

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II.

Nr. 2.

9. Juli.

Apparate.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Arbeitsweise zur fortlaufenden Gewinnung von Reinkulturen von Bakterien für bakteriologische und mikrobiologische Laboratorien und im besonderen für die Gärungsgewerbe.* Die Apparatur wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung besprochen und die Vorteile, die sie gegenüber anderen diesen Zwecken dienenden Apparaten hat, werden hervorgehoben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 621—28. April.) RÜHLE.

W. W. Coblentz, *Über die Konstruktion von Thermosäulen für monochromatische Spektroskope.* Es sind Verss. angestellt worden, um die relative Empfindlichkeit von Wismut-Eisen- (Stahl-) und Wismut-Silberthermosäulen (vgl. Journ. Franklin Inst. 172. 559; 175. 151; C. 1912. I. 538; 1913. I. 1378) zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß eine Wismut-Silberthermosäule einer Wismut-Eisenthalmosäule an Strahlungsempfindlichkeit gleichkommt, wenn man in dem von einer Wismut-Eisenthalmosäule eingenommenen Raum bei einer Wismut-Silbersäule einige Berührungsstellen mehr konstruiert. (Journ. Franklin Inst. 175. 497—501. Mai. [14/3.] Washington.) JUNG.

M. Dussand, *Trennung der Licht- und Wärmewirkungen, die von einer Lichtquelle hervorgebracht werden.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 143—44. Mai. — C. 1913. I. 1645.) MEYER.

A. Bouchonnet, *Neue Büretten- und Trichterhalter.* 1. Bürettenhalter. Das Stativ, an welchem man 4 Büretten anbringen kann, besitzt einen kreisförmigen, beweglichen Untersatz, welcher die gleichzeitige Verschiebung der Büretten und der 4 Gefäße ermöglicht. Der App. besteht aus folgenden Teilen. 1. Aus einem opalartigen, kreisrunden Untersatz, auf dem eine hohle Kupferstange befestigt ist. 2. Aus einem gußeisernen Untersatz, auf welchem eine massive Kupferstange befestigt ist, die genau in die hohle hineinpaßt. 3. Aus einer Anordnung von 4 Bürettenklemmen, welche der Länge nach auf der hohlen Kupferstange verschiebbar ist. — Mit Hilfe einer besonderen Einrichtung kann die Scheibe, welche die 4 Klemmen trägt, an der Stange fixiert werden oder nicht; im ersteren Falle drehen sich die Büretten und der Untersatz miteinander, im letzteren die Büretten unabhängig vom Untersatz. — 2. Trichterhalter. Die Anordnung ist dieselbe wie beim Bürettenhalter, mit dem Unterschied, daß die Bürettenklemmen durch Trichterringe ersetzt sind. — 3. Gemeinsamer Büretten- und Trichterhalter. Diese Form des App. besitzt je 2 Bürettenklemmen und Trichterringe. — Die App., welche durch 3 Figuren im Text erläutert sind, werden von der Firma LEUNE, Paris, rue du Cardinal-Lemoine 28a, in den Handel gebracht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 460—64. 5/5.) DÜSTERBEHN.

C. Bunge, *Vorrichtung zur schnellen Korrektur der veränderten Nulllage an der Wage.* An der Hand einer Abbildung wird eine Einrichtung beschrieben, die es XVII. 2.

gestattet, die *Wageskala* seitlich zu verschieben und so auf den veränderten Nullpunkt der Wage einzustellen. (Pharm. Zentralhalle 54. 521—22. 22/5.) GRIMME.

W. von Heyendorff, *Treibschnurenriemen aus Gummischlauch*. Der Vf. empfiehlt für Treibschnurenriemen dickwandigen, englumigen *Gummischlauch*. Zur Verbindung der Schlauchenden zum Kreise benutzt man Kupferdraht und schmilzt diesen an beiden Enden zu Kügelchen, führt ihn zur Hälfte in das eine Schlauchende ein und drosselt dieses hinter der Kugel mit feinem Eisendraht ab. Hierauf fügt man das andere Schlauchende in gleicher Weise an. (Chem.-Ztg. 37. 624. 22/5.)

JUNG.

Fritz Hanfland, *Elektrischer Ätherdestillierapparat*. Zum Erhitzen der in einem Glaskolben befindlichen leicht sd. Fl. wird eine flach gewölbte *Glühlampe* mit abgezogener Spitze verwendet, die sich der Bodenkugel des Gefäßes möglichst anschmiegt. Zwischen Glühlampe und Kolben ist eine dünne metallische, federnde Membran gelegt, um eine gleichmäßige Erhitzung zu erzielen. Herst. und Vertrieb des App. hat die Firma HERMANN HANFLAND, Berlin NO. 43, übernommen. (Chem.-Ztg. 37. 666. 3/6. Berlin.)

JUNG.

E. Wedekind, *Über Magnesiagerätschaften*. Spatel, Tiegel und Schiffchen aus sogenannter *technischer Magnesiamaße* bewähren sich bei dem Vorzug der Billigkeit besonders für Arbeiten bei hohen Temp. Zu dauernden Flammenfärbungen bei optischen Arbeiten haben sich Rinnen aus Magnesiamaße bewährt; für präparative Zwecke werden Probierröhren aus dieser M. hergestellt. *Wismutsalze* werden an Magnesiastäbchen durch gelbe oder braune Färbung beim Erhitzen gut erkannt. Die Magnesiagerätschaften werden von der Vereinigten Magnesia-Co. und ERNST HILDEBRANDT, A.-G., Berlin-Pankow, Florastr., in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 303—4. 23/5. [9/4.] Chem. Univ.-Lab. Straßburg.)

JUNG.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über ein Lävulosaktinometer für die ultravioletten Strahlen; Einfluß der Konzentration auf die Schnelligkeit der photochemischen Reaktion*. Vf. suchten nach einem Aktinometer für ultraviolette Strahlen, der folgende Bedingungen erfüllt. Leicht zu messende Rk., wenig empfindlich für die sichtbaren Strahlen und diejenigen des beginnenden Ultravioletts, sehr empfindlich für das mittlere und äußerste Ultraviolett. Gleichbleibender Reaktionsverlauf, der bei abnehmender Wellenlänge nur in geringem Maße durch Nebenrkk. kompliziert wird. Diesen Bedingungen entspricht am besten die CO-Entw. der Ketosen; am geeignetsten als Aktinometer ist nach Ansicht der Vf. eine wss. Lävuloselsg. Die weiteren Verss. mit wss. Lävuloselsgg. von verschiedener Konzentration ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der in einer Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge ist. In den verd. Lävuloselsgg. ist die Absorption gering und proportional der Konzentration, während sie in den konz. Lsgg. eine vollständige ist und mit der Konzentration nicht mehr zunimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 707—10. [3/3.*])

DÜSTERBEHN.

C. Blacher, *Zur Kontrolle der Kesselwasserreinigung*. Durch die kritische Besprechung der vom Vf. vorgeschlagenen Tropfenmethode (WEISZENBERGER, Ztschr. f. angew. Ch. 26. 140; C. 1913. I. 1468) veranlaßt, hat der Vf. *Tropfflaschen* konstruiert, bei denen ein Abtropfen vom Flaschenhalse ausgeschlossen ist, und die viel sicherer eine konstante Tropfengröße einzuhalten gestatten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 288. 16/5. [25/3.])

JUNG.

F. Zöhren, *Zur Darstellung der Petermannschen Lösung*. Die beschriebene *Apparatur* ermöglicht ein rasches Arbeiten ohne jede Belästigung durch Ammoniak-

entw. und gewährt einen genauen Titer der Lsg. Die Mischung wird in einem dickwandigen Filtriersaugkolben, der in einem Kühltrog steht, hergestellt. In die Kolbenöffnung kommt ein doppelt durchbohrter Gummistopfen mit Bajonnettropftrichter für die Ammoniakzuführung und einen Rührer, der durch eine RABESCHE Turbine angetrieben wird, und der in einem Glasröhrchen als Lager sitzt. Über den unteren Teil des Röhrchens und der Welle zieht man zur Abdichtung ein Stück Gummischlauch. An den Stutzen der Saugflasche schaltet man eine Waschflasche an, die eine kleine Menge der abgewogenen Citronensäure mit wenig W. enthält. Diese Lsg. wird nachher der fertigen Gesamtlsg. zugesetzt. Zum Beginn des Arbeitens läßt man sofort so viel Ammoniak einlaufen, daß das untere Ende des Gummischlauches und das Ammoniakzulaufrohr selbst eintauchen. (Chem.-Ztg. 37. 611—12, 20/5.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. E. Boeke, *Bemerkung über die Theorie von J. Johnston bezüglich des Verhaltens fester Stoffe unter ungleichförmigem Drucke*. Vf. weist darauf hin, daß der ungleichförmige, d. h. der nur auf der festen Phase und nicht oder in geringerem Maße auf der damit im Gleichgewicht stehenden Fl. lastende Druck nach JOHNSTON und nach diesem und ADAMS bei der dauernden Deformation krystalliner Stoffe zur Folge hat, daß dieselben schmelzen, wo der Druck eine hinreichende Größe hat, und daß die geschmolzene M. in die Zwischenräume mit geringerem Druck fließt und sich dort verfestigt (Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 361; 80. 281; C. 1912. II. 569; 1913. I. 1563). Diese auf sicherer thermodynamischer Grundlage beruhende Theorie ist der Nachprüfung zugänglich, indem der bei Körpern mit F. ca. 1000° erforderliche Druck von 20000 Atmosphären mit der Laboratoriumspresse unschwer erreichbar ist. Viele durch Druck dauernd deformierte Versuchskörper können ohne Zerfall umkrystallisiert werden (schmelzen „kongruent“), bei ihnen könnte sich ein intermediäres Schmelzen der nachträglichen Feststellung entziehen (Steinsalz, Kalkspat, Quarz, Flußspat), bei anderen (Carnallit, Granat) kann man aber mit ziemlicher Sicherheit ein inkongruentes, d. h. unter Mineralneubildung erfolgendes Schmelzen annehmen. Carnallit schmilzt bei 167,5° im Krystallwasser unter Abscheidung von Chlorkalium, bei den Druckvers. RINNES zeigte sich aber keine Spur Sylvinbildung, die zu erwarten gewesen wäre. Granat liefert zufolge alter Erfahrung beim Umkrystallisieren nie wieder Granat, würde also wahrscheinlich auch bei gewöhnlicher Temp. infolge ungleichförmigen Druckes inkongruent umschmelzen. ADAMS (Journ. of Geology 18. 439) erhielt aber bei der künstlichen Kataklase durch Druck keinerlei Neubildungen. Vf. möchte mit diesen Hinweisen keine absprechende Kritik üben, sondern nur zu weiterer Forschung anregen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 321—24. 1/6. Halle.) ETZOLD.

