamiden die Ammoniakmenge von der chemischen Konstitution abhängig, Säureamide gleicher Struktur geben ungefähr dieselbe Menge Ammoniak. Die Maximalmengen von Ammoniakstickstoff aus Acetamid und Propionamid betragen 83,43% und 75,14%. (Journ. Franklin Inst. 175. 245—58. März. Chem. Research Lab., Soils Section, Iowa State Coll. Agricultural Experim. Station.)

JUNG.

Francis Marre, *Die Aluminiumnitride*. Vf. erörtert die bisher bekannt gewordenen Verff. zur direkten und indirekten Darst. von Aluminiumnitriden u. den Wert dieser Prodd. für die Landwirtschaft. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 77—81. 16/3.)

DÜSTERBEHN.

A. Zimmermann und **A. Eichinger**, *Über die Düngung von Manihot Glaziovii mit Chilesalpeter*. WILCOX (Hawaii Agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 19. 1910) hat durch Düngung von Manihotbäumen den Ertrag an Kautschuk bis zu 91,8% erhöht. Ein auf der Plantage Grunewald in Deutsch Ostafrika angestellter Vers. ergab durch eine Düngung mit 100 kg Chilesalpeter pro 1 ha nur eine Ertragserhöhung um 6,8%. Die von den Vf. in Amani ausgeführten Verss. ergaben, daß durch die Düngung wohl eine geringe Steigerung erzeugt wird, daß aber die WILCOXSchen Zahlen sicherlich nicht erreicht werden können. (Der Pflanze 9. 77—80. Februar. Amani, D.O.A. Biolog.-landwirtsch. Inst.)

GRIMME.

C. Robert, *Entgiftende Rolle des Calciums gegenüber einigen Nährsalzen in den flüssigen Kulturen von Erbse und Lupine*. Keimlinge, welche auf dest. W. zu keimen begonnen hatten, sistieren ihr Wachstum in einer Lsg. von 0,25% $MgSO_4$ + 0,5% KH_2PO_4 + 0,5% NH_4NO_3 . Fügt man jedoch eine genügende Menge eines Ca-Salzes hinzu, so entwickeln sich die Pflänzchen weiter. Verfasserin stellt fest, daß eine 0,5%ige $CaSO_4$ -Lsg., ohne selbst giftig zu sein, gegenüber den Salzen von Mg, K und NH_4 , welche in den verwendeten Konzentrationen toxisch wirken, entgiftende Wrkkg. ausübt. Diese entgiftende Funktion des Ca zeigt sich auch gegenüber den in gewöhnlichem dest. W. vorhandenen Spuren von Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 915—18. [17/3.*])

GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. Popow, *Über einige Sulfate aus der Umgegend des Georgsklosters in der Krimm*. An den Eruptivgesteinen in der Nähe des Georgsklosters in der Krimm beobachtete Vf. zahlreiche weiße und gelbliche Stellen, welche aus Sulfaten bestehen. Am reinsten erscheint eine als Krusten und nerenartige Gebilde vorkommende Substanz von weißer Farbe. Dieselbe löst sich leicht in HCl u. HNO_3 ; beim Kochen mit W. werden weiße Flocken abgeschieden; über W. zerfließt die

Substanz. Die Analyse ergab: SO_3 36,25%; Al_2O_3 11,42%; Fe_2O_3 Spur; MgO 4,08%; MnO 0,42%; NiO 0,38%; CuO 0,63%; Na_2O 0,40%; H_2O 45,78%; unl. Rückstand 0,74%. Wird die erhaltene Menge CuO , NiO , MnO und Na_2O durch die äquivalente Menge MgO ersetzt, so wird für MgO 5,1% erhalten. Aus diesen Angaben folgt, daß die Zus. des Minerals die folgende ist: $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Das Mineral ist somit ein *Pikkingit*, in welchem ein Teil des Mg durch Cu, Ni, Mn und Na ersetzt ist. Die Gegend des genannten Klosters ist sehr reich an Pyriten, wodurch die B. der Sulfate erklärt wird. Weitere Sulfate werden untersucht. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 253—56. 1/3. 1913. [November 1912.] Neu-Alexandrien. Mineralog. Kabinett d. landwirtschaftl. Hochschule.) FISCHER.

W. Karandjew, *Zur Frage über die chemische Zusammensetzung des Nephelins*. Vf. berichtet über die Resultate seiner Unters. eines auffallend reinen Exemplars des *Nephelins* von Mias im Ural. Seine D.¹⁷ war 2,6295. Die Analyse ergab: SiO_2 43,64%; Al_2O_3 33,84%; CaO 0,41; Na_2O 16,14%; K_2O 5,82%; Glühverlust 0,83%, als Mittel aus 8 Analysen. Die Zus. kann durch folgende empirische Formel wiedergegeben werden: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5})_{11}\text{Al}_{11}\text{Si}_{12}\text{O}_{46}$ oder $5\frac{1}{2}(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{SiO}_2$. Die verschiedenen für *Nephelin* gegebenen Formeln weichen sehr voneinander ab. Nach der Ansicht des Vfs. ist der *Nephelin* als eine feste Lsg. von SiO_2 in dem Al-Silicat $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zu betrachten. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 267—77. 1/3. 1913. [Dezember 1912.] Moskau. Höhere Frauenkurse. Mineralog. Kabinett.) FISCHER.

W. Silbermüntz, *Über einige Mineralien aus dem Ilmengebirge*. In einem Ägirinpegmatit treten Kryställchen von *Malakon* mit D. 4,54 und Zus. 1. auf. Der *Ägirin* ist entweder braun (Zus. 2, entsprechend der Mischung 4, D. 3,52) oder grün (mit Beimengung von Quarz und Linonit, Zus. 3, D. 3,39, entsprechend der Mischung 5). Ein dem *Kyschtym-Parisit* ähnliches Mineral fand sich in Blöcken vom Fluß Borsowka. Farbe und Glanz teerartig, im durchfallenden Licht braunrot, Bruch feimuschelrig, keine Spaltbarkeit, im Kolben wenig W. gebend, mit Borax rote, kalt farblose Perle, in HCl leicht zersetzbar unter Entweichen von CO_2 und Cl, Härte 4,5, D. 4,866, qualitativ nachgewiesen F, H_2O , CO_2 , SiO_2 , Ce, Di, La, Ca, Mn, K und Fe.

	SiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.
1.	30,64	65,67	—	3,29	—	Sp.	—	—	—	—	0,95
2.	50,98	—	0,71	27,44	3,64	1,87	0,42	5,13	9,46	0,42	0,39
3.	54,14	—	1,12	28,21	1,76	1,68	0,19	2,80	8,93	1,10	0,88
4.	80	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$		12	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$		6	$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$		2	$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$
5.	85	"		7	"		7	"		1	"

(Trav. Soc. Natur. St. Pétersbourg 35. 221—44; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 51 bis 52. 15/3. Ref. Doss.) ETZOLD.

Waldemar T. Schaller, *Mineralogische Notizen, Serie 1 und 2*. Der von Vf. und GRATON früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 20. 146; C. 1905. II. 915) beschriebene *Purpurit* wurde von LACROIX (Minéralogie de la France) als identisch mit *Heterosit* befunden. Jetzt will Vf. das Manganphosphat als *Purpurit* und das analoge Eisenphosphat als *Heterosit* bezeichnen. Letzterer von Hill City, Süddakota, hat folgende Zus.

P_2O_5	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	H_2O	Unl.	$\text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$	Summe
43,45	38,36	12,08	1,37	4,82	0,19	Sp.	100,27

Von der *Rutil*gruppe (Rutil, Cassiterit, Mossit, Tapiolit, Nigrin, Iserit, Ainalit, Ilmenrutil und Strüverit) will Vf. nur *Tapiolit*, $(\text{Fe}[\text{TaO}_3]_2)$, Rutil, $(\text{TiO})(\text{TiO}_2)$ und *Cassiterit*, $(\text{SnO})(\text{SnO}_2)$, als selbständige Spezies betrachten, die andern Mitglieder seien nur als Varietäten dieser Mineralien, in denen das eine oder das andere Element vorwiegt, aufzufassen, z. B. sei *Mossit* ein Niobtapiolit. (U. St. Geol. Surv. Bull. 490. 72—79. 509. 9—39; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 46—51. 15/3. Ref. KRAUS.)
ETZOLD.

I. N. Orlow, *Über die Zusammensetzung des Datoliths vom Berge Maschluk und über die Methoden zur Bestimmung der Borsäure in Mineralien*. Das früher beschriebene *Borosilicat* (Annuaire géol. et min. d. l. Russie 13. 21; C. 1912. II. 2139) wurde von LANGWAGEN auf primärer Lagerstätte aufgefunden und als *Datolith* erkannt. (Zus. grauer Krystalle 1, weißer 2). Als beste Methode zur Best. der Borsäure wird folgende erklärt: Destillation der Alkalischmelze mit Methylalkohol u. Salz- oder Schwefelsäure, Auffangen des Borsäureäthers in Alkalilsg. und hierin Best. der Borsäure als Borfluorkalium oder durch Titration.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	42,41	16,18	0,14	32,90	0,12	1,78	1,45	0,21	0,01	5,02	100,22
2.	37,25	21,26	—	36,41	0,15	0,19	0,24	nicht best.		5,24	100,74

(Annuaire géol. et min. d. l. Russie 13. 146—48; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. 38 bis 39. 15/3. Ref. Doss.)
ETZOLD.

Albino Brunner, *Sulfatausblühungen in den Phylliten vom Sonnenburgtunnel der Brennerbahn*. Die Ausblühungen sind bei trockenem Wetter mehlig, bei Regen schlammig oder fettig, sie sind l. in W. und finden sich an den Gesteinswänden u. in Klüften des Phyllits. Die Farbe ist weiß bis braungelb, der Geschmack bitter und salzig oder auch tintig. Auch anderwärts finden sich in Tirol solche Ausblühungen, Vf. unterscheidet einen fast stets gelben und einen weißen Typus. Der erstere ergibt einen ziemlich gleichmäßigen Gehalt an Schwefelsäure und W. (je 36%), 4,60—12,47 Al₂O₃, 4,24—9,34 Fe₂O₃, 1,10—3,78 FeO, 1,12—12,94 MgO, 1,38 bis 4,76 CaO, ist also mit anderen Substanzen gemengter *Halotrichit*. Falls darin Al₂O₃ teilweise durch Fe₂O₃ ersetzt ist, muß die Formel $(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden. Am meisten stimmt dieser *Halotrichit* mit dem von HOCKAUF vom Vlnöstal in Tirol beschriebenen überein (N. Jahrb. f. Mineral. 1888. II. 58). Beim 2. Typus führen alle Analysen ziemlich zu dem gleichen Resultat (siehe ein Beispiel unten). Diese Zahlen lassen sich berechnen als herrührend von einem Gemenge eines Magnesiumsulfats $(\text{MgSO}_4 \cdot 4\frac{1}{2} - 5\text{H}_2\text{O})$, also eines etwas entwässerten Bittersalzes, wahrscheinlich mit Pikromerit u. Glaserit. Entstanden sind die Ausblühungen durch Einw. der aus Pyrit hervorgegangenen Schwefelsäure auf das Gestein.

MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	SiO ₂	Summe
16,96	37,13	0,80	4,44	38,15	2,01	99,49

(Rivista di Min. e Crist. ital. 40. 34 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 42. 15/3. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

F. F. Crout, *Beitrag zur Petrographie des Keweenawangebotes*. Ein Diabas zeichnet sich durch seine Führung von sekundärem Laumontit aus, der seinerseits z. T. wieder eine Pseudomorphosierung erfahren hat. Für das so entstandene Prod. wird die Bezeichnung *Pseudolaumontit* vorgeschlagen, wobei die hervortretendsten Unterschiede gegenüber Laumontit in dem geringeren Gehalt an Ca u.

H₂O, dem größeren an K und Mg und in der Farbe (hellgrün) liegen. 1. Lauthmontit, 2. Pseudolauthmontit.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O—	H ₂ O+	TiO ₂	CO ₂
1.	51,34	22,48	0,55	0,15	0,97	10,68	1,23	0,40	1,66	10,14	—	0,10
2.	53,73	15,08	4,24	2,36	9,12	0,08	0,38	8,02	1,02	5,55	0,03	—

(Journ. of Geology 18. 633—57; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 93—95. 15/3. Ref. WETZEL.)

ETZOLD.

G. Steinmann, *Über gebundene Erzgänge in der Kordillere Südamerikas*. Unter gebundenen Erzgängen versteht Vf. solche, welche an Tiefengesteine, u. zwar vorzugsweise an deren Peripherie, sowie an deren unmittelbare ältere Hülle gebunden sind, und deren Erscheinungsweise von jeher u. in den verschiedensten Gegenden als Beweis für die engen Beziehungen zwischen eruptiven Durchbrüchen und der Erzgangbildung gegolten hat. In Südamerika gehören zu dieser Gruppe die teilweise zinnführenden Blei-, Silber-, Kupfer-, Zink- und Goldvorkommnisse, welche gebunden sind an alttertiäre Massengesteine (Granite, Diorite, Liparite, Trachyte, Dazite, Andesite), die stets wirkliche Intrusionen in der Form von Gängen, steilstehenden Linsen oder Stöcken bilden. (Internat. Kongr. für Bergbau, Hüttenwesen etc. Düsseldorf. Abt. f. prakt. Geologie 1910. 172—79; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 104—5. 15/3. Ref. BERGEAT.)

ETZOLD.