Emile Baud, *Beitrag zur Kenntnis der konzentrierten Lösungen*. Wenn eine Lsg. zweier Stoffe *A* u. *B*, die miteinander nicht chemisch reagieren u. bei ihrer Vermischung keine Wärmetönung zeigen, beim Erstarren nur die eine reine Komponente ausscheidet, so ist $-\lg x = \frac{EQ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, wo T_1 der F. des reinen Lösungsmittels *A*, T_2 der F. des Gemisches, Q die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels *A* und x der Molenbruch des auskrystallisierenden Stoffes *A* ist (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 89—116; C. 1912. II. 1326). Wenn die Wärmetönung q bei der Mischung der beiden Bestandteile nicht mehr zu vernachlässigen ist, sich

aber mit der Temp. nur unmerklich ändert, dann ist $-\lg x = \frac{E}{R} \left(\frac{Q-q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right)$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 317—20; C. 1913. I. 981). Zieht man die Abhängigkeit der Verdünnungswärme q von der Temp. in Betracht, u. setzt man $q_T = q_\Theta - k(T - \Theta)$, so erhält man:

$$-\lg x = \frac{E}{R} \left[\frac{Q - q_\Theta \left(1 - \frac{T_2}{T'}\right) + k \cdot T_2 \cdot \lg \frac{T_2}{T'} + k \cdot \Theta \left(1 - \frac{T_2}{T'}\right)}{T_1} \right],$$

wo $T' = \frac{q \cdot \Theta + k \cdot \Theta}{k}$ ist. Man kann diese Gleichung vereinfachen, wenn man

$$\frac{q_\Theta}{q_T} = \frac{T}{\Theta} \text{ setzt. Dann wird } -\lg x = \frac{E}{R} \left[\frac{Q - \frac{q_\Theta \cdot \Theta}{2 T_2}}{T_1} - \frac{Q}{T_1} \right].$$

Die Gleichung der Erstarrungskurve wurde an dem System *Cyclohexan-Äthylenbromid* geprüft. Die spezifische Wärme des Cyclohexans zwischen 20 und 40° ist 0,4496, seine D. 0,784. Die D. des Äthylenbromids wurde zu D.¹⁵ 2,190, seine spezifische Wärme zwischen 20 und 40° zu 0,176 bestimmt. Ferner wurden die Mischungswärmen C beider Komponenten gemessen, woraus sich die Verdünnungswärme $\frac{dC}{dn}$ ergibt, und die spezifische Wärme der Gemische, aus deren Diffe-

renz k gegen den additiv berechneten Wert sich die Konstante $k = \frac{dk}{dn}$ ergibt.

Die Erstarrungskurve des Gemisches zeigt auf der Äthylenbromidkurve einen Wendepunkt. Das nach der letzten Gleichung berechnete Molenverhältnis der Komponenten stimmt mit der Zus. der Mischung in den drei berechneten Fällen befriedigend überein.

Ganz entsprechende Messungen und Berechnungen wurden an dem System *Cyclohexan-Essigsäure*, in dem die Essigsäure bimolekular auftritt, ebenfalls mit genügender Übereinstimmung durchgeführt. Bei der Unters. des Systems *Benzol-Tetrachlorkohlenstoff* stellte es sich heraus, daß die Benzolkurve bis zu $x = 0,5$ fast geradlinig verläuft, hier aber einen Knick aufweist und dann als konvexe Kurve bis zum eutektischen Punkt verläuft. Wahrscheinlich scheidet sich auf diesem Teil der Kurve nicht mehr reines Bzl., sondern die Verb. $C_6H_6 \cdot CCl_4$ aus.

Der letzte Teil der Abhandlung, der den Fall der teilweisen Mischbarkeit der Bestandteile betrifft, ist bereits C. 1913. I. 981 referiert worden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 124—43. Mai.)

MEYER.

W. Titow, *Über das Gesetz der Hydrodiffusion der Gemische von KCl und NaCl, als Ganzes, und über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dieses Gemisches von der relativen Anfangskonzentration der Komponenten.* In der Literatur befinden sich Hinweise darauf, daß die Hydrodiffusion eines Gemisches zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion einem einfacheren Gesetz gehorchen, als dasjenige von NERNST abgeleitete (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 613; C. 88. 1343), und zwar dem Gesetz von FICK. Hierauf wurde zuerst von STEFAN hingewiesen unter Zugrundelegung der Messungen von GRAHAM (LIEBIGS Ann. 121. 1). Das Gesetz von FICK wird ausgedrückt durch $ds = -k \frac{\partial c}{\partial x} \sigma dt$, wo ds die durch die kleine Fläche σ , während der Zeit dt hindurchdiffundierte Menge der Elektrolyte von der Konzentration C ist ($C = c_1 + c_2$); k ist der Diffusionskoeffizient.

Werden durch S_1, S_2, \dots, S_{16} die Mengen des diffundierenden Stoffes in jeder der 16 von GRAHAM untersuchten Schichten nach Verlauf der Zeit t bezeichnet, und das Gesetz von FICK anwendbar ist, so müssen die Werte von S_1, S_2, S_3, \dots und S_{16} bestimmte Funktionen von $h/2\sqrt{kt}$ sein, wo h die Höhe jeder der 16 Schichten, und k und t die oben angegebene Bedeutung haben. Von STEFAN sind Tabellen zusammengestellt, welche die Werte von $S_1, S_2, S_3, \dots, S_{16}$ als Funktionen von $h/2\sqrt{kt}$ enthalten unter der Annahme, daß der diffundierende Stoff zu Beginn des Vorganges die beiden untersten Schichten einnimmt, u. seine Menge 10 g entspricht. Da die stöchiometrischen Verhältnisse besser hervortreten, wenn man statt in g in Grammäquivalenten rechnet, werden die von STEFAN angegebenen Tabellen vom Vf. auf Grammäquivalente umgerechnet. Hieraus hat sich ergeben, daß das FICKsche Gesetz besser hervortritt, und die Abweichungen noch kleiner werden.

Der Vf. stellt sich die Frage, mit welcher Genauigkeit das FICKsche Gesetz die bei der Diffusion vorwaltenden Verhältnisse wiedergibt. Als Beispiel wird das Gemisch KCl + NaCl gewählt. Aus dem FICKschen Gesetz läßt sich ableiten, daß: $S_1 + S_8 = S_2 + S_7 = S_3 + S_6 = S_5 + S_4 = \frac{1}{4} M$, d. h. daß die gelöste Menge eines Stoffes, in jedem Paar der Schichten, welche gleich entfernt vom Anfang und Ende der Reihe sind, für jedes Zeitmoment t eine konstante Größe ist = $\frac{1}{4}$ der in den Diffusionsapp. eingeführten Menge des Stoffes. Für die experimentellen Bestat. wurde der von THE SVEDBERG und A. SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 145; C. 1911. I. 1397) angegebene App. verwendet. Die sehr zahlreichen Messungen des Vfs. lassen sich im Ref. nicht wiedergeben, und es sei nur angeführt, daß die gefundenen Abweichungen von dem oben genannten Gesetz sehr klein sind und die Messungsfehler nicht überschreiten. Die Werte des Diffusionskoeffizienten der Mischungen von NaCl + KCl stimmen mit denjenigen von OHMOL ermittelten (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 309; C. 1905. I. 322) sehr gut überein; desgleichen die Werte der Temperaturkoeffizient. Vf. fand folgende Diffusionskoeffizienten bei 18°:

Zus.	K_{18}	Zus.	K_{18}
100KCl + 0NaCl . .	1,399 ± 0,011	40KCl + 60NaCl . .	1,212 ± 0,012
90KCl + 10NaCl . .	1,371 ± 0,009	30KCl + 70NaCl . .	1,200 ± 0,010
80KCl + 20NaCl . .	1,352 ± 0,009	20KCl + 80NaCl . .	1,176 ± 0,010
70KCl + 30NaCl . .	1,357 ± 0,013	0KCl + 100NaCl . .	1,105 ± 0,017
50KCl + 50NaCl . .	1,258 ± 0,007		

Der Temperaturkoeffizient α ist gefunden worden gleich 0,025. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 61—86. Mai. 1913. [Dezbr. 1912.] Moskau. Städtische Univ. von SCHANIAWSKI. Phys. Lab. von LEBEDEW.) FISCHER.

A. Ssachanow, *Anormale Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. IV.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 324; C. 1912. II. 7.) Die Kurven der molekularen Leitfähigkeit (Verdünnung als Abzissen, molekulare Leitfähigkeit β als Ordinaten) genügen bei normaler Veränderung derselben folgenden zwei Bedingungen: $\frac{d\mu}{dv} < 0$ und $\frac{d^2\mu}{dv^2} > 0$. Diese Kurven werden dadurch kompliziert, daß sie in konzentrierten Lsgg. ein Maximum und in verdünnten ein Minimum aufweisen. Durch eine allgemeine Gleichung lassen sich diese Kurven nicht ausdrücken, da die Leitfähigkeit außer von der Verdünnung noch von der Viscosität abhängig ist. Wird der Einfluß der inneren Reibung vernachlässigt, so ist die einfachste Annahme, daß: $-\frac{d\mu}{dv} = \frac{A}{v^n}$ (A und n sind Konstanten) ist. Die Integration dieser

Gleichung führt zu: $\beta - B = \frac{A}{v^n}$ oder vereinfacht: 1. $\mu v^n = \text{Konstanten}$. Diese

Gleichung ist jedoch für nichtwässrige Lsgg. nicht anwendbar, weil hier die Viskosität der Lsg. auf die Leitfähigkeit einen großen Einfluß ausübt u. in Rechnung gezogen werden muß. Für die Berechnung des Dissoziationsgrades gilt hier die

Beziehung: 2. $a = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \cdot \frac{H}{h}$ (H und h sind die Viscositäten der Lsg. und des

Lösungsmittels). Die Leitfähigkeit konzentrierter Lsgg., z. B. in Eg. kann nicht mit derjenigen verdünnter Lsg. verglichen werden. Vergleichbare Werte werden erhalten, wenn die Werte der Leitfähigkeit mit dem Verhältnis der inneren Reibung

der Lsg. und des Lösungsmittels multipliziert werden: $\mu \frac{H}{h} = E$. Gleichung 1.

geht dann über in: $\mu \frac{H}{h} \cdot v^n = \text{Konst.}$ oder $E v^n = \text{Konst.}$ Die Bestst. der mole-

kularen Leitfähigkeit von *Pyridin in Eg.*, *Anilin in Eg.*; *HJ in Anilin* ergaben eine gute Konstanz von $E v^n$. Vf. diskutiert die Theorie der Leitfähigkeit von STEELE, MAC INTOSH und ARCHIBALD, welche bei anormalen Veränderungen derselben in der Lsg. Komplexe des gelösten Stoffes annimmt, und weist auf einige Mängel der Theorie hin. Es wird eine Formel abgeleitet, welche die Verhältnisse besser wiedergibt. Die Werte der molekularen Leitfähigkeiten von *NH₄J in Anilin*, *HJ in Anilin*, *AgNO₃ in Anilin*, *Pyridin in Eg.*, *Anilin in Eg.* weisen in konzentrierten Lsgg. ein Maximum auf, welches bei anormaler Änderung der Leitfähigkeit stets auftritt; wenn die Maxima bisher wenig beobachtet wurden, so hängt dies damit zusammen, daß die Lsg. bereits auskristallisiert, ehe das Maximum erreicht wird. Wird die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung kleiner, so durchläuft sie bei sehr kleinen Konzentrationen ein Minimum, wonach erst dieselbe normal zu steigen beginnt. Ein solches Verhalten zeigen z. B. *NH₄J in Anilin*, *AgNO₃ in Anilin*, *Pyridin in Eg.* und *Anilin in Eg.* Diejenigen anormalen Elektrolyte, für welche das Auftreten eines Minimums der molekularen Leitfähigkeit nicht konstatiert worden ist, zeichnen sich durch kaum meßbare Leitfähigkeit aus.

Als anormale Änderung der molekularen Leitfähigkeit muß auch eine solche betrachtet werden, für welche die erste Ableitung $\frac{d\mu}{dv}$ positiv ist, aber die zweite

$-\frac{d^2\mu}{dv^2}$ bei gewissen Verdünnungen ihr negatives Vorzeichen ändert, solche Ände-

rungen werden als latente bezeichnet. Hierhin gehören z. B. die Lsgg. von *AgNO₃ in Chinolin*. *Bromwasserstoffsäures Anilin* ergibt eine typische Kurve einer anormalen Leitfähigkeit mit einem Minimum derselben bei 25 Litern und einem Maximum bei ca. 1,5 Litern. Ein weiteres Beispiel für die latente anormale Änderung der Leitfähigkeit bilden auch die Lsgg. von *(NH₄)J in Pyridin*, desgleichen auch diejenigen von *ZnJ₂ in Pyridin*, wo innerhalb der Verdünnungen von 2–10 Litern die Leit-

fähigkeit konstant, und $\frac{d\mu}{dv} = 0$ ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 102–37.

10/2.; Ztschr. f. physik. Ch. 83. 129–50. 7/5. Moskau. Landwirtschaftl. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

E. Bouty, *Versuch zur Messung der dielektrischen Kohäsion eines seltenen Gases mit kleinen Substanzmengen. Wirkung der dielektrischen Polarisation der Wand.* Ausführlichere Wiedergabe zweier schon an anderer Stelle referierter Arbeiten: vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1207; 156. 25; C. 1913. I. 493. 937. — Für

die Berechnung der wahren Kohäsion b aus der mit dem vom Vf. beschriebenen App. erhaltenen scheinbaren Kohäsion B wird eine genauere Formel mitgeteilt: $B = 1,178 (b + 3,4)$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 545—67. April.) BUGGE.

P. Langevin, *Messung der Valenz der Ionen in Gasen*. (Vgl. folgendes Ref.) TOWNSEND hat zuerst gezeigt (Phil. Trans. 193. 129), wie man aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Beweglichkeit k einer bestimmten Ionenart ihre Valenz ermitteln kann, d. h. das Verhältnis zwischen der Ladung e eines dieser Ionen und der Ladung ε eines bei der Elektrolyse einwertig fungierenden Ions. Es ist nämlich $\frac{k}{D} = \frac{F}{RT\varepsilon} \cdot e$ (R = Konstante der vollkommenen Gase bezogen auf ein Grammolekül, T = absolute Temp., bei der die Koeffizienten k und D gemessen wurden, F ist die bekannte Elektrizitätsmenge, welche der Zers. einer Grammvalenz bei der Elektrolyse entspricht). Vf. beschreibt eine Methode, die auf einfache Weise gestattet, die Quotienten k/D und k'/D' für die in einem Gas durch X-Strahlen oder β - oder γ -Strahlen radioaktiver Körper erzeugten positiven und negativen Ionen zu erhalten. Während TOWNSEND mit einer einzigen Ionenart operiert, die durch ein Hilfsfeld aus dem Gemisch positiver und negativer Ionen extrahiert wird, wird bei der vom Vf. beschriebenen Methode das der Einw. der Strahlen unterworfenen Gas direkt untersucht, wobei die Ionen beides Zeichens gleichzeitig vorliegen. Es wird gezeigt, daß es zur Best. der Quotienten k/D und k'/D' genügt, mittels einer konstanten Strahlungsquelle das zwischen zwei sich sehr nahe stehenden parallelen Platten befindliche Gas gleichförmig zu ionisieren und experimentell die Änderung des Stromes mit der zwischen den zwei Platten hergestellten Potentialdifferenz zu verfolgen. Der theoretische Teil der Arbeit entzieht sich infolge seiner mathematischen Fassung einer kurzen Wiedergabe. (Le Radium 10. 113—18. April. [30/4.] Collège de France.) BUGGE.

Édouard Salles, *Untersuchungen über die Valenz der Ionen in Gasen*. Vf. hat die von LANGEVIN (vgl. vorsteh. Ref.) beschriebene Methode experimentell erprobt. Als Strahlungsquelle dienten 7 mg reines Radiumsalz, deren Strahlen nach Durchgang durch mehrere mm Aluminium Luftschichten von verschiedener Dicke ionisierten. In keinem Falle wurden Werte für k/D beobachtet, aus denen man auf eine Doppelladung der bei den Verss. auftretenden Ionen hätte schließen können. (Le Radium 10. 119—22. April. [30/4.] Paris. Univ. Lab. d'Enseignement de phys.) BUGGE.

P. Bianu, *Über die Braggschen Kurven*. BRAGG u. KLEEMAN untersuchten zuerst die α -Strahlen mit Hilfe der Ionisation, die diese in Luft und in einer Ionisationskammer von kleiner Dimension erzeugen. Indem sie den Abstand zwischen der aktiven Substanz und der Ionisationskammer variierten, erhielten sie die bekannte Kurve, welche den Strom als Funktion des Abstandes darstellt. Vf. führte eine Untersuchung dieser Kurven in ihrer Abhängigkeit vom Druck aus. Es wurde zunächst festgestellt, daß das Produkt $p \times a$ (p = Druck, a = Reichweite bei diesem Druck) für Drucke von 7,9—35,46 cm konstant ist. Die Ermittlung der BRAGGSchen Kurven bei verschiedenen Drucken (8,1—24,3 cm) führte zu dem Ergebnis, daß die Zahl der von den α -Strahlen erzeugten Ionen unabhängig vom Druck ist. Für geringere Drucke muß man, da die Reichweiten zu groß werden, Schirme anwenden. Die damit erhaltenen BRAGGSchen Kurven können aber nicht ohne weiteres mit den ohne Anwendung von Schirmen erhaltenen Kurven verglichen werden. Vf. untersuchte die Veränderung, welche die Kurven dadurch erfahren, daß die α -Strahlen vorher Metallschirme passiert haben. Die Verss. wurden bei einem Druck von 26,25 cm und mit Schirmen aus

Al, Ag und Au angestellt. Es zeigte sich, daß die Vorschaltung von Schirmen eine Verschiebung der Maxima der BRAGGSchen Kurven bewirkt, die je nach der Natur des Schirmes verschieden ist und pro μ angenähert proportional dem At.-Gew. des Metalles ist. Die α -Strahlen erleiden also beim Durchgang durch Materie eine Veränderung in dem Sinne, daß die Verteilung der Ionen längs der α -Strahlenbahn nicht dieselbe bleibt, in dem sie sich nach der Natur des durchlaufenen Schirmes richtet. (Le Radium 10. 122—25. April. [19/3.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.)

BUGGE.

George Jaffé, *Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch die Radiumemanation*. Vf. ermittelte die Ionisationsströme, die ein CURIE Radiumemanation in verschiedenen fl. Dielektrics erzeugt. Untersucht wurden Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Durch Analyse der Aktivierungskurven konnte der auf die α -Strahlen zurückzuführende Effekt von dem β -Strahleneffekt getrennt werden. Es ergab sich, daß das Verhältnis der Zahl der in den Fl. erzeugten Ionen zur Zahl der in Luft von der gleichen Strahlung hervorgerufenen Ionen von der Größenordnung $\frac{1}{1000}$ für α -Strahlen und von der Größenordnung $\frac{1}{10}$ für β -Strahlen ist. Diese Tatsachen können, wie im Original gezeigt wird, durch die Hypothese der „Ionisation in Kolonnen“ erklärt werden. Der Theorie entsprechend wurde auch ein Temp.-Effekt von der zu erwartenden Größenordnung beobachtet. (Le Radium 10. 126—34. April. [18/4.] Paris. Univ. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.)