R. T. Chamberlin, *Gase in Gesteinen*. Die von den Gesteinen bei Rotglut abgegebenen Gase zeigen nicht die Zus. unserer heutigen Atmosphäre und lassen sich als primäre Bestandteile des Gesteinsmantels, in letzter Instanz also des Erdinneren, deuten. Aus über 120 Analysen solcher Gase ergibt sich, daß die Gasmenge abzunehmen scheint von den basischen Eruptivgesteinen oder den an Fe + Mg-Mineralien reichen Gesteinen u. den zum Teil schon gasärmeren Meteoriten zu Tongesteinen, krystallinen Schiefen u. zu Sandsteinen. Ältere Gesteine haben mehr Gase als jüngere (metasomatische Wrkg. oder größerer Gasreichtum früherer Magmen), feinkörnige mehr als grobkörnige. Ein Teil, nicht die Gesamtmenge, der beobachteten H, H₂O, CO₂, CO, CH₄, N, H₂S, die bemerkenswerterweise beim einmaligen Erhitzen oft nur teilweise entweichen, können aus gesteinsbildenden chemischen Verb. stammen, die unter den Versuchsbedingungen eine Zers. erfahren. Für einen anderen Teil sind vielleicht Absorptionserscheinungen verantwortlich zu machen (analog der Absorption von H durch Pd, von O durch Ag). Solche „Okklusion“ liegt jedenfalls bei unlängst gefallenem Meteoriten u. bei dem He- u. Ar-Gehalt von Gesteinen vor. Mit in Rechnung zu ziehen, aber nicht von erheblicher Bedeutung sind die Hohlräume von Krystallen. Zu dem ursprünglichen Gasbesitz der Magmen gehörte insbesondere H₂O, dessen Hauptmenge unmöglich als eingewandertes cyclisches W. betrachtet werden kann. Unser cyclisches Oberflächenwasser stammt und erhält Zerschub aus dem Erdinneren, die größten Wassermengen sind allerdings bereits im ersten Jugendalter der Erde frei geworden. CO₂ gehört ebenfalls zum ursprünglichen Besitz der Magmen. Beim Freiwerden aus dem Lavafuß reagieren die genannten beiden Gase wahrscheinlich aufeinander unter B. von CO und CH₄, die auch beim Erhitzungsvers. zu konstatieren sind. O findet sich im Gesteinsmantel der Erde nur gebunden. Der Erdkern ist sicher sehr O-arm, die Erdrinde nicht extrem O-reich, sondern suboxydiert. Der atmosphärische O wurde in einem sehr jugendlichen Alter der Erde aus O-Verb. (namentlich H₂O) frei und erfährt erst seit dem Bestehen pflanzlichen Lebens eine Vermehrung infolge der Zers. von CO₂. Die Annahme vom primären Gasgehalt der Gesteine u. des Erdinneren steht auch im besten Einklange mit der

Planetesimalhypothese. (Journ. of Geol. 17. 534—68; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 68—69. 15/3. Ref. WETZEL.)

ETZOLD.

G. J. Finlay, *Die Berechnung der normalen Zusammensetzung vulkanischer Gesteine*. Vf. gibt eine Anleitung, die chemische Klassifikation analysierter Massengesteine vorzunehmen, und bezieht sich dabei auf das bekannte Werk von CROSS, IDDINGS, PIRSSON und WASHINGTON. An 23 Analysenbeispielen werden die einzelnen Schritte der Überlegung ausgeführt, nach der die Verteilung der Oxyde auf die massengesteinsbildenden Mineralien zu regeln ist. Die letzteren (insgesamt 30) werden in salische u. femische Gemengteile getrennt. Unter den femischen werden Al_2O_3 -haltige Minerale nicht aufgezählt, so daß beispielsweise der Glimmergruppe kein Platz unter den 30 Gesteinskomponenten reserviert bleibt, andererseits spielt nicht selten von den salischen Mineralen nicht beanspruchtes Al_2O_3 eine Rolle als Korund. Nach Berechnung der Molekularproportionen aus den Gewichtsprozenten werden für jedes Oxyd die Anteile an den salischen u. sodann an den femischen Mineralien aufgesucht, was namentlich bei den 8 Oxyden SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O der Kenntnis der verschieden großen Affinitäten zwischen einzelnen miteinander abzusättigenden Oxyden bedarf. Diese Verschiedenheit tritt im Berechnungsschema in der Reihenfolge der aus den Oxyden zusammensetzbaren gesteinsbildenden Mineralien hervor, welche Reihenfolge übrigens einer gewissen Abänderung unterliegt (Fehlen oder Hinzutreten mancher für einzelne Gesteinsgruppen bezeichnender Gemengteile zu der gewöhnlichen Mineralkombination). Unter den möglichen Mineralien sind die mit charakteristischen Elementen u. einfachen Molekülen (Apatit, Ilmenit, Zirkon) zuerst zu entfernen. Die Summen der salischen und femischen Gemengteile werden als systematisch wertvoll für sich gebildet. (Journ. of Geol. 18. 58—92; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 70—71. 15/3. Ref. WETZEL.)

ETZOLD.

E. S. Bastin, *Die chemische Zusammensetzung als Mittel zur Erkennung metamorpher Sedimente*. Vf. legt seinen Betrachtungen über die Diagnose krystalliner Gesteine mit Schiefer- oder Blätterstruktur (foliates) folgende Nomenklatur u. Einteilung zugrunde: I. Primary foliates, Massengesteine mit primärer Schicht- oder Schieferstruktur (Fluidalstruktur). II. Secondary foliates, krystalline Schiefer, und zwar 1. Metagneous (α metaplutonic, β metavolcanic) und 2. metasedimentary (α siliceous, β calcareous, γ pelitic, δ frangitic) foliates. III. Injection foliates, Injektionslamellen mit Schieferstruktur teils primärer, teils sekundärer Entstehung. — Die chemische Analyse ermöglicht nicht in allen Fällen die Einordnung der „Foliated“ in diese Systematik. Dynamometamorphe, zu irgend einer Zeit Verwitterungsprozessen ausgesetzt gewesene Massengesteine verlieren ihre chemische Eigenart gegenüber den metasedimentary foliates. Ein die Gesteine chemisch einander nähernder Verwitterungsprozeß ist namentlich bei einstigen Ergußgesteinen in Erwägung zu ziehen. Bei durch frühere Zersetzungsvorgänge nicht veränderten Gesteinen gelten die durch Vf. den Arbeiten von ROSENBUSCH, GRUBENMANN und VAN HISE entnommenen und ausgebauten Kriterien: Für die Zugehörigkeit zu II., 2 α u. β liegen die chemischen Kennzeichen auf der Hand, für die Zugehörigkeit zu II., 2 γ u. δ u. gegen die zu II., 1 sprechen folgende chemische Eigenschaften: 1. Vorherrschen von Mg vor Ca (besonders zuverlässiges Kennzeichen bei 10% Überschuß und basischem Gestein). 2. Vorherrschen von K vor Na (für sich von geringem, in Verb. mit 1 von großem Wert). 3. Ggw. von Al_2O_3 in reichlicherer Menge (+5%, sicher bei +10%), als zur Absättigung von K_2O , Na_2O u. CaO im Verhältnis 1 : 1, d. h. in der für die gewöhnlichen Massengesteinsminerale charakteristischen Menge genügt. 4. Si-Überschuß, wobei aber auf die rein petrographische

Klassifikation des Gesteins Rücksicht zu nehmen (Gültigkeit hauptsächlich bei Gneisen und Glimmerschiefern) und daran zu denken ist, daß Silication auch bei metamorphosierenden Prozessen eingetreten sein kann. Die Kenntlichkeit metamorpher Pelite beruht darauf, daß ihr chemischer Bestand sich während der Metamorphose nur wenig in Richtung auf den der Massengesteine ändert. Die Pelite und pelitischen, krystallinen Schiefer werden vom Vf. in das quantitative, amerikanische System eingeordnet. (Journ. of Geol. 17. 445—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 72—73. 15/3. Ref. WETZEL.) ETZOLD.

Paul Rohland, *Die Einwirkung von Hydroxylionen auf Kolloidtone*. (Vgl. S. 57.) Tonemulsion wird durch Natronlauge ausgeflockt. Der Vorgang scheint reversibel zu sein, da die Flocken nach einiger Zeit wieder in den alten kompakten Zustand zurückkehren. Die Erscheinung ist abhängig von der Konzentration der OH-Ionen sowie von der Art oder Konstitution des Tons. Verschiedene Tone unterscheiden sich sehr wesentlich in ihrem Verhalten gegen Lauge, so daß ein Ton die mehrfache Menge an OH-Ionen zur Ausflockung braucht als ein anderer. Auch bestimmte Kaoline zeigen ein ähnliches Verhalten. Die ausflockende Wrkg. der Hydroxylionen ist praktisch von Wert: beim Kolloidtonreinigungsverfahren für Fabrik- und Abwässer, bei der Kaolinschlemmerei, durch Beschleunigung der Sedimentation, bei der „Mergelung“ des Ackerbodens, durch Auflockerung. (Biochem. Ztschr. 49. 447—50. 31/3. [9/2.]) RIESSER.

Irving C. Allen und George A. Burrell, *Verflüssigte Produkte aus Naturgas, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung*. Es wird die Zus. natürlich vorkommender Gase, ihre Verflüssigung und die Verwendung der durch Verflüssigung erhaltenen Prodd. besprochen. Die flüssigen Prodd. enthalten gewöhnlich Methan und seine Homologen bis zu den Heptanen. (Chem. News 107. 149—52. 28/3. u. 158—61. 4/4. Departm. of the Interior Bureau of Mines, Washington.) JUNG.

Analytische Chemie.

Siegfried Hilpert, *Notiz über die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff*. Es werden einige Fälle mitgeteilt, in denen sich die Befechtung des zur Verbrennung dienenden Sauerstoffs als vorteilhaft erwiesen hat. Der Sauerstoff passierte vor dem Brennrohr eine mit W. beschickte Waschflasche und der Wasserdampf wurde durch eine gute, vor dem Kaliapp. eingeschaltete Chlorcalciumröhre absorbiert. Diese Best. mit feuchtem Sauerstoff erwies sich vorteilhaft bei Mangan- und Magnesiumcarbiden mit hohem Kohlenstoffgehalt. Bei Kohlenstoff-, Chrom- und Chromwolframstählen gelang es mit ihr, die Verbrennung unterhalb 950° durchzuführen (nur bei einem 80%ig. Ferromangan mit 3,16% C waren Steigerung der Temp. auf 1050° und längeres Erhitzen notwendig.) — Auch bei der organischen *Elementaranalyse* ließ sich der feuchte Sauerstoff in manchen Fällen anwenden, z. B. bei der Verbrennung von Aluminiumphenyl, besonders aber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. So wurde Hippursäure zunächst ohne Kupferoxyd im Schiffehen u. ohne Sauerstoffzufuhr verkohlt; dann wurden feuchter Sauerstoff oder Luft eingelassen und nun verbrannte die Kohle leicht bei dunkler Rotglut. Ebenso war es bei Glykokoll, Alanin u. Carbazol. (Möglicherweise beruht die Schwerverbrennlichkeit der Kohle nur auf dem Mangel an Wasserdampf.) — Will man in der gleichen Portion den Wasserstoff bestimmen, so verbrennt man wie üblich, wechselt die Chlorcalciumröhren und wendet nun den feuchten Sauerstoff an. Vorsicht muß man lediglich

bei der Behandlung der reduzierten Kupferspirale üben. Zweckmäßig ist es, zur Absorption der letzten Spuren von Feuchtigkeit eine ca. 5 cm lange, mit P_2O_5 beschickte, gerade Röhre zwischen Chlorcalciumturm und Kaliapp. einzuschalten. — In derselben Weise wie die Hippursäure wurde auch die *Phenylphosphorsäure*, $C_6H_7O_4P$, leicht verbrannt. — Die nasse Verbrennung mit Chromschwefelsäure läßt sich durch dieses Verf. wohl stets umgehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 949—52. 12/4. [25/2.] Anorg.-chem. Abt. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Oskar Loew, *Mitteilung über den Einfluß des Kalkmagnesiaverhältnisses auf das Pflanzenwachstum*. Mit Bezugnahme auf die Arbeit von GILE und AGETON (S. 1136) teilt Vf. mit, daß eine Pflanze nur dann ohne Nachteil einen großen Überschuß von Kalk im Boden vertragen kann, wenn sie den von ihr aufgenommenen Überschuß in ihrem Organismus durch Umwandlung in oxalsauren Kalk unschädlich machen kann. Die Annahme, daß das Wachstum von Zuckerrohr unabhängig von dem Kalk-Magnesiaverhältnis sei, ist ungerechtfertigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 257—58. März. München. Hyg. Inst.) GRIMME.

A. Rosam, *Eine einfache Methode zur Beurteilung des Gärungsvermögens verschiedener Futterstoffe, der Milch und des Katalaseenzymys der Milch*. Es wird die WALTERSche Gärungsprobe in etwas abgeänderter Form benutzt wie folgt: Die Probegläschen, von Gestalt langgestreckter Erlenmeyerkölbechen oder Probierröhren, werden mit Gummistopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr führt, das etwa 5 cm in das Probeglas hinabreicht und etwa 30—50 cm darüber hinausragt. Von Futter wird eine bestimmte Menge in das Probeglas gebracht, und das Glas bis zum Stöpsel vollkommen mit W. gefüllt; dann wird der App. auf 35—40° erwärmt, am besten im Thermostaten. Die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr wird nach Ablauf von 20—30 Minuten nach Verbringen in den Thermostaten bestimmt und nach einigen Stunden wieder. Aus dem Höhenunterschiede und der Zeit wird auf das Gärungsvermögen geschlossen. Als Grundlage für Vergleiche dient jene Gärung, die in 3 Stdn. die Fl. auf eine Höhe von 30 cm emportreibt; diese Gärung wird mit $\frac{30}{3} = 100\%$ bezeichnet. Auf 50 ccm Inhalt des Probegläschens entfallen dabei 1—5 g des zu prüfenden Stoffes. Bei Beurteilung der Gärungswirkung von Futterstoffen auf Milch werden die Probegläschen anstatt mit W. mit sterilisierter Milch gefüllt. Nach vorstehendem wurde das *Gärungsvermögen* ermittelt von Zuckerrüben zu 43—60%, frischen Futterschnitzeln 30—50%, sauren Futterschnitzeln 10—18%, trockenen Schnitzeln 25—40%, frisches unreines Krautblatt 40—60%, Kleie 50—70%, Heu 30—45%, frische Treber 0,5—5%, unreines Streustroh 65%, Fäkalien 50—70%, Milch 4—20%. Die größte Menge von Gas wird bei 35—40° gebildet. Das Verf. kann auch zur Beurteilung des *Katalasegehaltes* der Milch dienen; es wird dazu die Milch mit H_2O_2 (auf 150 ccm Milch 50 ccm 1%ig. H_2O_2) versetzt und im App. auf 25° erwärmt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 193—95. 1/4. Pilsen. Milchvers.-Stat.) RÜHLE.

Maurice Lombard, *Eine praktische Methode zur Bestimmung der Nitrite in den Trinkwässern*. Vf. empfiehlt, die Nitrite durch die Tropölinfärbung colorimetrisch zu bestimmen, wobei als Typlsgg. Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ benutzt werden, die den Vorteil besitzen, beständig zu sein. Man stellt sich zuerst Lsgg. von bekanntem Nitritgehalt her, bringt dieselben mit dem weiter unten genannten Reagens in Rk. und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit solchen von angesäuerten $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg., die dann ein und für allemal als Typlsgg. aufbewahrt werden. Das Reagens stellt man sich in der Weise her, daß man in 100 ccm gesättigter

NH_4Cl -Lsg. in der Wärme 1 g Sulfanilsäure löst, darauf 1,5 g Phenol zugibt und schließlich 100 ccm $\frac{2}{1}$ -n. HCl zusetzt. 50 ccm der fraglichen nitritartigen Fl. versetzt man mit 1 ccm Reagens, läßt mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. einwirken, macht mit NH_3 alkal., wozu 1 ccm reichlich genügt, und vergleicht die entstandene Färbung mit den erwähnten Typplsgg. Man kann durch diese Methode den Nitritgehalt bis auf 0,1 mg, bezw. 0,5 mg genau bestimmen, wenn das W. zwischen 0,1 und 1 mg, bezw. zwischen 1 u. 5 mg Nitrit pro l enthält. Am besten arbeitet man mit einem Nitritgehalt von 0,1—1 mg pro l. Das fragliche W. darf höchstens schwach getrübt sein. — Wenn das Reagens nur selten gebraucht wird, so ist es vorzuziehen, die 100 ccm $\frac{2}{1}$ -n. HCl durch 100 ccm W. zu ersetzen und bei Bedarf den 50 ccm des fraglichen W. je 1 ccm dieses modifizierten Reagenses und 1 ccm n. HCl zuzusetzen. — Sollte beim Zusatz des NH_3 die Fl. sich trüben, so setze man noch etwas festes NH_4Cl zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 304—9. 20/3.) DÜSTERR.

K. O. Larsson, *Ein Verfahren zur Chlorbestimmung in Harn und Blut*. Das Verf. beruht auf einer Beobachtung von J. BANG, derzufolge der Harn beim Schütteln mit Blutkohle von allen mit AgNO_3 reagierenden Substanzen, mit Ausnahme der Chloride, insbesondere von den Purinkörpern, befreit wird. In der filtrierten wasserhellen, farblosen Lsg. kann das Cl nach MOHR sehr scharf titriert werden. Zur Ausführung der Best. werden 20 ccm Harn, dessen spezif. Gewicht 1025 nicht überschreiten soll, bei saurer Rk. mit 1 g Blutkohle (Carbo sanguinis puriss. pro analysi, MERCK; nicht jedes andere Präparat ist brauchbar) in einem Becherglas während 10 Min. dann und wann geschüttelt. Nach dem Filtrieren durch ein trocknes Filter titriert man 10 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg., mit K_2CrO_4 als Indikator. Die so erzielten Resultate sind sehr exakt. Zur Best. der Chloride im Blut werden 5—10 g (weniger zu nehmen ist nicht ratsam) in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit ca. 50 ccm kochender, 2%ig. MgSO_4 -Lsg. versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen 40%ig. Essigsäure wird die Koagulation im Wasserbade beendet. Man kühlt ab, füllt mit W. bis zur Marke und schüttelt gut durch. Nach einiger Zeit gießt man die Fl. in ein mit 3 g Blutkohle beschicktes Becherglas, schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten. 50 ccm des Filtrats dienen zur Cl-Best. nach MOHR. Die Probeanalysen zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den nach der Veraschung erhaltenen Werten. (Biochem. Ztschr. 49. 479—85. 31/3. [25/2.] Lund. Medizin. chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Koehler und Marqueyrol, *Beitrag zur Kenntnis der Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in den Nitrocellulosen*. (Vgl. MARQUEYROL u. FLORENTIN, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 231; C. 1911. I. 1442). Vff. haben den Einfluß der Dauer des Aufenthaltes des Nitrocellulose- H_2SO_4 -Gemisches in der Nitrometerkugel auf die nitrometrische Methode studiert und gleichzeitig den Reinheitsgrad der im Nitrometer und im modifizierten SCHLOESINGSchen App. sich entwickelnden Gase ermittelt. Es ergab sich, daß das NO des Nitrometers reiner ist, als dasjenige des SCHLOESINGSchen App., und daß bei der nitrometrischen Methode nahezu identische Resultate erhalten werden, wenn das Nitrocellulose- H_2SO_4 -Gemisch zwischen $5\frac{1}{2}$ u. 24 Stdn. lang in der Nitrometerkugel geblieben ist. Man muß annehmen, daß sich gleichzeitig N-haltige Prodd., welche ihren N im Nitrometer nicht entwickeln, und Gemische von CO u. CO_2 bilden, derart, daß ein Ausgleich zwischen beiden stattfindet, wodurch die Resultate nahezu konstant bleiben. — Bei der längeren Einw. der H_2SO_4 auf die Nitrocellulose entwickelt sich CO und CO_2 , d. h. diese Gase entstehen in der Nitrometerkugel und nicht im Reaktionsgefäß. Die CO_2 , welche in dem Nitrometergas enthalten ist, war also von der H_2SO_4 der Kugel gel. worden. Es wäre demnach zu empfehlen, zur Auflösung der Nitrocellulose möglichst wenig

H_2SO_4 zu verwenden und das Volumen der Nitrometerkugel zu vergrößern. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 91—95. 15/3.)

DÜSTERBEHN.

G. Meillère, *Über die Bestimmung des Kaliums in Form von Chloroplatinat.* Das Mitausfallen von in A. unl. Natriumchloroplatinat wird vermieden, bezw. unschädlich gemacht, wenn man das zur Trockene gedampfte Gemisch der Alkalichloroplatinate nicht mit A., sondern mit Aceton behandelt, welches nur das Kaliumchloroplatinat ungel. läßt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 281—82. 16/3.)

DÜSTERBEHN.

G. Gnérin, *Über die Prüfung des zu radiographischen Untersuchungen dienenden Bariumsulfats.* Das für radiographische Unterss. bestimmte $BaSO_4$ darf keine l. Ba-Salze enthalten. Man verteilt 15—20 g des fraglichen $BaSO_4$ in 100 ccm 1%ig. wss. HCl, gibt nach einigen Minuten etwas Filtrierpapierbrei hinzu und filtriert die Fl. klar ab. Das Filtrat, welches beim Verdampfen keinen merklichen Rückstand hinterlassen darf, wird einerseits mit verd. H_2SO_4 , andererseits nach vorausgegangener Neutralisierung durch NH_3 mit $K_2Cr_2O_7$ auf die Ggw. von Ba geprüft; in beiden Fällen muß die Fl. klar bleiben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 282—83. 16/3. Nancy. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

W. E. von John, *Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom unter Druck.* Vgl. MAHLER und GOUTAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1702; C. 1912. II. 635). Bei der vom

Vf. beschriebenen Einrichtung für Kohlenstoffbest. Fig. 22 findet die Verbrennung bei etwa 1 Atm. Druck statt. Die eigentliche Verbrennungsvorrichtung trägt der Gummistopfen des Erlenmeyerkolbens D. Durch den Gummistopfen f führen ein Kupferrohr a und zwei Elektroden c mit auswechselbaren Enden d. b ist ein Träger für den Magnesiaiegel g. e ist eine aus Asbest u. Glimmer hergestellte Spule zum Schutze des Gummistopfens. Durch Öffnen des Hahnes G läßt man die KOH-Lsg. in das Gefäß B fließen, dann schließt man die beiden Gummischläuche CB u. läßt durch h Sauerstoff aus der Bombe nach B einströmen, bis fast alle Fl. nach A gestiegen ist. Die Quetschhähne werden jetzt etwas geöffnet, so daß etwas Sauerstoff durch die Flaschen C streicht, die als Sicherheitsventile dienen. Das zu analysierende Material wird in den Magnesiaiegel gegeben und das Kupferrohr a mit dem Ventil b verbunden. Nun füllt man den Erlenmeyerkolben in der Vorrichtung F mit Sauerstoff und läßt NaOH von bekanntem Titer hineinlaufen, verschließt schnell mit dem Gummistopfen und führt den Elektroden die elektrische Energie zu. Nach der Verbrennung läßt man den Erlenmeyerkolben sich abkühlen und titriert darin direkt. Anwesenheit von Schwefel bis zu 0,8% und Phosphor

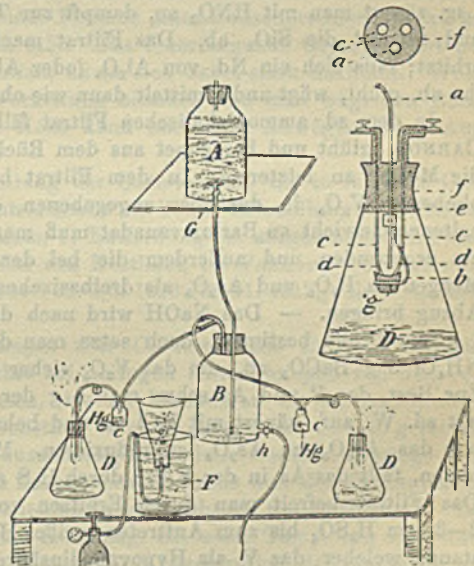


Fig. 22.

XVII · 1.

bis zu 2% bleiben ohne Einfluß auf die Kohlenstoffbest. (Chem.-Ztg. 37. 426 bis 427. 8/4.) JUNG.

Sidney Crook, *Manganbestimmung in Gold, Ferromangan, Spiegeleisen usw.* Man löst 2 g der Probe mit der geeigneten Säure, raucht mit 10 ccm konz. H_2SO_4 ab, nimmt mit H_2O auf, setzt eine Aufschwemmung von gefällttem ZnO zu, bis alles Fe gefällt ist, filtriert den Rückstand ab, löst ihn in H_2SO_4 und wiederholt die Fällung. Die vereinigten Filtrate füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf und titriert mit $KMnO_4$. (Chem. News 107. 157. 4/4. Public Analyst's Office Swansea.)

JUNG.

G. Chesneau, *Analyse der käuflichen Vanadinsäure.* Man bestimmt in 1 g der Probe das W. bei 120° und den Glühverlust bei Rotglut im Muffelofen. War das Handelsprod. in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzt worden, so kann man beim Glühen eine Gewichtszunahme erhalten. Weiter schm. man 1 g der fein pulverisierten Probe mit 2–3 g Soda, die 10% Salpeter enthält. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit sd. W. gehen V_2O_5 , SiO_2 und Al_2O_3 in Lsg., während Fe_2O_3 , Mn_2O_4 , $CaCO_3$ und $MgCO_3$ ungel. bleiben. Man filtriert den Nd. ab, löst ihn in HCl und analysiert die Lsg. in üblicher Weise. Das abgeschiedene Fe_2O_3 und das Filtrat der Magnesiafällung können noch Milligramme von V_2O_5 enthalten; man schm. das Fe_2O_3 mit Soda, laugt die M. mit h. W. aus, säuert die Lsg. mit HNO_3 an, vereinigt sie mit dem gleichfalls angesäuerten Magnesiafiltrat, dampft die Fl. auf ein kleines Volumen ein und bestimmt in diesem die Spuren von V_2O_5 mittels H_2O_2 auf colorimetrischem Wege. Die das V_2O_5 , SiO_2 und Al_2O_3 enthaltende alkal. Lsg. säuert man mit HNO_3 an, dampft zur Trockne, nimmt mit HNO_3 wieder auf und filtriert die SiO_2 ab. Das Filtrat macht man schwach ammoniakalisch und erhitzt; falls sich ein Nd. von Al_2O_3 (oder $AlPO_4$ und $AlAsO_4$) bildet, filtriert man ihn ab, glüht, wägt und ermittelt dann wie oben die Spuren von mitgerissenem V_2O_5 .

In dem sd. ammoniakalischen Filtrat fällt man das V_2O_5 durch $Ba(NO_3)_2$ nach CARNOT, glüht und berechnet aus dem Rückstand, welcher 37,24% V_2O_5 enthält, die Menge an letzterem. In dem Filtrat bestimmt man die Spuren von gel. geliebtem V_2O_5 in der oben angegebenen, colorimetrischen Weise. Von dem erhaltenen Gewicht an Bariumvanadat muß man gegebenenfalls die sich weiter unten ev. ergebenden und außerdem die bei der Fällung des Al_2O_3 ev. mitgerissenen Mengen an P_2O_5 und As_2O_5 als dreibasisches Bariumphosphat, bezw. -arseniat in Abzug bringen. — Das $NaOH$ wird nach der Methode von LAWRENCE SMITH in 1 g der Probe bestimmt, doch setze man dem Gemisch von 8 g $CaCO_3$ und 1 g NH_4Cl 3 g $BaCO_3$ zu, um das V_2O_5 sicher im unl. Rückstand zurückzuhalten. — Zur Best. des P und As schm. man 5 g der Probe mit 10 g Soda, nimmt die M. mit sd. W. auf, säuert mit HCl an und behandelt die Lsg. in der Kälte mit SO_2 , um das As_2O_5 zu As_2O_3 zu reduzieren. Man verjagt sodann die SO_2 durch Erhitzen, fällt das As in der Kälte durch H_2S aus und bestimmt es in üblicher Weise. Das Filtrat befreit man durch Erhitzen vom H_2S , dampft es nach Zusatz von 2–3 ccm H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer H_2SO_4 -Dämpfe ein, vermischt den Rückstand, welcher das V als Hypovanadinsäure enthält, mit dem gleichen Volumen Molybdänreagens und einigen Grammen NH_4NO_3 , erwärmt 2 Stdn. auf 40° , filtriert den Ammoniumphosphormolybdätniederschlag ab und bestimmt den P in üblicher Weise. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 108–11. 15/3. Paris. École des Mines.)

DÜSTERBEHN.

C. M. Pence, *Anwendung von Kaliumpermanganat zur quantitativen Bestimmung einiger organischer Verbindungen.* Nach einer Besprechung der Literatur schildert Vf. seine eigenen Verss.: In einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben gibt man 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. u. 3–4 g $NaHCO_3$, fügt unter beständigem Umschwenken

25 ccm einer Lsg. von 0,4 g *Phenol* in 1 l W. hinzu kocht 5—10 Min. und kühlt auf ca. 60° ab. Mit verd. H_2SO_4 ansäuern, 2 Minuten stehen lassen, auf Zimmertemperatur abkühlen, mit Wasser verd. und 5 ccm 20%ig. KJ-Lösung zugeben. Ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfat titrieren. Indicator Stärke. Berechnung: 25 ccm $KMnO_4$ -Lsg. — verbrauchte ccm Thiosulfatlsg. = ccm $KMnO_4$ verbraucht zur Oxydation des Phenols. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ Lsg. = 0,000336 g Phenol. — Weitere Verss. ergaben, daß sich Kresol, käufliches Kresol und Guajacol nicht quantitativ durch $KMnO_4$ oxydieren lassen. Dagegen wurden bei der Best. von *Phenolen ohne CH_3 -Gruppe* (Pyrogallol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon) quantitative Werte erhalten. Benzoesäure wird nur sehr schwer angegriffen, andererseits lassen sich Salicylsäure und Salol glatt oxydieren. Es scheint, daß das freie Phenolmolekül die Oxydation begünstigt. Sind die zu prüfenden Verb. in W. unl., so werden sie durch tropfenweisen Zusatz von $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in Lsg. gebracht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 218—20. März 1913. [10/5. 1912.*] Indianapolis. Abt. f. Chem. Unterss. von ELI LILLY u. Co.) GRIMME.