BUGGE.

J. Joly und E. Rutherford, *Das Alter pleochroitischer Höfe*. In Schnitten gewisser gefärbter Mineralien (z. B. Glimmer) finden sich häufig sehr kleine runde Flecken, die durch die Wrkg. der α -Strahlung eines radioaktiven Zentralkörperchens entstanden sind. Die Flecken bilden den Querschnitt durch eine Kugel, deren Radius durch die Reichweite der α -Strahlen des im Zentralmineral enthaltenen Radioelementes bestimmt ist. Ist das radioaktive Mutterelement Uran, so hat der Hof bei vollkommener Ausbildung einen Radius, der gleich der Reichweite des Ra C ist; ist Thorium das Mutterelement, so ist der größte Radius durch die Reichweite des Th C bestimmt. Um die Zeit zu ermitteln, die zur Erzeugung dieser Höfe nötig war, muß man folgende Daten kennen: 1. die Zahl der α -Strahlen, welche in einem bestimmten Mineral eine gewisse Intensität der Färbung erzeugen, 2. die Masse des Kerns eines Hofes von gleicher oder vergleichbarer Intensität der Färbung in demselben Mineral und die Menge der radioaktiven Substanz, welche für die Erzeugung des Hofes in Betracht kommt. Eine diesbezügliche Unters. eines braunen Glimmers (*Haughtonit*), dessen Höfe hauptsächlich Einschlüsse von Zirkon enthielten, ergab für das Alter der frühen Devonperiode, aus der der betreffende Granit stammte, den Wert 400 Millionen Jahre (untere Grenze). Dieser Wert stimmt nicht schlecht überein mit den Schätzungen, zu denen man durch die Unters. des beim radioaktiven Zerfall gewisser Elemente in Mineralien angesammelten Heliums, bezw. Bleis gelangt ist. (Philos. Magazine [6] 25. 644—57. April.)

BUGGE.

W. H. Bragg, *Über die Erzeugung fluoreszierender Röntgenstrahlung*. CHAPMANN hat sich (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 359; C. 1913. I. 1748) gegen die vom Vf. aufgestellte Hypothese gewendet, nach der ein intermediärer Kathodenstrahl die Energie von dem primären X-Strahl auf den homogenen Sekundärstrahl übertragen könne (vgl. BRAGG, PORTER, Proc. Royal Soc. London, Serie A, 85. 349; C. 1911. II. 1097). CHAPMANN hat gefunden, daß die Kathodenstrahlen, die aus einem Goldblättchen unter dem Einfluß von Zinn-X-Strahlen austreten, 52% ihrer

Energie beim Durchgang durch ein zweites Goldblättchen verlieren (wobei die Energie durch das Vermögen, Luft zu ionisieren, gemessen wurde). Vf. bestätigt dies experimentelle Ergebnis, weist aber eine von CHAPMAN daran geknüpfte Folgerung zurück, nach welcher die von harten primären X-Strahlen in Au erregten Kathodenstrahlen aus dem Au-Blättchen ganz oder teilweise mit einem großen Prozentsatz des ursprünglichen Vermögens der Kathodenstrahlen, homogene Sekundärstrahlen in Au zu erregen, austreten sollten. Dieser Schluß sei deshalb hinfällig, weil der Absorptionskoeffizient zur Definition der Qualität der Strahlung gewählt sei, was vielleicht bei homogenen X-Strahlen zulässig sei, nicht aber bei primären X-Strahlen oder Kathodenstrahlen. Infolge dessen dürfe nicht gefolgert werden, daß homogene oder fluoreszierende Strahlung nicht im mindesten eine Wrkg. der β -Strahlenaktivität sei. Verss. mit homogenen, nicht heterogenen X-Strahlen, die der Vf. zusammen mit PORTER angestellt hat, scheinen die Richtigkeit der eingangs erwähnten Theorie zu bestätigen; diese Verss. haben die Einwirkung von *Molybdän-X-Strahlen* auf Äthylbromid, Schwefeldioxyd und Luft und von *Selen-X-Strahlen* auf dieselben Gase zum Gegenstand. (Philos. Magazine [6] 25. 657—59. April.) BUGGE.

L. Vanino und P. Sachs, *Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloiden Metallen auf Luminophore*. IV. Mitteilung. (III. vgl. VANINO, ZUMBUSCH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 305; C. 1911. II. 932.) Es sollte auf Grund der Verss. von LENARD und KLATT (Ann. der Physik [4] 15. 663; C. 1905. I. 333) der Einfluß des Silbers auf die BALMAINSchen MM. genauer studiert und ermittelt werden, ob kolloidale Metalle einen anderen Effekt ausüben als Salze der betreffenden Metalle, bei denen eine Mitwrkg. der S. nicht ausgeschlossen ist. Mit der bei allmählich gesteigerter Temp. hergestellten Mischung (I.), I. SrCO_3 6 g, kristallisierter S 2,4 g, Li_2SO_4 0,06 g, Li_2CO_3 0,06 g u. AgNO_3 0,0003 g in alkoh. Lsg. wurde bereits ein Leuchteffekt erzielt. Eine wesentliche Verbesserung ergab ein Zusatz von *kolloidalem Silber* bei den MM. II. und III.: II. CaO 20 g, Ba(OH)_2 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2 cem [0,5 : 100 Alkohol], RbNO_3 2 cem [1 : 100 W.]; III. enthält 20 g SrCO_3 statt 20 g Ba(OH)_2 , sonst wie II. Bei III. und IV. (IV. CaO 10 g, CaWO_4 10 g, SrO 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2 cem [0,5 : 100 Alkohol], RbNO_3 2 cem [1 : 100 W.]) kann mit Erfolg statt $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *kolloidales Wismut* verwendet, bei III. kolloidales Wismut und Silber zugesetzt werden. — In der Dunkelkammer bei ausgeruhetem Auge nach Magnesiumbelichtung zeigte die grüne Lumineszenz den größten Gesamteffekt. Mittels der photographischen Platte konnte bestätigt werden, daß das Violett sofort nach der Belichtung ein Optimum zeigt, dann bald abschwächt. Das Grüne behält also auch danach seine Intensitätskonstanten bei. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 508—12. 26/4. Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

H. L. Cooke und O. W. Richardson, *Die Absorption der durch die Emission von Ionen aus heißen Körpern erzeugten Wärme*. Nach RICHARDSON (vgl. Philos. Magazine [6] 6. 80; C. 1903. II. 321) muß von der Oberfläche eines heißen Körpers, der *Elektronen* oder *Ionen* emittiert, eine beträchtliche Energiemenge ausströmen.

Ist i der gesamte thermionische Strom, so beträgt der Energieverlust $i(\Phi + 2\frac{R}{e}\theta)$; hierin ist: R die Gaskonstante für ein einzelnes Mol., e die Ladung eines Ions, θ die Temp. der Substanz und Φ die Potentialabnahme, welche ein Ion durchfallen müßte, um die Energie zu erhalten, die gleich der Wärme ist, welche latent wird, wenn das Ion von der Substanz emittiert wird. Vf. benutzten zur Ermittlung des erwähnten Energieverlustes als Emissionsquelle einen elektrisch geheizten *Osmium-*

faden (Einzelheiten der Versuchsanordnung müssen im Original eingesehen werden). Zahlreiche Verss. ergaben, daß ϱ innerhalb eines weiten Bereichs der Thermionenemission konstant ist und im Mittel den Wert 4,7 Volt hat. ϱ scheint mit zunehmendem θ etwas zu wachsen. (Philos. Magazine [6] 25. 624—43. April. Princeton. N. J. PALMER Lab.)
BUGGE.

R. Nacken, *Vergleich der optischen und der thermischen Methode zur Bestimmung von Schmelztemperaturen*. Über die Höhe von F. liegen vielfach sehr abweichende Angaben vor, je nachdem dessen Best. auf thermischem oder optischem Wege erfolgte. Um die Ursache dieser Unstimmigkeiten zu ermitteln, führte Vf. an verschiedenen Feldspäten neue F.-Bestst. aus mit Hilfe eines Erhitzungsmikroskops, bei dem die Heizung des horizontal liegenden Ofens durch eine Platinspirale erfolgte, deren etwa 1 mm starker Draht um ein 8 cm langes Rohr aus Marquardtmasse von 0,7 cm lichter Weite eng gewickelt war. Die erzielten Resultate (siehe im Original) führen zu der Überzeugung, daß bei der optischen Methode die Fehlerquellen nicht genügend vermieden worden sind, als deren hauptsächlichste der ungenügende Kontakt des Thermoelements mit dem Präparat erscheint. Überhitzungserscheinungen oder der Grad der Zerkleinerung dürften die abweichenden Angaben nicht bedingen, eher ist bei den Feldspäten vielleicht auf Zers. (Verflüchtigung der Alkalien) hinzuweisen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 328—37. 1/6. Leipzig.)
ETZOLD.

E. Maey, *Einführung in den Begriff der Ultramikroskopie*. Zur makroskopischen Demonstration der Ultramikroskopie für Schulzwecke verwendet man CuO-Pulver, in Canadabalsam auf dem Objektträger eingebettet, mit koaxialer Beleuchtung und Zentralblende im Objektiv. Auch die gewöhnliche Methode mit Zentralblende im Kondensator läßt sich zeigen. Als Lichtquelle dient ein Projektionsapp. Die Kokken u. Bakterien im weißen Zahnansatz, der mit W. zerrieben wird, sind ein geeignetes ultramikroskopisches Objekt für diese Verss. Bei seitlicher Beleuchtung mit dem Licht der Sonne oder einer elektrischen Lampe erreicht man nicht immer die erforderliche Helligkeit. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 142—45. Mai. Remscheid.)
FRANZ.

Hans Schimank, *Zur Demonstration der Brownschen Bewegung*. Die BROWNSCHE Bewegung läßt sich an unregelmäßigen seitlichen Verschiebungen der Beugungsbilder von Zigarrenrauch im elektrischen Felde erkennen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 159—61. Mai. Berlin-Schöneberg.)
FRANZ.