Böla Lach, *Über die Verarbeitung von Seifenunterlaugen*. Die Unterlaugen sind in letzter Zeit immer glycerinärmer geworden, enthalten manchmal jetzt nur noch 1—2% Glycerin, im Durchschnitt etwa 6%. Bei der *Bewertung von Rohglycerin* muß man außer dem Glyceringehalt auch den Aschengehalt und den sogenannten Koks ermitteln. Zur Best. des letzteren werden in einer etwa 50 bis 100 ccm fassenden Platinschale oder in einem Porzellantiegel 10—20 g von dem Unterlaugenglycerin vorsichtig abgebrannt, indem man von unten mit einer kleinen Flamme erwärmt und von oben die blaue Flamme eines Bunsenbrenners direkt auf die Oberfläche des Glycerins streichen läßt. Das feuerfangende Glycerin darf nur langsam zum Abbrennen gebracht werden, da es sich dabei stark aufbläht. Wenn die M. aufhört zu brennen, ist die Verkokung beendet, und man wägt den Rückstand (Differenzen bis zu $\frac{1}{2}$ %). Der Koks kann nach dem Abwägen durch Ausglühen noch zur Aschenbest. dienen.

Vf. bespricht ferner die Verarbeitung der Unterlaugen, die in folgende Operationen zerfällt: a) Ausstechen, b) Neutralisieren mit $SS.$, c) Behandlung mit Alkalien, d) Filtration, e) Eindampfung im Vakuum, f) Entfernung der ausgeschiedenen Salze, g) Dest. des Glycerins, h) Eindampfen des Destillats im Vakuum. (Seifensieder-Ztg. 40. 193—94. 19/2. 229—31. 26/2. 261—63. 5/3. 1913. [28/11. 1912.] ROTH-Cöthen.

Edward G. Parker, *Untersuchungen über Cellulose*. Die *Best. der Cellulose* nach den verschiedenen Methoden führt bei geringen Abweichungen von den Vorschriften zu verschiedenen Ergebnissen, wie im besonderen an der LANGESCHEN Methode gezeigt wird, bei der 10 g Substanz in einer Retorte mit 30—40 g reinem KOH und 30—40 ccm W. bei 180° zusammengeschmolzen werden. Geringe Veränderungen der Temp., der Dauer des Zusammenschmelzens und der Konzentration der Reagenzien liefern beträchtlich voneinander abweichende Cellulosezahlen. Bei Anwendung eines konstanten Volumens KOH-Lsg. bei einer Temp. von 130—140° nach bestimmten Zeiten, deren Länge von der Konzentration der Kalilauge abhängt, ließ sich in Baumwolle ein konstanter Gehalt von vermutlich reiner Cellulose feststellen. Diese Änderung der LANGESCHEN Schmelzmethode gibt ein Kriterium für den *Cellulosegehalt in Baumwolle*. Durch Veränderung der Konzentration der Kalilauge kann die Zeit, die zur Erzielung dieses konstanten Gehaltes notwendig ist, geändert werden. Innerhalb der untersuchten Grenzen brauchen die verd. Lsgg. die kürzere Zeit. Ob die benutzte Methode sich auch für andere Cellulosearten anwenden läßt, muß erst untersucht werden. Baumwolle, die aus der SCHWEITZERSCHEN Lsg. wieder ausgefällt worden ist, reagiert mit kautischer

Pottasche erheblich schneller. Die Ergebnisse sind aber noch unregelmäßig. Verbandwatte enthält ungefähr 92–93% normale Cellulose, 4–5% andere Cellulose usw., die in KOH l. ist, und 3,25% Feuchtigkeit. (Journ. of Physical Chem. 17. 219–29. März. CORNELL Univ.) MEYER.

R. Pfister und W. Leuze, *Tabelle der berechneten Trockensubstanz der Milch nach der Fleischmannschen Formel*. Die Tabelle läßt die Werte, die nach der Formel $t = 1,2f + 2,665 \left(\frac{100s - 100}{s} \right)$ (t = Trockensubstanz in %, f = Fettgehalt in %, s = D.¹⁵) zu berechnen sind, unmittelbar entnehmen für Werte von f von 0,10–6,00, steigend um 0,05, und für Werte von s von 1,0190–1,0400, steigend um 0,0001. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 97–103. 15/2. 134–38. 1/3. 169–73. 15/3. 196–200. 1/4.) RÜHLE.

K. A. Hasselbalch, *Verbesserte Methodik bei der elektrometrischen Reaktionsbestimmung biologischer Flüssigkeiten*. Es ist gelungen, einige Übelstände zu beheben, die der vom Vf. angegebenen „Schaukelmethode“ zur Best. der H-Ionenkonzentration in CO₂-haltigen Fll. (vgl. Biochem. Ztschr. 30. 317; C. 1911. I. 683) anhaften. Das von MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 18. 317; C. 1909. II. 550) empfohlene geringe Eintauchen der Elektrode bewährt sich besonders in den Fällen, wo es auf ein schnelles Arbeiten ankommt. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Messung bei Fll., die salzhaltig und dabei arm an Verb. sind, die als „Puffer“ die c_H festlegen, und die wegen ihres CO₂-Gehaltes geschaukelt werden müssen. Hier tritt nach wenigen Minuten oder Sekunden ein Fallen des

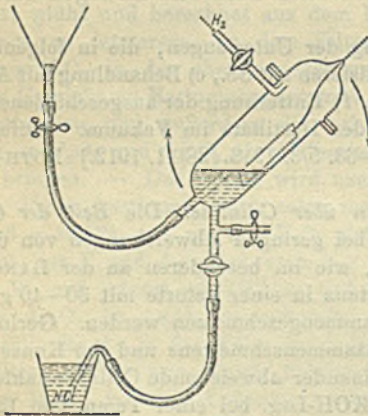


Fig. 23.

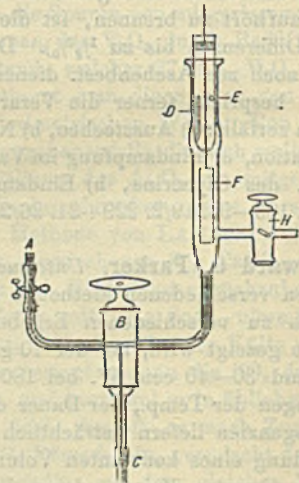


Fig. 24.

Potentials ein, und eine brauchbare Konstanz ist nicht zu erhalten. Besonders bei Meerwasser und Blutkörperchenaufschwemmungen war diese unliebsame Komplikation zu beobachten. Eine Abhilfe ist dadurch geschaffen worden, daß der in Fig. 23. wiedergegebene App. in der Richtung und Ausdehnung, welche die Pfeile angeben, maschinell permanent geschüttelt wird, wobei die platinierete Elektrode von der Fl. total überspült wird. Die Ablesungen des Elektrometers werden

während des Schaukelns vorgenommen. Bei Meerwasser genügt 2—3 malige Erneuerung der Fl.; aus den 3 oder 4 so gewonnenen Werten kann der Schlußwert von p_{II} mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ extrapoliert werden. Bei unverd. Blut genügt eine einzelne Erneuerung der Portion.

Wo nur ganz kleine Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen, benutzt Vf. den in Fig. 24 abgebildeten kleinen App., der die Messung der c_{II} des Blutes bei natürlicher CO_2 -Spannung gestattet. Das mittels einer Glasspritze in einer Menge von 2—3 cem entnommene Blut wird in der Spritze selbst mit Lungenluft der Versuchsperson geschüttelt, d. h. mit CO_2 von der alveolaren Spannung gesättigt. Der App. wird zunächst von A aus bei horizontal gestelltem Hahn B und Kommunikation des Schlitzes im Schliff D mit dem Bohrloch E mit H_2 gefüllt. Von A aus wird, bei entsprechender Stellung des Hahnes B , zunächst der Capillarschlauch C mit dem Blute gefüllt. Dann wird B wieder horizontal gestellt, Hahn H geöffnet und das Blut bis zum horizontalen Ansatz bei H getrieben, so daß die Elektrode F 3—4 mm eintaucht. Endlich werden die Hähne B und H umgedreht, wodurch bei C die Verbindung mit der 3,5-n. KCl-Lsg. bewerkstelligt wird, und der kleine Schlauch A zugeklemt. Nach Herst. der nötigen Drahtverbindungen zum Elektrometer etc. kann das Schütteln beginnen. Die Erneuerung des Blutes geschieht einfach von A aus mit dem Rest des Spritzeninhaltes, nachdem Hahn B horizontal gestellt und H geöffnet ist. Zwei als Beispiele angeführte Messungen an Meerwasser und an menschlichem Blut, die erste in Fig. 23, die zweite in Fig. 24 ausgeführt, zeigen die Zuverlässigkeit der neuen Anordnung. (Biochem. Ztschr. 49. 451—57. 31/3. [15/2.] Kopenhagen. Lab. des FINSEN-Inst.) RIESSER.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1912*. Zusammenfassende Darst. der neuesten Forschungsergebnisse. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 181—97. 4/4. [26/2.]) JUNG.

C. Stiepel, *Beitrag zur Analyse von Abfallfetten*. Bei Knochenfetten besteht die Asche vornehmlich aus kohlensaurem Kalk, bei den abfallenden Ölen u. Fetten fast ausschließlich aus Soda. Dieser Aschengehalt entstammt im wesentlichen der im Fett ursprünglich vorhandenen Seife dieser Basen, weshalb man nach Ermittlung des prozentualen Aschengehaltes eine annähernde Rückrechnung auf den prozentualen Gehalt an Seife im Untersuchungsprod. vornehmen kann. Für technische Zwecke kann nun neben einer quantitativen Best. folgende qualitative Probe von Wert sein. Kalkseifenhaltige Fette zeigen bei stärkerer Verdünnung mit PAe. mehr oder weniger erhebliche Trübungen und Ausfällungen. Diese Rk. versagt aber bekanntlich bei Ggw. von Natronseifen, da sich abfallende Fette und Öle selbst mit mehr als 10% Seife klar sowohl in Ä. wie in PAe. lösen. Dagegen ist Aceton ein Fettlösungsmittel, das nur sehr geringe Löslichkeit für Seife besitzt, z. B. verursacht bei einem Lösungsverhältnis von etwa 2—3 g Öl oder Fett in etwa 15—20 cem Aceton die Ggw. von 1% Seife noch deutliche Trübung der Fettlg., was einem Aschengehalt von etwa 0,17%, auf Soda berechnet, entsprechen würde. Diese Acetonprobe kann allerdings nur zum qualitativen Nachweis von Alkaliseifen in Abfallfetten dienen. (Seifensieder-Ztg. 40. 199—200. 19/2. [16/1.] Berlin. Chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Jahrling, *Mitteilung über die Klassifikation von Ylang-Ylangölen aus Manilla*. Aus den Analysenresultaten von über 1000 Ölproben werden die Grenzwerte für Löslichkeit, VZ., Brechungsexponent, n. Drehungsvermögen festgestellt, nach welchen die zu untersuchenden Öle, je nach ihren Konstanten, als zu einer bestimmten

Qualitätsklasse zugehörig erkannt werden können. Die D. läßt sich nicht in dieses Schema einordnen, da sie mit dem Altern des Öles zunimmt. Zur annähernden Best. des Handelswertes stellt Vf. für jede Qualität des Öles einen Koeffizienten auf, aus dem man durch Multiplikation mit der betreffenden VZ. den relativen Wert berechnen kann. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 16. 43—45. 16/2. Lab. SANTOS & JÄHRLING, Manilla.) ELLMER.

D. Holde, *Beziehungen zwischen den Temperaturen der Dämpfe und der siedenden Flüssigkeit bei Kohlenwasserstoffgemischen.* Im Anschluß an die Unterss. von H. WIEBE (*Petroleum* 7. 1304; C. 1912. II. 1315) angestellte Verss. ergaben, daß die Differenz der in der Fl. genommenen und der im Dampf gemessenen Kpp. abhängig ist von der Spannung der obersten und untersten Siedegrenzen der in der Fl. enthaltenen Bestandteile. Die Temp. der sd. Fl. zeigt nicht die Temp. der bei der Destillationsanalyse gemessenen kondensierten Dämpfe an; die Temp. muß im Dampf selbst gemessen werden. Obwohl die Differenz der Temp. im Metallkolben verringert wird, ist der Englerkolben vorzuziehen, weil wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Glases eine bessere Trennung der leichteren von den schwereren Bestandteilen stattfindet. Es ist demnach keine Veranlassung zu einer Änderung der bei den Destillationsanalysen vereinbarten Grundlagen gegeben. (*Chem.-Ztg.* 37. 414—15. 5/4.) JUNG.

S. R. Chnrch, *Methoden zur Untersuchung von Steinkohlenteer, raffiniertem Teer, Teerölen und Teerpechen.* Im Anschluß an seine frühere Arbeit (vgl. *Journ. of Ind. and Engin. Chem.* 3. 227; C. 1911. II. 307) teilt Vf. einige Verbesserungen an den mitgeteilten Analysemethoden mit. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (*Journ. of Ind. and Engin. Chem.* 5. 195 bis 196. März 1913. [20/11. 1912.] New York City. Research Dep. der BARRETT Manufact. Co.) GRIMME.