Friedrich C. G. Müller, *Über die Vorgänge in der umgekehrten Ammoniakflamme*. In der Absicht, die Gleichung: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ volumetrisch zu bestätigen, wurde in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm aus 30%ig. wss. NH_3 durch Erhitzen langsam NH_3 entwickelt, bis die Luft völlig verdrängt war, und dann aus dem Gasometer eine gemessene Menge Sauerstoff in die NH_3 -Atmosphäre des Erlenmeyers durch ein Rohr eingeführt und an der Eintrittsstelle durch einen Funken entzündet. Das aus dem Kolben austretende Gas wurde über W. aufgefangen; es enthielt neben N erhebliche Mengen H, der durch Zers. von NH_3 an der Flamme entstanden war. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 169—70. Mai. Brandenburg a. H.)
FRANZ.

Anorganische Chemie.

Auguste Piccard, *Der Magnetisierungskoeffizient des Wassers und des Sauerstoffs*. Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen schon früher referiert worden;

s. WEISS, PICCARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1234; C. 1913. I. 501. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 209—31. 15/3. 340—59. 15/4. 458—82. 15/5. Zürich. Polytechn. Physikal. Inst.)

BUGGE.

P. Bruylants und A. Bytebier, *Bestimmung des Atomgewichts des Selens*. Es wurde die *Gasdichte des Selenwasserstoffs* nach der REGNAULTSchen Ballonmethode bestimmt. Zur Verwendung gelangten vier Glasballons von 400—1000 ccm Inhalt. Der Selenwasserstoff wurde nach FONZES-DIACON durch Einw. von W. auf Aluminiumselenid dargestellt: $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{Se}$, in einem Kältegemisch von festem Kohlendioxyd und Äther kondensiert und durch mehrmaliges Umsublimieren gereinigt. Die Darst. nach WITTE durch Behandeln von Selen mit Wasserstoff u. von MOISSAN-ETARD durch Einw. von Selen auf sd. Kolophonium erwies sich als ungeeignet. Ein Liter Selenwasserstoff wiegt 3,6715 g, ein Liter Sauerstoff unter denselben Bedingungen 1,4295 g. Der Kompressibilitätskorrektionsfaktor für H_2Se wurde zu $A'_0 = 0,01302$ bestimmt. Daraus ergibt sich dann das *Atomgewicht des Selens*, nach der Methode der Grenzdichten berechnet, zu $\text{Se} = 79,18$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 856—70. [7/12. 1912.*])

MEYER.

Lothar Wöhler und M. Grünzweig, *Zur Tensionsbestimmung von Chlor und Schwefeltrioxyd bei Chloriden und Sulfaten*. Die von L. und P. WÖHLER und PLÜDDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 703; C. 1908. I. 1363) beschriebene Methode zur statischen Tensionsbest. bei der Dissoziation von Sulfaten läßt sich auch benutzen zur Messung von Chlordrucken und von anderen aggressiven Gasen, und wurde durch eine neue Anordnung vereinfacht. Es wurde ein unangreifbarer, fl. Indicatorfaden, beispielsweise von konz. Phosphorsäure oder Paraffinöl, zwischen Reaktionsapp. und Manometer eingeschaltet, welcher in horizontaler Capillare von 2 mm Durchmesser leicht beweglich auf Überdrucke von $\frac{1}{4}$ mm Hg nach beiden Seiten reagiert. Es genügen nun Zentigramme Substanz zu beliebig vielen, auf Zehntelmillimeter genauen Messungen ohne jeden Verbrauch. Die *Apparaturanordnung für Best. der Tensionen* von Iridiumchloriden wird im Original abgebildet und erläutert. Nach demselben Verf. wurde die Tension der *Eddelersulfate* bestimmt u. gezeigt, daß auch hier sich der konstante Gesamtdruckzustand als Gleichgewicht einstellt, wie er direkt über der Substanz herrscht, aber mit völlig wechselnden Partialdrucken der Komponenten an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes. — Die Temperaturkonstanz der Platinröhrenöfen ist, unabhängig von ihrer Größe, bei den hohen Temp. von fast 1000° recht gering. Die ganze dissoziierende Substanz auf völlig gleicher Temp. zu halten, ist trotzdem bei dieser Methode in Anbetracht der minimalen Substanzmengen leicht, besonders bei Umhüllung des Reaktionsrohres am geschlossenen Ende mit einer Platinhülse zur Konstanzverlängerung. Auch gelingt es, die im Reaktionsrohr herrschende Temp. der dissoziierenden Substanz in Übereinstimmung zu bringen mit der in gleicher Höhe an der Außenseite gemessenen Temp. Die Art, wie das geschieht, muß aus dem Original ersehen werden.

Es wurde die früher beschriebene Tensionsbest. des wasserfreien, vorher auf 550° erhitzten *Ferrisulfats* wiederholt und bis auf diejenigen bei niederer Temp. in Übereinstimmung mit den Werten von BODENSTEIN u. SUZUKI (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 915; C. 1910. II. 1866) gefunden. Auch beim *Cerosulfat* wurden die früher ermittelten Tensionen bei den hohen Temp. bestätigt. Berichtigt wird die frühere Berechnung der SO_2 -Partialdrucke, die durch den Valenzwechsel $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{CeO}_2$ kompliziert wird. Zur *Berechnung dieser Partialdrucke* dient ein graphisches Verf. (s. folgende Tabelle).

	Fe ₂ (SO ₄) ₃			Cerosulfat		
Gesamtdruck in mm Hg.	71	252	750	10	258	746
t in °.	636	680	721	700	860	920

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1587—91. 17/5. [14/4.] Chem. Inst Techn. Hochschule. Darmstadt.) BLOCH.

A. C. Vournasos, *Reduktion einiger flüchtiger Halogenverbindungen durch Kaliumpulver*. Die Einw. von Kaliumpulver auf Halogenverbindungen findet in Lsg. von Toluol oder Xylol statt, wenn diese Stoffe neutral u. vollkommen wasserfrei sind. Die Prodd. der Reduktion sind Alkalihalogenide oder freie Elemente oder deren Verb. mit K oder Na. Hauptsächlich diente zur Reduktion Kaliumpulver. Für gewisse Verb. kann man sich auch des Natriumpulvers bedienen. Das Metallpulver wird dargestellt, indem man ein Metallstück in ein mit reinem fl. Paraffin gefülltes Gefäß bringt. Das Paraffin muß auf 100° erhitzt sein. Das Metall sinkt unter u. schmilzt. Die Temp. wird dann auf 150—180° erhöht. Der so hergestellte Metallregulus wird in sd. neutrales und wasserfreies Toluol vom Kp. 110° gebracht. Man gießt Toluol und Kalium durch einen Trichter in einen Kolben und schließt diesen. Trichter und Kolben müssen auf 100° angewärmt sein. Man schüttelt nun den Kolben, wodurch eine außerordentlich feine Verteilung des Metalles erreicht wird.

Bei der Reduktion mit Kaliumpulver entsteht aus Phosphortrichlorid u. Phosphorpentachlorid, Kaliumphosphid und KCl und durch Zers. des Phosphors mit Eg. gasförmiger nicht entzündlicher Phosphorwasserstoff. Aus den Bromiden und Jodiden entsteht in gleicher Weise neben dem Phosphid das entsprechende Bromid und Jodid. Arsenichlorid wird zu Arsen und KCl reduziert. Aus Antimonhalogeniden entsteht Antimon in Form eines sehr feinen, tiefbraunen Pulvers. Die Verb. von Wismut reagieren in ganz gleicher Weise. Die Halogenverb. von Kohle u. Silicium scheinen bei Siedetemp. ihres Gemisches mit Toluol nicht reduzierbar zu sein. Zinntetrachlorid liefert reines Zinn, aber kein Stannid. Halogenverb. des Bors sind nur schwierig reduzierbar. Man erhält kleine Mengen amorphen Bors. Titantetrachlorid erleidet durch lange Einw. von Kaliumpulver teilweise Reduktion zu Titanchlorid, das seinerseits durch weitere Reduktion etwas freies Titan liefert. Die Reduktionen lassen sich alle nur sehr unvollständig mit zerriebenem Kaliumamalgam ausführen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 364—68. 22/5. [25/3.] Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Athen.) JUNG.

Paul Pascal und A. Jouniaux, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Elektrometallurgie des Aluminiums. I.* Über die thermischen Eigenschaften der bei der Aluminiumdarst. gebrauchten elektrolytischen Schmelzen bestehen erhebliche Widersprüche, weshalb die Vf. die Schmelzdiagramme der binären und ternären Systeme aus CaF₂, Al₂O₃ und Na₃AlF₆ bestimmen. Zur Verwendung gelangten chemisch reine Materialien in fein pulverisiertem Zustande. Der F. des Kryoliths liegt bei 977°, der des Calciumfluorids bei 1361°, während der F. der Tonerde zu 2020° angenommen wurde. Das System Na₃AlF₆—CaF₂ ist im geschm. Zustande in allen Verhältnissen mischbar u. besitzt einen eutektischen Punkt bei 905°, bei dem die Schmelze aus 74,6% Kryolith u. 25,4% CaF₂ besteht. Aus der Schmelze scheiden sich Mischkrystalle der Komponenten ab, die eine Mischungslücke von 20,5—50% CaF₂ besitzen. Das System Na₃AlF₆—Al₂O₃ besitzt einen eutektischen Punkt bei 904°, bei dem die Schmelze 24,0% Tonerde enthält. Die Mischungslücke in der Zus. der sich ausscheidenden Mischkrystalle erstreckt sich von 20—29% Tonerde. Das System CaF₂—Al₂O₃ ist durch einen eutektischen Punkt bei 1270°

charakterisiert, bei dem die Schmelze 26,5% Al_2O_3 enthält. Die Mischungslücke in der Zus. der sich ausscheidenden Mischkrystalle erstreckt sich von 20—28,5% Tonerde. Der eutektische Punkt des ternären Gemisches liegt bei 868°, bei dem die Schmelze die Zus. 59,3% Kryolith, 23,0% Fluorid und 17,7% Tonerde hat. Eine Schmelze von tieferer Temp. kann demnach, entgegen einigen Angaben, nicht dargestellt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 439—49. 5/5. [19/3.] Lille.) MEYER.