F. W. Hinrichsen und S. Taczak, *Verfahren und Ergebnisse der Prüfung von Brennstoffen.* Kurze Zusammenstellung der im K. Materialprüfungsamte üblichen Verff. zur chemischen und calorimetrischen Unters. von Heizmaterialien und der damit in den letzten Jahren erhaltenen Ergebnisse. Die Verff. zur Probenahme, Best. der Feuchtigkeit, Asche, des S, N, P, C und H, O, „disponiblen H“ (d. i. der Teil des in der Kohle enthaltenen H, der nach der Bindung des gesamten in der Kohle enthaltenen O zu H₂O noch verbleibt), der Koksasche, flüchtigen Bestandteile und der calorimetrischen Prüfung, einschließlich der Berechnung der Ergebnisse werden erörtert; wegen der Einzelheiten dieser Besprechung, sowie der in Tabellen und Schaubildern zusammengestellten Ergebnisse kann auf das Original verwiesen werden. Die untersuchten Heizstoffe sind (Zahl der Proben): Holz 6, Torf 23, Braunkohlen 130, Braunkohlenbriketts 138, Steinkohlen 429, Steinkohlenbriketts 25, Anthrazit 10, Koks 58, fl. Brennstoffe 33, Verschiedenes 38. Zu den Schaubildern, die die bei den einzelnen Gruppen von Brennstoffen, unter Berücksichtigung ihrer Herkunft, erhaltenen Heizwerte nach der Zahl der Werte gleicher Größe (Häufigkeitsbilder) erkennen lassen, wird bemerkt, daß diese Werte trotz der Umrechnung auf Reinkohle doch in gewissem Sinne nur Zufallswerte sind, da das Amt auf die Einsendung der Proben und die Probeentnahme keinen Einfluß nehmen konnte und hinsichtlich der Herkunftsbezeichnung auf die Angaben der Einsender angewiesen war. (*Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West* 30. 443—92. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

W. Hamilton Patterson, *Die chemische Prüfung flüssiger Brennstoffe.* Vf. hat 17 Proben solcher Brennstoffe verschiedenster Herkunft analysiert und ihre

physikalischen Konstanten, wie Heizwert, Entflammungspunkt, Verhalten beim Fraktionieren, bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabellen angeordnet zusammengestellt. Die Verwendungsmöglichkeiten für solche Brennstoffe und ihre Eignung zu verschiedenen Zwecken, z. B. zum Heizen von Dampfkesseln oder zum Betreiben von Verbrennungsmotoren, werden kurz besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 218—20. 15/3. [15/1.*].) RÜHLE.

Technische Chemie.

L. Schwarz und Aumann, *Der Trinkwassersterilisator nach Nogier-Triquet*. 3. Mittlg. *Über die Behandlung von Trinkwasser mit ultravioletten Strahlen*. (Vgl. auch Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **69**. 1. 68; C. 1911. II. 1363; 1912. I. 859.) Trinkwassersterilisatoren für die Behandlung mit ultraviolettem Lichte (System NOGIER) sind so zu konstruieren, daß sie eine Bestrahlung von 7 Sekunden sicher gewährleisten. Die Trinkwassersterilisatoren NOGIER-TRIQUET Type M₃ liefert bei dieser Bestrahlungsdauer unter Benutzung sehr keimhaltigen, klaren W. in der Stunde 150 l sterilen W., bei geringerer Bestrahlungsdauer findet selbst bei stark keimhaltigem, klarem W. eine sehr erhebliche Keimreduktion statt. Die Kosten sind mit Rücksicht auf die Lieferung sterilen W. nicht als sehr hohe zu betrachten. Weitere technische Verbesserungen sind zurzeit noch erforderlich, bevor eine Einführung des App. in die Allgemeinpraxis als empfehlenswert bezeichnet werden kann. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **73**. 119—42. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

F. J. Falding und W. R. Cathcart, *Die neue hohe Form der Schwefelsäurekammer*. Es wird eine neue Form der Schwefelsäurekammer beschrieben, welche die Strömungsgesetze mehr berücksichtigt als die bisherigen Konstruktionen und eine rasche und vollständige Trennung von wärmeproduzierenden Gasen (SO₂, O) und von inaktiven und wärmenichtproduzierenden Gasen (N) ermöglicht. Um diese Trennung durch Strömung herbeizuführen, muß die Höhe der Kammer im Verhältnis zum horizontalen Teil gesteigert werden, so daß Zonen für Rk. und solche für Inaktion gebildet werden. Das einkommende Gas wird zur Reaktionszone geführt, das austretende von der Inaktionszone weggeführt. — Bezüglich der Einzelheiten und der Einrichtung der Kammern, sowie ihrer praktischen Leistungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 223—31. März. New York City.) BLOCH.

Hans Hof, *Fortschritte der Kaliindustrie in den Jahren 1910—1912*. Übersicht über die Ergebnisse der geologischen, mineralogischen, chemischen, technischen und landwirtschaftlichen Forschungen, welche die Kaliindustrie in den letzten Jahren gefördert haben. (Chem.-Ztg. **37**. 401—4. 3/4.) JUNG.

E. Büttner, *Herstellung von Unterglasurfarben, bezw. Farbkörpern nach dem Aufsaugverfahren*. Es wird PUKALLS (Sprechsaal **45**. 211; C. 1912. I. 2034) Verf. der Herstellung von Unterglasurfarben, bezw. Farbkörpern, nämlich das Verf., Lsgg. leichtlöslicher Metallsalze mit färbenden Oxyden von geeigneten feuerbeständigen, an sich aber nicht gefärbten Stoffen, wie Kieselsäure, Tonerdehydrat, Kaolin etc., aufsaugen zu lassen und im getrockneten Zustand auszuglühen, besprochen u. gezeigt, daß nicht nur die einzelnen färbenden Oxyde bei Anwendung verschiedener Unterlagen eine große Menge an möglichen, unter sich verschiedenen Mischungsverhältnissen zulassen, sondern daß sich deren Zahl ins Unübersehbare steigert bei der Anwendung von Oxydgemischen bei einer u. derselben Farbe. Die

Einzelheiten und die technischen Ausführungen im Original entziehen sich der Wiedergabe im Referat. (Sprechsaal 46. 193—95. 27/3. Bunzlau.) BLOCH.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften von Portlandzementen und anderen Zementen*. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 130 und 30. 122; C. 1911. II. 58 u. 1912. II. 1154.) Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse der im Jahre 1911 untersuchten 100 Portlandzemente, 8 Eisenportlandzemente, 7 Schlacken- oder Hochofenzemente und 2 belgische Zemente. Es sind nur diejenigen Zemente angegeben, die vollständig nach den im Jahre 1910 eingeführten deutschen Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandzement und Eisenportlandzement vom Dezember 1909 untersucht oder wenigstens auf Raumbeständigkeit u. Festigkeit geprüft wurden. Die chemische Zus. ist nur in wenigen Fällen festgestellt worden; danach liegt die Zus. der geprüften Portlandzemente innerhalb derjenigen Grenzen, die in dem Laboratorium des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, Karlshorst, bei der Analyse der Vereinszemente festgestellt worden sind; es sind dies nach FRAMM für 1911 in % für:

	Mittel	Höchster	Geringster
		Wert	
In HCl Unlösliches	0,78	10,85	0,04
SiO ₂	21,44	24,79	17,74
Al ₂ O ₃	7,04	9,02	3,87
Fe ₂ O ₃	2,91	5,64	1,31
CaO	63,74	66,21	54,81
MgO	1,66	3,93	0,62
SO ₃	1,67	3,13	0,65
Sulfidschwefel	0,05	0,20	0,0
Glühverlust	2,52	7,19	0,55
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	1 : 0,33	1 : 0,51	1 : 0,16
SiO ₂ : (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	1 : 0,47	1 : 0,67	1 : 0,32
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) : CaO	1 : 2,03	1 : 2,26	1 : 1,81

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 413—36. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

Alvin J. Cox, W. C. Reibling und F. D. Reyes, *Kalksandsteine und Kunststeine auf den Philippinen*. Es sollte die Brauchbarkeit der auf den Philippinen vorhandenen, zur Darst. von Kalksandsteinen und Kunststeinen aus Kalk u. Sand geeignet erscheinenden Rohmaterialien geprüft und die hierfür wichtigsten technischen Erfordernisse untersucht werden. Das Ergebnis der sehr eingehenden Unterss., die nur technisches Interesse haben, ist, daß sich auf den Philippinen zu gedachtem Zwecke vorzüglich geeignete Rohmaterialien vorfinden. Weiteres betrifft Ratschläge für den geeignetsten Ort u. die Kosten für die Errichtung einer derartigen Fabrik. (The Philippine Journ. of Science 7. A. 317—53. Oktober 1912. Manila P.I. Laboratory of General, Inorganic and Physical Chemistry. Bureau of Sciences.) RÜHLE.

Erik Liebreich und Fritz Spitzer, *Über die Entstehung des Rostes unter Schutzanstrichen*. Die Vf. hatten festgestellt, daß die Zahl der Farbanstriche einen Einfluß auf das Rosten des Eisens ausübt (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 94; C. 1912. I. 860). Weitere Verss. bestätigen die Annahme, daß der aus Metalloxyden bestehende Farbanstrich mit dem Fe auf elektrolytischem Wege in Rk. tritt. Zu

diesem Zwecke werden einige Potentialmessungen angestellt zwischen Fe und gepreßten Metalloxyden (ZnO , Pb_3O_4 etc.) in KCl-Lsgg.; ferner wird der elektrische Widerstand einiger mit Mineralfarben bestrichenen Fe-Platten bestimmt. Die zum Eintritt des elektrolytischen Vorganges notwendige Fl. sammelt sich in den unvermeidlichen Poren des Anstriches an. Zur Widerlegung eines Einwandes von ARNDT (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 233; C. 1912. I. 1675) werden neue Verss. an mit dem Sandstrahlgebläse abgeblasenen Eisenplatten angestellt. Sie ergaben ebenso wie die Verss. mit polierten Platten, daß die Rostung mit der Zahl der Farbanstriche wächst. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 295—301. 1/4. [1/2.] Berlin. Chem. Lab. Techn. Mittelschule Berlin.)

SACKUR.

E. Groschuff, *Über Metallbeizen*. Dritte Mitteilung: *Braunfärben von Kupfer mit Chloratlösung*. (Vgl. Deutsch. Mechan.-Ztg. 1910. 134; C. 1910. II. 1340.) Vf. hat die *Wirkungsweise der in der Technik zum Brünnieren von Kupfer vorgeschlagenen Chloratbeizen* untersucht. Wss. Lsgg. von *Ammoniumnitrat* färben sich beim *Kochen mit Kupfer* allmählich blau, während die Oberfläche des Metalls ein mattiertes Aussehen annimmt, indem die Lsg. beim Kochen sauer wird und dann Cu auflöst. Wss. Lsgg. von *Kalium*-, resp. *Natriumchlorat* sind gegen Cu ziemlich beständig. Kocht man Lsgg., die gleichzeitig Ammoniumnitrat und Natriumchlorat (oder Kalium-, Barium-, Calciumchlorat) enthalten, mit Kupfer, so färbt sich die Lsg. ebenfalls allmählich blau; nach einiger Zeit bilden sich auf dem Kupfer zunächst Anlauffarben, dann braune bis gelbliche Überzüge, die hauptsächlich aus Kupferoxydul mit mehr oder weniger (je nach Alter und Zus. der Lsg.) großen Mengen von grünem, basischem Kupfersalz bestehen. Mit sinkender Temp. nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Die Wirksamkeit der $NaClO_3$ - NH_4NCl_3 -Lsg. läßt sich darauf zurückführen, daß sie *Ammoniumchlorat* enthalten, welches Kupfer in ähnlicher Weise wie die gemischte Lsg. oxydiert. Krystallisiertes NH_4ClO_3 zersetzt sich leicht beim Aufbewahren unter Entw. von Sauerstoff, Chlor, Ammoniak und anderen Gasen (Chlorstickstoff, Chlordioxyd). In geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, kann es zu Explosionen Anlaß geben. Über 60° erhitzt, verpufft es unter Hinterlassung von NH_4Cl . Bei Zimmertemp. gesättigte wss. Lsgg. zeigen beim Kochen keine merkliche Zers. Bei h. oder w. gesättigten (mehr als 50%ig.) Lsgg. entwickeln sich nach längerem Erhitzen oberhalb etwa 70° (zuletzt ohne weiteres Erhitzen unter Wärmeentw.) Gase (Chlorstickstoff, Chlordioxyd etc.), welche oberhalb 60° von selbst explodieren. $NaClO_3$ - NH_4NO_3 -Lsgg. zeigen auch nach längerem Erhitzen keine explosiven Erscheinungen, solange man nicht zur Krystallisation, wobei sich NH_4ClO_3 ausscheidet, eindampft.

Durch *Bestimmung der Beizgeschwindigkeit*, d. h. Messung der zur Erzielung einer braunen Färbung auf Kupfer gerade eben erforderlichen Zeit, ergab sich, daß mit steigendem $NaClO_3$ -Gehalt die Geschwindigkeit der Färbung zunächst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum (zwischen 10 und 20 g $NaClO_3$ auf 100 cem W.) wächst und danach allmählich wieder abnimmt, und mit steigendem NH_4NO_3 -Gehalt zunächst schnell (bis etwa 10 g NH_4NO_3), dann immer langsamer, ohne daß (bis 50 g) ein Maximum erreicht wird, zunimmt. Die Braunfärbung des Kupfers durch h. Chloratlsgg. tritt erst ein, nachdem sich die Lsg. an Kupfer gesättigt hat. Für praktische Zwecke ist es deshalb vorteilhafter, von vornherein etwas Kupfersalz zuzusetzen. Zusätze von Kupferchlorid resp. -sulfat zur Chloratbeize sind weniger gut geeignet als solche von Kupfernitrat oder -chlorat. Reine wss. Lsgg. von *Kupferchlorid* ätzen Kupfer an und überziehen es mit einem Cu_2Cl_2 -haltigen, zunächst kaum sichtbaren Überzug, der im Licht schwarz wird; die Lsg. scheidet allmählich basisches Salz aus. — H. wss. Lsgg. von *Kupferchlorat* sind ebenfalls

zum Braunfärben von Kupfer verwendbar. Der braune Überzug bildet sich, besonders in 10—20%ig. Lsgg., ziemlich rasch, bleibt jedoch, auch bei längerer Beizdauer, relativ dünn. Durch Zusatz von NH_4NO_3 wird die Beizgeschwindigkeit verzögert; die Oxydulschicht fällt aber schließlich dicker aus. — Reine h. wss. Lsgg. von *Kupfernitrat* greifen Cu etwas an (schiefergraue Marmorierung). Ein Zusatz desselben zu frischen NaClO_3 - NH_4NO_3 -Lsgg. vermehrt die Färbegeschwindigkeit (ohne die Farbnuance merklich zu beeinflussen) zunächst rasch (bis etwa 0,5 g bei einer Lsg. von 10 g NaClO_3 und 10 g NH_4NO_3 in 100 cem W.), dann langsamer bis zu einem Maximum (etwa 2 g), nach dessen Erreichung die Geschwindigkeit langsam wieder abnimmt.