Fr. Fichter und Kas. Jabłczynski, Über Berylliummetall. Über die Eigenschaften des Be finden sich in der Literatur außerordentlich widerspruchsvolle Angaben; Vf. haben daher reines Be im geschmolzenen Zustande dargestellt und untersucht. Zweckmäßig bereitet man das Metall durch Elektrolyse einer Schmelze von 1 Mol. NaF und 2 Mol. BeF_2 . Man schmilzt etwa 50 g dieses Gemisches in einem Nickeltiegel über dem Dreibrenner u. elektrolysiert mit Hilfe eines Kohlenstabs von 30 mm als Anode bei 15 Volt und 7—10 Amp. Nach etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. läßt man erkalten, pulvert und trägt in W. ein; das Salz löst sich, und das Metall fällt zu Boden; die saure Rk. der Lsg. wird durch NH_3 , bezw. Erneuern des W. unschädlich gemacht. Es ergaben sich so 1,2 g schön krystallisiertes Be, was einer Stromausbeute von 33% entspricht. — Die mikroskopische Prüfung lehrt, daß den Kryställchen mechanisch Berylliumoxyd beigemischt ist; die Analyse ergab einen Gehalt von 92,4% Be. Eine Abtrennung des Oxyds gelang durch wiederholtes Zentrifugieren der krystallisierten Präparate in Äthylenbromid + A. (D. 1,95). Auf diese Weise wurden die Verunreinigungen niedergeschlagen, während die gereinigten Kryställchen oben schwammen; der Gehalt betrug alsdann 98% Be.

Wie dies bei verwandten Metallen der Fall ist, ist auch das Be mit einer festhaftenden Oxydschicht umgeben, die das Auseinanderfließen des Metalles beim Schmelzen verhindert und so eine direkte Feststellung des F. unmöglich macht. Man preßte das Krystallpulver in kleine Zylinder und erhitze sie im elektrischen Wolframrohr-Vakuumofen in H_2 -Atmosphäre. H_2 reagiert nicht mit Be. Bei 1400 bis 1500° tritt meist geschmolzenes Metall aus dem Zylinder heraus, der jedoch seine ursprüngliche Gestalt behält. Indessen liegt der F. des Be wesentlich tiefer. Zur genaueren Best. des F. erhitze man kleinere Zylinderchen auf verschieden hohe Temp. und untersuchte nach dem Erkalten, ob Anzeichen von Schmelzung vorhanden waren. Hiernach ist der F. des Be zu $1280 \pm 20^\circ$ anzunehmen; der Kp. liegt über 1900°, während Al bei dieser Temp. bereits destilliert und ein krystallisiertes Sublimat gibt. — Frisch gefeiltes Be ist stahlgrau; die Härte des geschm. Metalles liegt zwischen 6 und 7; D_{20}^{20} 1,842; Atomvolumen 4,94. Der Reinheitsgrad wurde gas- und gewichtsanalytisch bestimmt. Be ist spröde und zerfällt beim Hämmern; bei höherer Temp. wird es duktil. Elektrische Leitfähigkeit: $5,41 \cdot 10^4$. — Die Widerstandsfähigkeit des geschm. Metalles gegen W. ist durch die Oxydhaut bedingt. Frisch angefeiltes Be überzieht sich in ausgekochtem W. nach einigen Stunden mit Gasbläschen u. büßt an Glanz ein. Beim Vergleich von Mg, Be und Al ergibt sich mit 0,01-n. HCl oder H_2SO_4 eine abnehmende Angreifbarkeit in obiger Reihenfolge. Gegen k., konz. HNO_3 (1,4) ist Be unempfindlich; h., konz. oder verd. HNO_3 lösen sofort. 10%ig. KOH gibt mit Be erst in der Wärme Gasentw., 50%ig. löst in der Kälte. — Zum Schluß stellen Vf. die physikalischen Konstanten des Be u. der ihm im periodischen System nahestehenden Elemente zum Vergleich in einer Tabelle zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1604—11. 17/5. [28/4.] Basel. Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt.) JOST.

Ed. Chauvenet, Über die Zirkoniumcarbonate. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 536; C. 1913. I. 536.) Bei Rotglut gewonnenes ZrO_2 verbindet sich nicht mit

CO_2 , während ein bei etwa 450° dargestelltes ZrO_2 ca. 2,50% CO_2 aufnimmt, ohne eine bestimmte Verb. zu bilden. — Behandelt man die Lsg. eines Zirkoniumsalzes mit Sodalsg., so erhält man einen anscheinend gelatinösen, in Wahrheit aber krystallinischen Nd., der, an der Luft getrocknet, die Zus. $\text{ZrCO}_4 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die B. dieses Carbonats ist unabhängig von der Konzentration der Sodalsg. Im Vakuum über H_2SO_4 geht dieses Carbonat in ein anderes Hydrat von der Formel $\text{ZrCO}_4 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über. — Wird das Carbonat im H-Strom erhitzt, so verwandelt es sich oberhalb 60° in das basische Carbonat, $2\text{ZrCO}_4 \cdot 3\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bei 250° in ein noch basischeres Carbonat, $\text{ZrCO}_4 \cdot 3\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, um oberhalb dieser Temp. langsam weiter W. und CO_2 zu verlieren und bei ca. 400° in ZrO_2 überzugehen. — Unterwirft man das Hydrat $\text{ZrCO}_4 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der Einw. von CO_2 unter einem Druck von 30–40 Atm., so erfolgt anscheinend B. von neutralem Orthocarbonat; gefunden: 20,29% CO_2 , berechnet für $\text{ZrCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 21,7%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 454–57. 5/5.) DÜSTERBEHN.

N. Surgunow, *Krystallographische Untersuchung der wasserhaltigen Nitrate von Aluminium und Eisen*. Die Krystalle von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sind erhalten worden durch Überleiten von Stickoxyden über Aluminiumoxyd und Eisenoxyd bei Ggw. von W. Die Krystalle von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gehörten der prismatischen Klasse des monoklinen Systems ($\lambda^2 c \pi$), dieselben sind bei Zimmertemp. unbeständig u. beginnen schnell zu schmelzen. Das Achsenverhältnis $a : b : c = 1,133\ 98 : 1 : 1,919\ 13$; Winkel $\beta = 131^\circ 36'$. Die Krystalle sind reich an neuen, einfachen Formen $\{010\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{203\}$, $\{201\}$ und $\{038\}$; unvollständige Spaltbarkeit nach $\{110\}$. Die mit W. erhaltenen Ätzfiguren deuten auf eine Symmetrieebene π . Die Krystalle von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ waren von rosa Farbe und an der Luft sehr unbeständig; sie gehören dem monoklinen System — $\lambda^2 c \pi$ an; ihr Achsenverhältnis ist $a : b : c = 1,1296 : 1 : 1,9180$; $\beta = 131^\circ 34'$. Die vorherrschenden Formen sind $\{110\}$, $\{001\}$ u. $\{\bar{1}12\}$; unvollständige Spaltbarkeit nach $\{110\}$. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1913. 407–12. Mai. [6/2.] Moskau. Landwirtschaftl. Inst. Mineralog. Kabinett.) FISCHER.

N. Surgunow, *Über die Ätzfiguren der Krystalle von Zinkammoniumsulfat*. Die Ätzfiguren der Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind bisher nicht untersucht worden. Durch Befeuchten der Flächen $\{110\}$ und $\{001\}$ mit nassem Filtrierpapier werden Ätzfiguren erhalten, welche auf die Anwesenheit der Symmetrieebene π , parallel zur Fläche $\{010\}$ und senkrecht zur Achse λ^2 hinweisen. Die erhaltenen Figuren sind beweisend dafür, daß *Zinkammoniumsulfat* in holoedrischen Formen des monoklinen Systems ($\lambda^2 c \pi$) krystallisiert. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1913. 405–6. Mai. [20/3.] Moskau. Landwirtschaftl. Inst. Mineralog. Kabinett.) FISCHER.

Walter Jaeschke und Julius Meyer, *Die Absorptionsspektren von Salzen des Mangans in den verschiedenen Wertigkeitsstufen*. Um einen Einblick in die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Salzlösungen von der Valenz eines darin enthaltenden Elementes zu bekommen, wurden wss. Lsgg. verschiedener Konzentration und Schichtdicke von *Kaliumpermanganat*, *Kaliummanganat*, *Mangantetrachlorid*, *Mangantrichlorid*, *Manganisulfat*, *Manganiphosphat*, *Manganochlorid* u. *Manganosulfat* im sichtbaren Gebiet absorptionsspektrometrisch untersucht. Die erhaltenen Absorptionsspektren der verschiedenen Mangansalzlsgg. zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit, indem unabhängig von der Valenz stets drei Banden auftreten. Sämtlichen Spektren gemeinsam ist die starke Absorption im Rot, die nur bei den verdünntesten Permanganat- und Manganochloridlsgg. verschwindet. Die Lage u. Ausdehnung der mittleren Bande wechselt mit der Valenz in mäßigen

Grenzen, und zwar scheint diese Bande mit der Zunahme der Wertigkeit gegen das rote Ende hin vorzurücken. Das violette Ende des Spektrums ist gegen den Wechsel der Valenz am empfindlichsten. Die Absorptionsspektren der violetten KMnO_4 - und der grünen K_2MnO_4 -Lsgg. unterscheiden sich bei sonstiger großer Ähnlichkeit dadurch, daß sich die mittlere Bande beim Manganat mehr und mehr zusammenzieht, während sich die analoge mittlere Permanganatbande in einzelne distinkte Banden auflöst. Während die Lsgg. des Mangansulfats und -phosphats prächtig rot bis violett aussehen, besitzen die Mangantrichloridlsgg. im konzentrierten Zustande eine ebenso dunkelgrüne Farbe wie die Mangantrichloridlsgg., sind im verd. Zustande aber ebenso violett bis rot gefärbt wie die Lsgg. des Sulfats und Phosphats.

Wie die spektroskopische Unters. zeigt, entsteht bei der *Walter-Crum-Volhard'schen Manganprobe* beim Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd Permangansäure und nicht etwa ein Manganisalz. Ferner ist die schwache Rosafärbung der Manganosalze dem zweiwertigen Mangan eigentümlich und nicht etwa auf geringe Verunreinigungen durch höhere Oxydationsstufen des Mangans zurückzuführen. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 281–89. 27/5. [30/3.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

MEYER.

Eva Ramstedt, *Über die Löslichkeit des aktiven Radiumbeschlags*. Die Lösungsgeschwindigkeit des aktiven Beschlags des Radiums hängt vom Material und von der Beschaffenheit der Oberfläche des Körpers ab, auf dem der Nd. erfolgte. Am besten eignet sich für die Unters. des Nd. gut poliertes u. gereinigtes Glas. Wenn die induzierte Aktivität auf Glas als Radium A niedergeschlagen wird, so löst sich nur die Hälfte des gebildeten Ra B u. Ra C. Auf Platin u. Gold gehen 60–70% in Lsg. Das Radium C ist all. in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. Essigsäure, weniger l. in W., Ammoniak u. Lsgg. von Natriumcarbonat, swl. in organischen Fl. Radium B löst sich in W. u. in SS. (besonders in verd. SS.) schneller als Radium C, in alkal. Lsgg. (Ammoniak und Soda) weniger rasch als Ra C, und sehr wenig in organischen Fl. Ra A löst sich ziemlich gut in allen organischen und anorganischen Fl., die zur Anwendung kamen (H_2SO_4 , W., NH_3 , A., Äther, Bzl., CS_2). Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temp. zu, für Ra B und Ra C in gleicher Weise. Sauerstoff verringert enorm die Löslichkeit des aktiven Radiumbeschlags, besonders die des Ra C. — Weitere, vorläufige Verss. wurden angestellt, um die Abscheidung des aktiven Beschlags auf Platten, die in aktivierte Fl. getaucht wurden, zu untersuchen. (21 Seiten Sep. von d. Verfasserin aus Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, Band 2, Nr. 31.) BUGGE.

V. Kohlschütter und E. Eydmann, *Über Bildungsformen des Silbers*. III. *Das aus festen Verbindungen abgeschiedene Silber*. (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 390. 340; C. 1913. I. 1266.) Die früher behandelten Erscheinungsformen des Silbers, das sogen. Spiegelsilber oder Haarsilber, sind typische Bildungsformen, insofern ihre Entstehung an bestimmte Rkk. gebunden ist, und sie durch bestimmte Eigenschaftenkomplexe gekennzeichnet sind, ohne daß ein eigentlicher Isomeriefall konstruiert werden kann. Sie sind jedoch durchaus nicht die einzigen, bei denen sich in ähnlicher Weise am Aussehen des Prod. die Art der Abscheidung zu erkennen gibt. Nach der früher experimentell begründeten Ansicht der Vf. kommen Bildungsformen allgemein dadurch zustande, daß ein Stoff, während er aus molekularer Zerteilung in Zustände größerer Kondensation übergeht, der Einw. aller möglichen materiellen und physikalischen Faktoren ausgesetzt ist. Diesen äußeren Einflüssen geben die Stoffe mit verschiedener Empfindlichkeit nach, die Vf. als „molekulare Plastizität“ bezeichnen. Das Silber zeigt diese Eigenschaft in besonders hohem Grade, und zwar nicht nur bei der Ausscheidung aus Lsgg., sondern

auch bei der Abscheidung aus festen Silberverb. Das Studium von Prodd. der letzteren Art bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Die untersuchten Silberarten lassen sich fürs erste, wenn auch rein äußerlich, nach den Rkk., die zu ihnen führen, einteilen in solche, die durch Zers. fester Silberverb. (z. B. $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$) u. solche, die durch Umsetzungen (z. B. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$) entstehen.

Die Unters. betraf zunächst die „Vorgeschichte“ der Prodd., d. h. es wurden die Rkk., durch die sie entstehen, genau untersucht. Sodann wurde versucht, die verschiedenen Arten zu charakterisieren, und schließlich untersucht, welche Wrkg. gewisse äußere Faktoren, vor allem die Temp., auf Silber verschiedener Form ausüben. Hierbei wurden auch einzelne auf nassem Wege hergestellte Silberarten in den Kreis der Betrachtung gezogen. Auf die experimentellen Einzelheiten der umfangreichen Arbeit kann im Referat nicht eingegangen werden. Das Ergebnis ist etwa das folgende.

Zusammenhang zwischen Bildungsform und Bildungsvorgang. Die Vff. gehen von der Tatsache aus, daß alle Prodd. in chemischer Hinsicht als einheitlich und gleichartig zu betrachten sind, daß aber die einzelnen Arten graduelle Unterschiede in bestimmten physikalischen Eigenschaften aufweisen, die nicht Äußerungen eines verschiedenen Energiegehalts des Stoffes sind. Zur Hervorbringung der charakteristischen Formen ist der einzige Weg die Anwendung bestimmter Bildungsrrk. Unter den untersuchten Arten sind die deutlich kristallinen Prodd. von geringerem Interesse für das allgemeine Problem solcher Bildungsformen als Ausgangspunkt einer physikalisch-chemischen Morphologie natürlicher Bildungen. Das gemeinsame und zugleich ihr Wesen treffende Kennzeichen der übrigen aber liegt darin, daß eine gegebene M. Metall auf einen größeren Raum verteilt ist, als das spezifische Volumen für das Silber vorsieht. Dieses Moment wird speziell durch die Einführung des „Lockerheitskoeffizienten“ hervorgehoben. Man hat die hier behandelten Präparate als disperse Gebilde anzusehen, wie es die kolloiden Zerteilungen in Fl. u. z. B. die Silberspiegel sind. Von den Metallsolen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nicht durch ein Dispersionsmittel in ihrem dispersen Zustand erhalten werden, von den Ablagerungen in dünnen Schichten auch noch durch die Größenordnung der Dispersität. Die Verteilung der Materie auf einen größeren Raum, als er der Betätigung der Molekularkräfte unter den entsprechenden Bedingungen entspricht, macht sich geltend als Tendenz zur Zustandsänderung im Sinne einer Annäherung an den Zustand des kompakten Metalls. Sie wohnt diesen Gebilden gerade so inne, wie den kolloiden Zerteilungen in fl. Dispersionsmitteln, und tritt auch unter den entsprechenden Bedingungen in die Erscheinung. Die Prodd. mit dem größten Lockerheitsfaktor werden unter der Wrkg. von S. durch einen offenbar der Säurefüllung von Metallsolen entsprechenden Prozeß, der auch bei den Spiegeln beobachtet wurde, zusehends dichter u. metallischer. In dem Sintern der Silberpulver liegt aber ein Vorgang vor, der bis zu einem gewissen Grade der Hitzeokoagulation von Kolloiden und den spontanen und durch Erwärmen zu beschleunigenden Zustandsänderungen der Silberspiegel analog ist.

Ein klarer Zusammenhang zwischen der speziellen Rk. und der durch sie hervorgebrachten Form kann noch nicht für alle hier behandelten Formen hergestellt werden, doch ist eine gewisse Gruppierung möglich. Die Prodd. zeigen, je nachdem sie durch Umsetzungs- oder Zersetzungs Vorgänge (vgl. oben) abgeschlossen worden sind, einen beachtenswerten Unterschied, der sich zum Teil daraus erklärt, daß die Zersetzungsrrk. durchweg bei höheren Temp. verlaufen, als Umsetzungen. Die durch Umsetzung entstandenen Silbermassen sind locker, grau, glanzlos, stark sinterungsfähig und von beträchtlicher katalytischer Wirksamkeit,

und schließen sich nach dem Grade ihrer Zerteilung teilweise den aus kolloiden Lsgg. erhältlichen Fällungen direkt an. Die durch Zers. bei hoher Temp. dargestellten Arten haben von vornherein einen mehr metallischen Habitus, reflektieren das Licht, üben eine viel geringere katalytische Wrkg. aus u. sintern kaum mehr. Innerhalb beider Klassen lassen sich weitere charakteristische Merkmale zur Unterscheidung der nach bestimmten Rkk. erhaltenen Formen benutzen.

Denkt man sich aus dem Silberoxydmolekül den Sauerstoff plötzlich entfernt, so wird das Silber sich vorübergehend in atomistischer, bzw. molekularer Verteilung in einem größeren Raum befinden, als ihm eigentlich zukommt, d. h. es befindet sich im Zustand eines Pseudogases, aber eines solchen von hohem Druck, in dem durch die starke Annäherung der Moleküle die Kohäsionskräfte in Wirksamkeit treten, soweit sie nicht durch die sonstigen Umstände an ihrer Betätigung behindert werden. Solche Umstände, die den Zusammenschluß zum kompakten Metall, der nach den Kohäsionskräften erfolgen müßte, erschweren können, sind die geringe Verschiebbarkeit der Teilchen bei tiefen Temp. u. die Ggw. fremder Stoffe zwischen den Molekülen des Pseudogases. Was den ersten Punkt anbelangt, so läßt sich voraussagen, daß die Verschiebbarkeit mit steigender Temp. wachsen, d. h. daß ein zunehmend größerer Bruchteil von Molekülen die Eigentümlichkeiten des fl. bzw. gasförmigen Zustandes annehmen wird. Diese Tatsache ist der Kern der Sinterungs- oder Schwindungserscheinungen, die an manchen Silberpulvern deutlich bei Temp. einsetzen, bei denen in anderen Fällen das Metall erst aus Verb. abgeschieden wird. Von noch größerer Bedeutung für die Entstehung spezifischer Formen ist wohl der zweite Faktor, der die Konzentration des komprimierten Pseudogases stören kann, die Ggw. anderer Stoffe. Namentlich bestimmen Art und Konzentration gleichzeitig anwesender Gase die Form der Kondensationsprodd. in dem Sinne, daß mit zunehmender D. des unbeteiligten Gases eine zunehmend feinere Zerteilung bewirkt wird. Auch die Geschwindigkeit der Rk. und andere Umstände werden eine entscheidende Rolle spielen, doch sind die hier erörterten zweifellos die ausschlaggebenden Faktoren der Formengebung bei den untersuchten Silberarten. (LIEBIGS Ann. 398. 1—48. 22/5. [17/3.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Gutbier und Fr. Heinrich, *Über die wasserfreien Platinhalogenide, PtCl₄ und PtBr₄*. Vollständige Überführung des Platins in das Chlorid, PtCl₄, gelingt beim Erhitzen von Platin mit Arsentrichlorid u. Selentetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr. Nach dem Verf. von PULLINGER (Chem. News 65. 165) konnte kein einheitliches Prod. erhalten werden. Die Analysenresultate weisen darauf hin, daß in dem Reaktionsprod. ein Gemenge von PtCl₄ u. PtCl₂ vorliegt. Bei Darst. von *Platinbromid*, PtBr₄, nach der Vorschrift von MEYER u. ZÜBLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 404) wurde beobachtet, daß die Dauer des Trocknens vom Rückstand des eingedampften Röhreninhaltes von entscheidendem Einfluß auf die Natur des verbleibenden Prod. ist, da bei 180° schon merklich Dissoziation nach:



eintritt. Es wurde versucht, durch Änderung der Vorschriften die Dissoziation zurückzudrängen. Es konnte aber kein besseres Resultat erreicht werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 378—84. 22/5. [27/3.] Lab. f. Elektrochemie u. techn. Chemie. Techn. Hochschule Stuttgart.) JUNG.