Zum *Braunfärben (Brünnieren) von Kupfer oder stark verkupferten Gegenständen* wird empfohlen, den Gegenstand mehrere (5—10) Minuten in eine auf 100° erhitzte Lsg. von 10 g NaClO_3 , 10 g NH_4NO_3 und 1 g $\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 cem W. zu tauchen, bis die gewünschte Farbe erreicht ist. *Passives Kupfer* läßt sich nicht braun färben. Kochen mit Natronlauge stört die nachfolgende Färbung des Kupfers ebenfalls. Zum Braunfärben anderer Metalle außer Kupfer ist die Beize nicht geeignet. Noch schlechter verhält sich Messing und Aluminiumbronze. *Zinn, Zink, Blei* werden von der Chloratbeize aufgelöst, während sich *Aluminium* mit einer Oxydschicht bedeckt. Bringt man diese Metalle gleichzeitig mit Cu in die Beize, so wird auch die Färbung des Kupfers gestört. Bezüglich der technischen Einzelheiten, insbesondere auch der Haltbarkeit des Oxydulüberzuges muß auf das Original verwiesen werden. (Deutsch. Mechan.-Ztg. 1912. 145—48. 15/7. 153—57. 1/8. [Juni] 1912; Sep. vom Vf. Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.)

GROSCHUFF.

L. W. Thurlow und D. S. Pratt, *Fabrikationsprüfung einer modernen Rohrzuckerfabrik*. Vf. haben während 4 Tagen den Betrieb einer kleinen, aber modern eingerichteten Rohrzuckerfabrik auf den Philippinen geprüft, um die dabei erhaltenen Werte den nach dem alten bisherigen Verf. arbeitenden Anlagen vorhalten und die Überlegenheit ersterer über letztere beweisen zu können u. zur Aufgabe der bisherigen Verf. anzuregen. (The Philippine Journ. of Science 7. A. 357—67. Oktober 1912. Manila P.I. Laboratory of Organic Chemistry. Bureau of Science.)

RÜHLE.

P. Carles, *Bemerkungen zur Gewinnung der Weinsäure aus Weintrestern auf chemischem Wege*. Die beiden Verff., die Vf. vor einiger Zeit (*Dérivés tartriques du vin*; FÉRET et fils, éditeurs) angegeben hat, nämlich die Abscheidung als Weinstein oder als Ca-Tartrat, können je nach den im besonderen Falle zu berücksichtigenden Umständen und Verhältnissen angewendet werden. Das erste Verf. setzt eine gewisse Erfahrung und Geschicklichkeit in chemischen Dingen voraus, was beim zweiten Verf. nicht der Fall ist. Es scheint, als ob sich die Anwendung des zweiten Verf. mehr und mehr ausbreite, sowohl bei der Verarbeitung der Tresters als auch der Weinschlempen und Weingeläge. (Vf. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 380 u. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 186; C. 1912. I. 690 u. 1262.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 30. 524—26. März.)

RÜHLE.

Fr. Eppendahl, *Echtheitsbewegung und Echtfärberei*. Orientierender Vortrag. Die Grundforderung der Echtheitsbestrebungen besteht darin, daß die Echtheitseigenschaften der Färbungen dem jeweiligen Verwendungszweck entsprechen sollen. Näher geht Vf. auf die Verhältnisse bei der Küpenfärberei ein. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 162—65. 21/3. [28/1.*].)

HÖHN.

Hugo Kühl, *Malfarben*. Vf. hat Anstriche von *Fuchsin* mit Gips, Zinkoxyd, Magnesia, sowie Stärkekleister direkt, hinter gewöhnlichem und hinter Uviolglas

belichtet und dabei in Übereinstimmung mit EIBNER (Chem.-Ztg. 35. 753; C. 1911. II. 916) eine starke Beeinflussung der Lichtwirkung durch das jeweilige Substrat festgestellt. (Farbenzeitung 18. 1112—13. 22/2.) HÖHN.

A. Eibner, *Der Echtheitsbegriff bei Malmaterialien; ölunechte mineralische Malerfarbstoffe. Kolloidchemische Studie.* Die Unters. verfolgte den Zweck, das Gebiet der Ölunechtheit der anorganischen Farbstoffe im Zusammenhange zu kennzeichnen, ihre Beziehungen zu anderen technischen Eigenschaften der Ölfarbe zu erläutern u. dadurch neue, wissenschaftlich begründete Gruppeneinteilungen dieser Farbstoffe zu veranlassen, so daß der Begriff „Normalfarben“ mehr und mehr auf wissenschaftlicher Grundlage gestellt werden kann. — Ölunechtheit im physikalischen Sinne als Ursache des eventuellen Durchschlagens von Ölfarben kann zustande kommen: 1. Durch physikalische Lsg. des Farbstoffes (Asphalt, ältere unverlackte Teerfarbstoffe, wie Chinolingelb etc.) oder von Bestandteilen eines Farbstoffes (Mumie, Kasseler Braun, Nußbraun etc.) in diesen Mitteln; 2. durch chemische Verb. (Verseifung) von Bestandteilen der Farbstoffe mit den Bindemitteln etc., wenn die Verseifungsprod. in diesen Mitteln kolloidal l. sind. Letzterer Vorgang wurde speziell studiert an der Verseifung der Eisen-, Mangan-, Kupferverb. etc. von Ockern, Sienaerden, natürlichen und künstlichen Eisenroten, Umbren, Kupferfarbstoffen etc. Unter den Umbren befinden sich die ölunechtesten aller bunten Erdfarben. Die Unters. der natürlichen u. gebrannten Ocker- u. Sienaarten, sowie der künstlichen Eisenrote ergab, daß diese Farbstoffe nicht etwa nur dann beträchtlich öllöslich sind, wenn sie den gelinden Entwässerungsprozeß des Brennens durchgemacht haben, sondern sogar dann noch, wenn sie, wie Englischrot und Caput mortuum, durch Calcinieren entstanden sind, also die gefärbten Oxyde in der scheinbar säureunl. Form enthalten. Anscheinend sind bei den verschiedenen hydratischen Erzen des Eisens u. Mangans die hydratärmeren Oxyde in den Fettsäuren der Öle löslicher als die wasserreicheren Oxyde. — Die ölsauren Eisen- u. Mangansalze in Umbra- u. Ockerfarben etc. sind ll. in Ä. und werden daher beim Behandeln der betr. Ölfarben mit diesem Lösungsmittel zusammen mit den Bindemittelbestandteilen ausgezogen, was eine rasche Prüfung derartiger Ölfarben auf Ölechtheit (Auslaufprobe) gestattet.

Beziehungen der physikalischen Ölunechtheit von Malerfarbstoffen zur Erscheinung des Durchschlagens. Ist ein Verseifungsprod. in den Binde-, Verdünnungs- und Malmitteln unl. oder wl., so ist der betr. Farbstoff zwar ölunecht, aber nicht durchschlagend (Blei-, Zink-, Calcium-, Magnesiumverseifung bei weißen Anstrichölfarben). Treten diese Seifen in größeren Mengen auf, so können sie eine der Ursachen des Eindickens der betr. Farben bilden (Eindicken durch Harzverseifung). Malerfarbstoffe, welche im physikalischen Sinne in den Bindemitteln l. sind, zeigen in den meisten Fällen die Erscheinung des Durchschlagens (Asphalt, Mumie, Kasseler Braun, Nußbraun, unverlackte ältere Teerfarbstoffe). Ob ein Malerfarbstoff, von dem sich ein Bestandteil mit den Fettsäuren der Öle zu kolloidal lösl. Seifen verbindet, als Ölfarbe durchschlägt oder nicht, hängt von verschiedenen Umständen ab. Durchschlagen tritt nicht auf, wenn die ursprünglich kolloidal gelösten, gefärbten Metallsalze Gelegenheit haben, in den Gelzustand überzugehen. Das Ausflocken kann bewirkt werden durch die natürliche Veränderung der trocknenden fetten und ätherischen Öle (Verharzung) beim Trockenprozeß, durch Zusätze von Harzen oder Wachs zu den Farben, durch die Farbstoffe selbst, durch im Überschuß vorhandenes fettes Öl (Mohnöl bei Umbraölfarben), schließlich durch die verwendeten Verdünnungs- oder Malmittel. Das Durchschlagen tritt auch bei vorhandenem kolloidalen Zustand nicht ein, wenn die betr. Farbschichten hierzu ungeeignete Beschaffenheit besitzen, nämlich: a) bei

Nichtvorhandensein des zum Durchschlagen erforderlichen Zuges der Bindemittel der Untermalung nach oben wegen zu großer Magerkeit dieser Farbe; b) bei zu raschem Trocknen derselben oder nach langem Trockenlassen; c) wenn die Farbe des Überstriches zu fett ist bei magerer Unterlage; d) wenn erstere zu mager ist und ihr das zum Wiedererweichen der Unterlage durch sie nötige Bindemittel, bezw. als Verdünnungsmittel ein die Oberfläche der Untermalung lösendes äther. Öl fehlt.

Ölunechtheit im chemischen Sinne kommt zustande durch indirekte Einw. des Bindemittels trocknender Öle auf die Farbstoffe derart, daß letztere durch die beim Trockenprozeß dieser Öle unter Mitwirkung des Lichtes auftretenden Oxydationsprodd. (Peroxyde etc.), ferner unter event. Mitwirkung anderer Beschleuniger ihres photochemischen Zerstörungsprozesses (z. B. Zinkweiß) ausgebleicht oder sonst verändert werden (indigoide Farbstoffe, lichtempfindliche organische Pigmentfarbstoffe, Chromgelbe etc.). — Auch bei dem Zustandekommen der chemischen Ölunechtheit von indigoiden Farbstoffen ist als Vorstufe die B. kolloidaler Farbstofflagg. anzunehmen. Tatsächlich sind Indigoide in fetten Ölen merklich bis stark, in Terpentinöl zum Teil reichlich löslich. (Farbenzeitung 18. 1113—15. 22/2.; 1169—71. 1/3.; 1225—27. 8/3.; 1284—85. 15/3. München. Versuchsanst. und Auskunftsstelle f. Maltechnik a. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

P. Rohland, *Die Bildung der Ton-, Talk- und Kaolinfarben.* (Vgl. S. 473.) Die Kolloidstoffe der *Kolloidtone*, *-talke* und plastischen *Kaoline* bilden mit den adsorbierten Farbstoffen kolloide Aggregate. Von Farbstoffen, die noch zu den anorganischen gezählt werden, wird von Kolloidton Berlinerblau, das in Lösung kolloider Natur ist, adsorbiert. Die Adsorption organischer Farbstoffe durch Kolloidton ist quantitativ verschieden; so färben 0,003 g Metanilgelb 30 g Kolloidton, während dieselbe Menge Anilinblau nur 5 g Kolloidton färbt. — Von Kaolinen adsorbieren nur die sehr plastischen, während dies bei solchen, die in Berührung mit W. wenig oder keine kolloiden Stoffe zu bilden vermögen und wenig oder keine organischen Stoffe enthalten, nur in geringem Grade oder nicht der Fall ist. (Farbenzeitung 18. 1229. 8/3. Stuttgart.) HÖHN.

Paul Martell, *Einige Beiträge zur Geschichte der Tinte.* Historische Abhandlung über die Entstehung, den Gebrauch und die Darst. der *Tinte.* (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 197—98. 4/4. [5/3.]) JUNG.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Hydratation in der Papierfabrikation.* Vff. weisen darauf hin, daß Rohmaterialien oder Halbzeug, sobald sie längere Zeit unter W. oder in feuchtem Zustande aufbewahrt werden, Veränderungen unterliegen, die, je nach den Umständen, für die Eigenschaften des daraus herzustellenden Papiers günstig oder schädlich sein können. Diese Einflüsse wurden durch einen Vers. mit Fasern von *Hedychium coronarium* verfolgt, von denen ein Teil unter Zusatz von 5% Soda gekocht u. dann im Holländer bearbeitet wurde, ein anderer Teil mit 10% CaO. Unmittelbar nach der Bearbeitung im Holländer wurde von je einem Teil der beiden Halbzeuge Papier hergestellt und dann wiederholt nach Ablauf verschiedener Zeiten. Von dem erhaltenen Papier wurde die Zerreißfestigkeit bestimmt; diese war bei dem mit CaO gekochten Papier durchweg geringer als bei dem mit Soda gekochten. In beiden Fällen stieg die Zerreißfestigkeit mit der Dauer des Lagerns des feuchten Halbzeugs bis zu 5 Wochen, von da ab begann eine plötzliche starke Abnahme bis zu 8 Wochen Lagerzeit, und zwar bis unter die Zerreißfestigkeit des unmittelbar nach dem Holländern dargestellten Papiers. Von da bis zu 10 Wochen Lagerzeit fand nur noch

eine unwesentliche Abnahme statt (vgl. S. 1372). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 217 bis 218. 15/3. [15/1.*]) RÜHLE.

P. Heermann, *Der „Säurefraß“ bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe.* Es wird erneut auf eine Veröffentlichung aus 1910 über den „Säurefraß“ (S. 970) hingewiesen, die bei den derzeitigen Erörterungen hierüber vielfach übersehen worden zu sein scheint. Die Stabilitätsprobe hat sich bisher stets bewährt; außerdem wird besonders hervorgehoben, daß nicht jeglicher Gehalt an H_2SO_4 in Nitrokunstseiden als schädlich anzusehen ist, sondern nur ein solcher, bei dem sie sich in labiler Bindungsform befindet. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 437—42. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

B. Nowotny, *Zur Wirksamkeit des Kreosotöls in imprägnierten Hölzern.* Der Vf. bespricht die Zus. des zur Imprägnierung von Hölzern verwendeten Kreosotöls, die Ursachen der Veränderung, der die Zus. im Laufe der Zeit unterliegt, und gibt die verschiedenen Ansichten über den antiseptischen Wert der einzelnen Ölbestandteile wieder. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 91—95. 1/4. Wien.) JUNG.

Alvin J. Cox, *Die Oxydation und Verschlechterung von Kohle.* Es sollten die Oxydation von Kohle und die diese begleitenden Vorgänge erörtert werden. Die Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff ist eine allgemeine Eigenschaft der Kohlen, die aber je nach der Art der Kohlen verschieden ist. Es wird allgemein anerkannt, daß diese Veränderungen bei bituminösen und geringerwertigen Kohlen einen Umfang annehmen können, der sie für die Industrie bedeutsam erscheinen läßt. Zur Unters. verwendete Vf. 5 Proben auf den Philippinen gewonnener Kohlen, die nach gleichartiger Zubereitung durch Reinigen und Zerkleinern in geschlossenen Flaschen von je 7 l Inhalt zu je 250 g teils in Luft, teils in O aufbewahrt wurden (9 Monate); dabei waren sie einer Temp. von 30° und zerstreutem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit zeigte sich eine Verminderung des Heizwertes bei Lagerung in Luft bis zu 1,4%, in O bis zu 1,7%. Das über den Kohlen stehende Gas bestand aus (Raum-%):

	CO ₂	O	Rest
bei Lagerung in Luft	0,2—3,2	15,7—18,7	79,8—82,9
„ „ „ O	1,6—6,0	14,2—22,9	71,1—83,2.

Bei der Lagerung in Luft wurde die Luft öfters erneuert, so daß die Werte für CO₂ nicht die gesamte gebildete CO₂ angeben. Bei einer Wiederholung der Lagerung in O, die sich diesmal auf 15 Monate erstreckte, war die Zus. des über den Kohlen stehenden Gases (Raum-%): CO, 10,3—63,0, O 7,2—42,9, Rest 29,8—54,9. Es zeigte sich weiter, daß die B. der CO₂ nicht zugleich mit der Absorption des O vor sich geht, sondern dieser folgt. Zum Messen der von einer gewissen Kohle absorbierten Menge O benutzt Vf. einen App., der aus einem Glasgefäß von 100 ccm Inhalt besteht, dessen eine Öffnung zur Einführung der Probe dient und danach luftdicht verschlossen wird; die andere Öffnung endigt in eine Capillare, die sich in 2 Schenkel teilt, deren einer in üblicher Weise mittels Gummischlauchs mit einem Hg-Behälter in Verb. steht, während der andere capillare Schenkel, sobald die Absperrung durch das Hg durch Senken des Hg-Behälters aufgehoben ist, zur Zuführung von O dient. Es zeigte sich bei den mit diesem App. vorgenommenen Verss., daß bei jeder Kohle der Druck bis zu einer gewissen Zeit abnimmt, darauf wieder steigt u. dabei den anfänglichen Druck sogar übertreffen kann; es beruht dies auf der zuerst eintretenden Absorption des O u. der späteren Entw. der CO₂. Die Größe der O-Aufnahme einer Kohle hängt von der Länge der Zeit ab, die sie

bereits an der Luft lagerte, und unter sonst gleichen Bedingungen von dem Feinheitsgrade der Kohle. Weiterhin werden die sich hieraus ergebenden Nutzenwendungen auf das Lagern von Kohlen besprochen. (The Philippine Journ. of Science 7. A. 297—314. Okt. 1912. Manila P. I. Division of General, Inorganic and Physical Chemistry, Bureau of Science.) RÜHLE.

C. Engler und L. Ubbelohde, *Über das Edeleanusche Verfahren der Raffination von Erdöl mit Schwefeldioxyd*. Nach einem Überblick über das bisher übliche Verf. der Raffination von Erdöl mittels Schwefelsäure werden die Resultate der kritischen Prüfung des Verf. von EDELEANU mitgeteilt. Dieses Verf. (vgl. Diskontogesellschaft, DRP. 216459; C. 1910. I. 70) beruht darauf, daß fl. Schwefeldioxyd bei tiefen Temp. die aromatischen und anderen kohlenstoffreichen Anteile des Erdöls leichter löst als die gut brennenden Hauptbestandteile des Leuchtöls: die Paraffine und Naphthene, in denen es selbst auch nur wenig l. ist. Mischt man also ein Erdöldestillat mit fl. SO_2 , so löst sich zunächst eine bestimmte Menge in dem Öl auf, dann aber bilden sich zwei Schichten, deren untere hauptsächlich die kohlenstoffreichen KW-stoffe in fl. SO_2 gel. enthält, während die obere hauptsächlich die gesättigten KW-stoffe und geringe Mengen SO_2 enthält. Die Ausschüttelung geschieht in möglichst kleinen Portionen nacheinander. — Die Prüfung geschah sowohl in zwei Großbetrieben, als auch an der Hand von Laboratoriumsverss. und führte die Vff. zu folgendem Schlußwort: Das EDELEANUSCHE Verf. hat unter Abweichen von den bisher üblichen Methoden der Raffination grundsätzlich neue Bahnen eingeschlagen u. liegt in technisch vollendeter durchgearbeiteter Form vor. Seine wirtschaftliche Bedeutung liegt darin, daß es ermöglicht, aus bisher nur unvollkommen raffinierbarem u. darum minderwertigem Material Leuchtöle herzustellen, welche in ihren Eigenschaften den besten bekannten Ölen gleichkommen. Besonders für rumänische, galizische, indische, aber auch für manche amerikanische und russische, außerdem auch für alle gekrachten Öle wird das neue Verf. Bedeutung erlangen, und es eröffnet weite Perspektiven für die Behandlung der übrigen Petroleumprodd. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 177—81. 4/4. [26/3.]; Petroleum 8. 919—25. 16/4. Karlsruhe i/B.) BLOCH.

A. Scheller und K. Stauss, *Über Giftigkeit von Gasen der Mineralöldestillation*. In einer Paraffinöldestillationsanlage wurde ein Arbeiter beim Einsteigen in einen zur Reparatur ausgeschalteten Kessel durch Einatmen giftiger Gase getötet. Die Unters. ergab, daß die Todesursache darin zu suchen war, daß die Zersetzungsgase einen beträchtlichen Gehalt an Kohlenoxyd aufwiesen. Die Annahme, daß die B. von CO und CO_2 hauptsächlich auf die Zers. der im Rückstand enthaltenen Säuren zurückzuführen ist, wird durch angeführte Verss. gestützt. (Petroleum 8. 849—50. 2/4. Centrallab. der Steaua Romana, Campina.) JUNG.

A. L. Hyde, *Die Scheidung des Nitroglycerins von Nitrosubstitutionsprodukten*. Die Löslichkeiten der in der Sprengstoffindustrie verwendeten aromatischen Nitroverb. einerseits, Nitroglycerin andererseits sind nicht verschieden genug, um eine vollständige Fraktionierung von Gemischen derselben zu ermöglichen. Eine für die Praxis genügend genaue Analyse derartiger Gemische läßt sich jedoch auf Grund der Tatsache durchführen, daß Nitroglycerin aus Schwefelkohlenstofflagg. durch wss. Essigsäure fast quantitativ entfernbar ist, während von jeder der in Betracht kommenden aromatischen Nitroverb. bei gleicher Arbeitsweise ein bestimmter Bruchteil im CS_2 zurückbleibt und durch Abdunsten des Lösungsmittels im trockenen Luftstrom ermittelt werden kann. Nach viermaliger Extraktion des in 75 ccm CS_2 gelösten Gemisches mit je 30 ccm wss. Essigsäure (65 Tle. Eg. +

35 Tle. W.) u. Waschen mit 75 cem W. blieben im CS_2 zurück von: *o*-Nitrotoluol durchschnittlich 75%; *fl.* Dinitrotoluol 35,7%; *fl.* Trinitrotoluol 27,4%; Dinitrotoluol vom F. 66–68° 40,6%; *p*-Nitrotoluol 77%; Dinitrotoluol vom F. 48° 39,6%. Die unter Benutzung dieser Durchschnittswerte für die ursprünglichen Mischungen ermittelten Daten weichen von den richtigen höchstens um 3,3% ab. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 93–96. 1/3. Internat. Congr. f. angew. Chem., Washington 1912. Pittsburgh, Bureau of Mines.) HÖHN.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 259424 vom 6/9. 1911. [23/4. 1913].

Georg Rupprecht, Hamburg, *Verfahren zur Aufbereitung von Graphit*. Das Rohgut wird auf Herden gewaschen und dann der dadurch vom Schwefelkies und den schweren, fettbaren Gangarten befreite Graphit durch ein Ölschwimmverf. von den nicht fettbaren Bestandteilen der Gangart getrennt.

Kl. 8n. Nr. 259293 vom 14/5. 1912. [23/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253293; früheres Zus.-Pat. 258979; C. 1913. I. 1640.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung echter grauer Töne im Zeugdruck*, darin bestehend, daß man den Druckpasten außer Metallsalzen noch ein Reduktionsmittel zusetzt.

Kl. 12a. Nr. 259500 vom 22/7. 1911. [24/4. 1913].

Wilhelm Boehm, Berlin, und Anton Milch, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Behandlung von Schlamm usw.*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schlamm zwecks Entwässerung auf elektroosmotischem Wege in Transportgefäße verbringt, deren Wände selbst als Elektroden ausgebildet sind.

Kl. 12i. Nr. 259112 vom 3/8. 1912. [19/4. 1913].

August Cappel, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Verarbeitung von Carnallit*, dadurch gekennzeichnet, daß das $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ des Carnallits unmittelbar, gegebenenfalls unter Zufuhr von h. Luft oder Dampf oder beiden, ohne Auslösung unter B. von MgO u. HCl , bezw. Cl bei höherer Temp. zers. u. bei der folgenden Auslaugung des KCl ein CO_2 -haltiges Gas (z. B. Feuerungsabgas) durchgeblasen wird, wobei zur Beschleunigung der Rk. und zur Verhinderung des Zusammenbackens der Reaktionsmasse vorteilhaft Sand, Kieselerde oder ein sonstiges Silicat zugesetzt werden kann. Um eine intensivere und raschere Zers. des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Carnallit herbeizuführen, wird diesem zu Beginn und während der Rk. ein Metall (z. B. Eisenabfälle) zugeschlagen.

Kl. 12i. Nr. 258935 vom 31/1. 1912. [19/4. 1913].

Oscar Bender, Potsdam, *Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Oxyden des Stickstoffs, bezw. des Stickstoffs und Schwefels aus Stickstoff und Sauerstoff, bezw. Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelverbindungen enthaltenden Gasgemischen mittels durch Brennstoffe erzeugter, ständig und unter Druck brennender Flammen*. Es finden Brennstoffe Verwendung, die bei der Verbrennung größere Mengen W. bilden, u. als Stickstoff-Sauerstoffgemisch wird atmosphär. Luft in solchen Mengen verwendet, u. die Gasgeschwindigkeit im Verbrennungsraum wird derart geregelt, daß in den Verbrennungsgasen bei einem Sauerstoffüberschuß von 7–10% 11 bis

14 Vol.-% Kohlensäure enthalten sind, und event. wird Wasserdampf zwecks gleichzeitiger Überführung der etwa vorhandenen Schwefelverb. in Schwefelsäure in den Reaktionsraum eingeführt.

Kl. 12n. Nr. 259153 vom 10/5. 1911. [21/4. 1913].

Charles Eber Baker, Chicago, *Verfahren der Herstellung von Metallchloriden aus gemischten Sulfid- und Oxyderzen*. Erze, die aus Schwefelmetallen und Metalloxyden bestehen, wie z. B. unvollkommen geröstete Sulfide, lassen sich durch nacheinander folgende Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorgas nicht vollkommen chlorieren, die Metalle werden aber restlos in Metallchloride verwandelt, wenn man ein gehörig abgestimmtes Gemisch von Chlorwasserstoff und Chlorgas anwendet. Man nimmt zweckmäßig so viel Chlorwasserstoffsäure, daß alle Oxyde und etwaigen Carbonate im Erz dadurch chloriert werden können, und so viel Chlorgas, um alles Schwefelmetall damit chlorieren zu können. Auch kann man Luft oder Sauerstoff dabei zuführen, um den Schwefel und andere Metalloide zu oxydieren und damit Chlorverluste zu vermeiden. Man kann auch Chlorgas allein im Überschuß und in Ggw. von Feuchtigkeit unter solchen Bedingungen anwenden, daß sich die erforderliche Menge Chlorwasserstoff bildet.

Kl. 12n. Nr. 259234 vom 16/7. 1910. [21/4. 1913].

Eduard Flügger, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd und Zinksulfid aus Zinklaugen durch Entfernung der fremden Metalle und darauf folgende Ausfällung des Zinks als Oxyd, Hydroxyd oder Sulfid*, dadurch gekennzeichnet, daß eine in beliebiger Weise hergestellte Alkalizinkatlsg. mit zur Substitution der fremden Metalle nicht ausreichenden Mengen Zinkstaub behandelt, und aus der von den niedergeschlagenen fremden Metallen und anderen Verunreinigungen getrennten Lsg. das Zink ausgefällt wird.

Kl. 12o. Nr. 259191 vom 21/4. 1911. [21/4. 1913].

Thomas Hill Easterfield und **Clara Millicent Taylor**, Wellington, Neuseeland, *Verfahren zur Herstellung von Ketonen* aus höheren Fettsäuren durch Erhitzen mit fein verteilten Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß man die S. unmittelbar zusammen mit dem Metall erhitzt und die Temp. erniedrigt, bevor eine Zers. des entstehenden Ketons stattfindet. Das aus *Stearinsäure* durch Erhitzen mit Gußeisendrehspänen dargestellte *Stearon* ist ein wachsartiger Stoff von hoher Schmelztemp. und bildet ein ausgezeichnetes Härtungsmittel sowohl für Paraffin-, als auch für Stearinkerzen und kann auch als Ersatz für manche natürliche Wachsarten verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 259192 vom 28/12. 1911. [23/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257600; C. 1913. I. 1246.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dihalogenkohlenwasserstoffen*. Es wurde gefunden, daß sich in Dampf- form auch die Homologen des 2-Halogen-2-methylbutans, wie z. B. die tertiären Monochloride des Isobutans, Isohexans, Isoheptans usw., bei der Behandlung mit Chlor in Dihalogenverb. überführen lassen, welche zu Homologen des Isoprens in naher Beziehung stehen und dadurch ein hervorragendes technisches Interesse bieten. Um Zers. unter Abspaltung von Salzsäure zu vermeiden, zu welchen besonders die Chlorverb. der höher molekularen KW-stoffe bei höherer Temp. neigen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, sowohl in vorliegenden Fällen, als auch bei dem Verf. des Hauptpatents unter vermindertem Druck zu arbeiten, wodurch die Temp. der Dämpfe in dem Reaktionsgefäß herabgesetzt werden kann.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dichlorhexan*, Kp. 155—160°, aus tertiärem *Chlorisohexan* (aus *Petroleumhexan*, Kp. 62°), sowie von *Dichlorisobutan*, Kp. 108—109°, aus tertiärem *Chlorisobutan*.

Kl. 12o. Nr. 259363 vom 5/4. 1912. [23/4. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Nitrilen aus Thioharnstoffen. Es wurde gefunden, daß die Thioharnstoffe in sehr guter Ausbeute in Nitrile übergeführt werden können, wenn man die Einw. von Metallen in Ggw. geeigneter Verdünnungsmittel, wie z. B. Paraffinöl, Maschinenöl, Anthracen usw. ausführt. — Beim Erhitzen von *o-Ditolylthioharnstoff* mit Paraffinöl und Eisen auf 280° entsteht neben *o-Toluidin o-Tolunitril*, das bei der Verseifung *o-Toluylsäure*, F. 103°, liefert. Aus *Diphenylthioharnstoff* erhält man *Benzonitril*, aus *m-Ditolylthioharnstoff* das Nitril der *m-Toluylsäure* vom F. 110°, aus *p-Ditolylthioharnstoff* das Nitril der *p-Toluylsäure* vom F. 178°, aus β -*Dinaphthylthioharnstoff* das Nitril der β -*Naphthoesäure* vom F. 182°, aus *m-Dixylthioharnstoff* das Nitril der *Xylylsäure* vom F. 126°, aus *p-Dimethoxyphenylthioharnstoff* das Nitril der *p-Methoxybenzoesäure* vom F. 184°, aus *p-Dichlorphenylthioharnstoff* das Nitril der *p-Chlorbenzoesäure* vom F. 236°, aus *p-Dichinolythioharnstoff* das *p-Cyanchinolin* (Nitril der *p-Chinolincarbonsäure* vom F. 290°), aus *Diheptylthioharnstoff* das Nitril der *Caprylsäure*, Kp. 234°, und aus *Dibenzylthioharnstoff* das Nitril der *Phenylsigssäure*, F. 76°.

Kl. 12o. Nr. 259364 vom 5/4. 1912. [23/4. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Nitrilen aus Senfölen, dadurch gekennzeichnet, daß man *Senföle* in Ggw. von Verdünnungsmitteln mit Metallen erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *o-Tolylsenföl* in *o-Tolunitril*, von *m-Xylylsenföl* in asymmetrisches *m-Xylonitril* (*m-Xylylsäure*, F. 126°), von *o-Tolylsenföl* in *o-Tolunitril*, von *Phenylsenföl* in *Benzonitril*, von *m-Tolylsenföl* in *m-Tolunitril* (*m-Toluylsäure*, F. 110°), von *Allylsenföl* in *Allylcyanid* (Nitril der *Crotonsäure* vom F. 70°), von *p-Methoxyphenylsenföl* in *p-Methoxybenzonitril* (Nitril der *p-Methoxybenzoesäure* vom F. 184°) und von *p-Chlorphenylsenföl* in *p-Chlorbenzonitril*.

Kl. 12o. Nr. 259365 vom 17/4. 1912. [23/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250742; C. 1912. II. 1243.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -carbonsäuren. Es wurde gefunden, daß sich auch die *Anthrachinon-1-carbonsäure* und ihre Derivate, z. B. *3-Methylantrachinon-1-carbonsäure*, *1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure* usw., in guter Ausbeute und Reinheit darstellen lassen, wenn man auf Anthrachinonderivate, die Methylgruppen in der α -Stellung enthalten, bei erhöhter Temp. Chlor in Ggw. von Nitrobenzol einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure*, F. 229—230°, aus *4-Chlor-1-methylantrachinon* und von *3-Methylantrachinon-1-carbonsäure*, F. 246—247°, aus *1,3-Dimethylantrachinon*.

Kl. 12p. Nr. 259503 vom 17/9. 1911. [25/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254711; C. 1913. I. 349.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von ω -methylschwefligsauren Salzen aminosubstituierter Arylpyrazolone, darin bestehend, daß man die durch Einw. von *Formaldehydbisulfidlösungen* auf *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* oder dessen im Phenylkern substituierte Derivate, bezw. *1-Aminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* oder dessen 4-Alkylderivate

in der Wärme erhaltlichen Lsgg. an der Luft oder im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. oder bei Temp. bis zu 50° sich selbst überläßt, die nach einiger Zeit zu Krystallkuchen erstarrten Massen in heißem Methylalkohol löst, die Lsgg. filtriert, eindampft und die Rückstände aus Alkohol umlöst. Das Verf. ist an den Verb. aus Formaldehydbisulfid und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*, *1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* und *1-p-Athoxyphenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*.

Kl. 12p. Nr. 259577 vom 26/10. 1911. [25/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254711; früheres Zus.-Pat. 259503; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von ω -alkylschwefligsauren Salzen aminosubstituierter Arylpyrazolone*. Zwecks Darst. der Homologen dieser Salze läßt man *Acet-* oder *Propylaldehydbisulfitalkali* oder *-ammonium* auf *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* oder dessen im Phenylkern substituierten Derivaten, bezw. *1-Aminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* oder dessen 4-Alkylderivate einwirken. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* gibt mit *Acetaldehyd* und *Natriumbisulfid* eine Verb., sll. in W., ll. in h. A. und Methylalkohol, l. in Chlf., unl. in Ä., Aceton, Bzl. F. 124—125°. Mit *Propylaldehyd* u. *Natriumbisulfid* entsteht eine Verb., F. 124—125°, bei 130° Zers., sll. in W., l. in A. und h. Chlf.

Kl. 12p. Nr. 259504 vom 17/12. 1911. [25/4. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitro-N-alkylcarbazolen*, darin bestehend, daß man N-Alkylcarbazole in indifferenten Lösungsmitteln mit salpetriger Säure behandelt. *Nitro-N-äthylcarbazol*, gelbe Krystalle (aus A.). F. 128°. *Nitro-N-methylcarbazol*, gelbliche Nadeln aus A. F. 147—148°. Die Prodd. sollen als Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 12q. Nr. 259432 vom 13/3. 1912. [24/4. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitroaminoanthrachinonen*, darin bestehend, daß man die Nitramine des Anthrachinons mit Mineralsäuren, ausgenommen Salpetersäure, behandelt. *Anthrachinon-1-nitramin* gibt bei der Behandlung mit konz. Schwefel- oder Salzsäure ein Gemisch von *1,2-* und *1,4-Aminonitroanthrachinon*. *Anthrachinon-2-nitramin*, erhalten durch Einw. von Natriumhypochlorid auf *Anthrachinon-2-isodiazotat* liefert *1-Nitro-2-aminoanthrachinon*, das bei der Reduktion das *1,2-Diaminoanthrachinon*, F. 242—244°, gibt. Aus *Anthrachinon-1,5-dinitramin* erhält man ein Gemisch von *1,5-Diamino-2,6-dinitroanthrachinon* und *1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon*, aus *Anthrachinon-2,6-dinitramin*, erhalten durch Einw. von Natriumhypochlorid auf *Anthrachinon-2,6-isotetrazotat*, *1,5-Dinitro-2,6-diaminoanthrachinon*, braune Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 300°, bei der Reduktion geht es in das *1,2,5,6-Tetraaminoanthrachinon* über.

Kl. 18b. Nr. 258981 vom 12/10. 1912. [22/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250999; C. 1912. II. 1245.)

Dellwik-Fleischer Wassergas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Edelstahl*. Es wird außer den Klärgefäßen auch der mit wärmeisolierendem Material, z. B. Schamotte, verkleidete Vakuumbehälter bis möglichst an die Schmelztemp. vor dem Evakuieren erhitzt. Die großen Innenflächen des Vakuumbehälters zusammen mit den vorteilhaft ebenfalls erhitzten Außenflächen des Klärgefäßes stellen einen Wärmeregler von sehr großer Empfind-

lichkeit dar, so daß der Raum über dem Metallspiegel stundenlang auf Schmelztemperatur erhalten wird und eine weitgehende Entgasung im Vakuum eintritt. Dieser Umstand gestattet auch die Benutzung eines konischen, oben unverengten Klärgefäßes, das die Entgasung wesentlich erleichtert, während ohne Wärmezuschuß, bezw. Wärmeausgleich sich leicht eine teigige Decke über dem Metall bildet, die für die Entgasung sehr hinderlich ist.

Kl. 21b. Nr. 259144 vom 11/9. 1910. [19/4. 1913].

Compagnie Internationale des Accumulateurs Vedeka, Paris, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden unter Verwendung von Ammoniak zur Behandlung der Bleimasse und Ammoniumsulfatlg. bei der Formierung, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herst. der mit Ammoniak zu behandelnden Paste von Bleisulfat ausgegangen wird.

Kl. 22b. Nr. 259370 vom 20/4. 1912. [24/4. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Dibenzanthrons, darin bestehend, daß man Dibenzanthron mit Oxydationsmitteln behandelt und die erhaltenen Prodd. event. reduziert. Das durch Oxydation von Dibenzanthron erhaltene Prod. ist ein schwarzbraunes Pulver, die Lsg. in H_2SO_4 ist rotbraun und wird auf Zusatz von Reduktionsmitteln violettrot. Die Verb. ist unl. in Natronlauge, Natriumcarbonat u. verd. Mineralsäuren, aus der Hydrosulfitküpe färbt sie Baumwolle in schwachen olivfarbenen Tönen an. Bei der Reduktion mit Natriumbisulfid oder Natriumsulfid entsteht eine Verb., l. in konz. H_2SO_4 bläulichrot, in Natronlauge flaschengrün. Die Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 259519 vom 26/8. 1910. [24/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246020; C. 1912. I. 160.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung grüner, Baumwolle direkt färbender Schwefel-farbstoffe, darin bestehend, daß man anstatt der nach dem Verf. des Hauptpatents benutzten Indophenole die durch gemeinsame Oxydation von Mono- oder Dialkyl- α -naphthylaminen einerseits und p-Aminophenol oder dessen Derivaten und Substitutionsprodd. andererseits erhältlichen Indophenole, bezw. die daraus durch Reduktion entstehenden Leukindophenole mit Alkalipolysulfid in Ggw. von Kupfer oder Kupferverb. erhitzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. eines grünen Farbstoffs aus dem Leukindophenol aus *Monoäthyl- α -naphthylamin* und *2,6-Dichlor-4-amino-1-phenol*.

Kl. 22e. Nr. 259145 vom 18/10. 1910. [19/4. 1913].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung neuer Kondensationsprodukte aus Indigo und dessen Halogenderivaten, darin bestehend, daß man auf die genannten Verb. aromatische Säurehalogenide oder ähnlich wirkende Substanzen bei Ggw. von Kondensationsmitteln einwirken läßt. Das aus Indigo u. Benzoylchlorid in Ggw. von Kupferpulver dargestellte Produkt bildet grünstichige, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 275–276°; unl. in W., wl. in A. und Lg.; ll. in h. Nitrobenzol mit intensiv gelber Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist tief braun gefärbt und scheidet beim Verdünnen mit W. die ursprüngliche Verb. in Form gelber Flocken aus. Oleum löst mit dunkelgelbbrauner Farbe, beim Verdünnen mit Eiswasser wird eine gelbe Lsg. erhalten, aus welcher Wolle gelb angefärbt wird.

Kl. 26a. Nr. 258975 vom 29/10. 1910. [22/4. 1913].

Heinrich Borga, Wanne. *Verfahren zur direkten Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der trockenen Destillation* bei getrennter Behandlung der ammoniakhaltigen Gase in einem Bottich und der Dämpfe des Gaswassers in einem Rieselturm unter Kreislauf der Lauge zwischen Bottich und Turm und unter Zuführung frischer S. im oberen Teil des Turmes, dadurch gekennzeichnet, daß über derjenigen Kolonne des Turms, in welche frische S. zugeführt wird, noch Kolonnen liegen, in die W. eintritt.

Kl. 28a. Nr. 258992 vom 22/2. 1911. [24/4. 1913].

Chemisch-technologische Studiengesellschaft m. b. H. Hersfeld, Hersfeld, Hessen-Nassau, *Verfahren zur Herstellung von Leder und lederartigen Erzeugnissen* durch Behandeln von Hautblößen mit wasserfreien Lsgg. solcher Stoffe, die sich bei Verdunstung des Lösungsmittels homogen auf der Haut niederschlagen, dadurch gekennzeichnet, daß die Haut vor der Behandlung durch Auswaschen mit zweckmäßig immer stärker werdendem Alkohol entwässert und dann unmittelbar mit den wasserfreien Lsgg. behandelt wird. Es eignen sich Schellack, Mischungen von Schellack mit Farbstoffen, Kautschuk und auch Teer als Imprägniermittel.

Kl. 28a. Nr. 258993 vom 23/5. 1911. [24/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 258992; s. vorst. Ref.)

Chemisch-technologische Studiengesellschaft m. b. H., Hersfeld, Hersfeld, *Verfahren zur Herstellung von Leder.* Zum Gerben der wasserfreien Haut findet eine Asphaltlösung Verwendung.

Kl. 30h. Nr. 259374 vom 2/8. 1911. [23/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254533; C. 1913. I. 360.)

Salo Bergel, Hohensalza, *Verfahren zur Herstellung von Antistoffen gegen lipoide Substanzen* dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Lecithin andere lipoide Substanzen mehrmals in Zwischenräumen in die Brust- und Bauchhöhle von Tieren eingespritzt werden, worauf die Exsudate, der Preßsaft der Lymphdrüsen, der Milz und des Netzes, sowie das Blutserum steril entnommen und in an sich bekannter Weise verarbeitet werden.

Kl. 39b. Nr. 259253 vom 19/9. 1912. [23/4. 1913].

Heinrich Colloseus, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften,* darin bestehend, daß man den Milchsäften zunächst ein Alkali oder eine andere zur B. wasserlöslicher Salze geeignete, äquivalent wirkende Substanz zugesetzt und die Fällung der festen Bestandteile der Milchsäfte durch den nachträglichen Zusatz von Erdalkali-, Erd-, Schwermetall- u. dgl. Salzen oder äquivalent wirkenden Substanzen oder Mischungen dieser Verbb. bewerkstelligt.

Kl. 40b. Nr. 259225 vom 30/8. 1911. [22/4. 1913].

Bergmann-Elektrizitäts-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung zusammenhängender Massen aus Wolfram,* wobei von einer Legierung mit leicht verdampfbarem Metall ausgegangen und das Hilfsmetall nach erfolgter Formgebung ausgetrieben wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung in einer den Dampf des Hilfsmetalls unter annähernd gleichbleibendem Druck enthaltenden Atmosphäre geschmolzen wird.