Lothar Wöhler und S. Streicher, *Über die wasserfreien Chloride von vier Valenzstufen des Iridiums*. (Vgl. das folgende Referat.) Anschließend an die Unters. der Chloride des Pt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3958; C. 1909. II. 1726

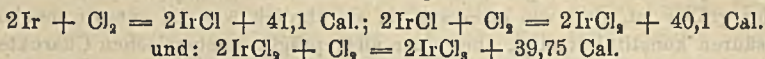
haben Vf. ähnliches mit den Chloriden des Ir versucht. Zur Auffindung neuer Valenzstufen des Ir wurde für das *Trichlorid* im Chlorstrom von 1 Atm. das Temperaturbeständigkeitsintervall aufgesucht, oberhalb dessen seine Zers., unterhalb dessen aber weitergehende Chlorierung eintritt. Durch Druckverminderung bei konstanter Temp. wurde diejenige Menge Cl abgesaugt, welche zur nächst niederen Chlorierungsstufe führte, und sodann für eine Reihe von Temp. festgestellt, ob in der Tat durch diese Dissoziation eine neue Valenzstufe mit eigener Tensionskurve entstanden ist. Diesen Stufenabbau setzte man fort bis zum freien Metall. Die so gefundenen Temperaturdruckkurven geben einen genauen Überblick über das scharf umgrenzte Temperaturbeständigkeitsgebiet der verschiedenen Chlorierungsstufen auch bei wechselnden Drucken. Es ergeben sich daraus einfache Darstellungsweisen der einzelnen Chloride im Chlorstrom aus Metall oder aus höheren Chloriden durch Dissoziation.

Da bei ca. 600—800° sowohl Metall als Chloride sintern, und damit die Geschwindigkeit sehr abnimmt, so ist der Vorgang oft unvollkommen. Man geht zweckmäßig vom Metall aus, das sich so leicht chloriert, daß bei 600° infolge der großen Affinität in wenigen Minuten quantitativ das Trichlorid aus Metall und Chlor entsteht. Neben diesem bekannten Trichlorid wurden die Chloride zweier neuer Valenzstufen des Ir gewonnen, das Dichlorid, IrCl_2 , und das Monochlorid, IrCl , u. zwar als reine kristallisierte Verb. mit charakteristischen Tensionskurven. Das wasserfreie Tetrachlorid des vierwertigen Ir dagegen läßt sich nicht aus trockenem Wege und auf nassem Wege weder W.-, noch HCl -frei ohne teilweise Zers. erhalten. — Eine besondere Schwierigkeit bot sich darin, bei Temp. von 700—800° die notwendige Konstanz aufrecht zu erhalten; dies ist aber notwendig, da das Existenzgebiet des Iridiummonochlorids in Cl von 1 Atm. nur 23°, des Dichlorids gar nur 10° umfaßt, die zu keiner Zeit überschritten werden durften. Von Wichtigkeit ist auch die Verwendung von sauerstofffreiem Cl, das sich nur aus gefälltem MnO_2 und HCl bereiten ließ.

Iridiumtetrachlorid, IrCl_4 . Iridiumsalmiak, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, gibt oberhalb 200° auch im Cl-Strom Cl ab. Aus seiner Lsg. läßt sich durch Chlor und Eindampfen bei 40° kein wasserfreies Chlorid erhalten; bei 100° tritt bereits Cl-Abspaltung ein. Bei 100° ist also der Chlordruck schon größer als 1 Atm.; für das austretende Cl treten OH-Gruppen ein, deren W. sich erst bei höherer Temp. abspaltet. Die wasserhaltige, komplexe Substanz ist fast schwarz und sehr hygroskopisch, in W. violett l. (kolloid?), nach einiger Zeit braun; beim Erhitzen und auch schon beim Verdünnen wird die Lsg. grün (Dissoziation). Sehr langsam wird wasserfreies Tetrachlorid gebildet aus Trichlorid und fl. Cl im Rohr. Sein Chlordruck übersteigt bei 100° 1 Atm., ist bei 60° < 20 Atm., bei Zimmertemp. < 5 Atm. — *Iridiumtrichlorid*, IrCl_3 , am besten aus Metall im Chlorstrom bei 600—620°. Läßt man das primäre olivgrüne Trichlorid langsam bei 650° sintern, so geht es in eine kristallinische hellgelbe Form über. Schnell erhitzt, gibt es schon bei 680° einen Teil seines Cl ab. — Vf. besprechen die Resultate ihrer Druckmessungen, durch welche die Existenz zweier neuer Valenzstufen nachgewiesen wird. Das außerordentlich große Existenzbereich des Trichlorids liegt im Cl von 1 Atm. zwischen 763° u. < 100°. Je nach Herst. und Temp. wechselt die Farbe; dunkelolivgrün ist das feinst verteilte; gelb bis rotbraun, sogar blauschwarz die weniger oder mehr gesinterten, kristallisierten Prodd.; D. 5,30; wird von SS. und Laugen nicht angegriffen.

Iridiumdichlorid, IrCl_2 , aus Metall im Chlorstrom bei 770°; kristallisiert, braun; unangreifbar durch SS. und Basen. Geht bei 780° in IrCl über; das Existenzgebiet in Cl von Atmosphärendruck ist nur 10°, zwischen 763 u. 773°. — *Iridiummonochlorid*, IrCl , aus Dichlorid im Chlorstrom bei 780—790°. Das Existenzgebiet

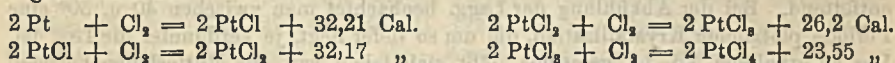
im Chlorstrom von 1 Atm. liegt zwischen 773 und 793°. Entsteht demgemäß bei 780—790°, wenn auch langsam, aus Metall. Die Substanz bildet kupferrote Kriställchen; D. 10,18; unl. in SS. und Basen. Flüchtiger als Di- u. Trichlorid; von 0,2 g sublimierten bei 790° in 2 Stdn. 6,4 mg. — Es bestehen die Gleichungen:



Das energetisch weit abliegende Tetrachlorid hat andere Eigenschaften als Mono-, Di- und Trichlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1577—86. 17/5. [14/4.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Lothar Wöhler und S. Streicher, *Über das Beständigkeitsgebiet von vier wasserfreien Platinchloriden, über die Flüchtigkeit des Metalls im Chlorgas und die Darstellung sauerstofffreien Chlors.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie die Messungen zeigen, ist die Darst. der Chloride des Pt aus Metall nicht ratsam; man gewinnt sie vielmehr am bequemsten aus der gewöhnlichen Platinchlorwasserstoffsäure oder Hexachlorplatinssäure. Die Zers., bezw. Bildungstemp. im Chlorstrom (1 Atm.) wurden wie folgt gefunden durch Eingrenzen von beiden Seiten: 1. Für das rostbraune *Platintetrachlorid*, PtCl_4 , bei 370°. Bei 374° verlor das Chlorid etwas Chlor, bei 364° nahm es wieder Cl auf. — 2. Für das schwarzgrüne *Platintrichlorid*, PtCl_3 , bei 435°; bei 440° trat Cl-Verlust ein, bei 430° Chloraufnahme. — 3. Für braungrünes *Platindichlorid*, PtCl_2 , bei 582°; bei 560° ist die Zus. noch unverändert, die Verflüchtigung bereits sehr groß. — Hält man in raschem Cl-Strom die Temp. genau und konstant auf 581—583°, so beobachtet man hellgelbe Nebel und im Schiffchen zuweilen als Rückstand neben Metall eine hellgrüne Substanz, die Pt u. Cl enthält. Es dürfte sich hier um *Platinmonochlorid* handeln, das als Zwischenstufe zwischen PtCl_2 und Metall, wenn auch mit kleinem Beständigkeitsbereich, existieren wird. Diese Ansicht wurde noch durch weitere Verss. gestützt. Ist daher das Monochlorid auch noch nicht in reinem Zustande erhalten worden, so ist doch an seiner Existenz nicht zu zweifeln; sein Existenzbereich erstreckt sich jedenfalls nur über 1—2° zwischen 581 und 583°.

Die Wärmetönungen bei Zimmertemp., aus den Dissoziationstemp. für $p = 1$ Atm. nach der Nährungs-gleichung des NERNSTschen Wärmethorems berechnet, ergeben sich zu:



Wie bei SnO u. SnO_2 hängt die Darst. von PtCl , insofern fast gleicher Affinität wie die höhere Stufe, nur von der Geschwindigkeit der einen oder anderen energetisch fast gleichen Rk. ab. — Die Valenzisobaren der Chloride sowohl des Iridiums wie des Platins lassen keine Regelmäßigkeit in den Beziehungen zueinander erkennen. — Im Original werden die Valenzverhältnisse des Ir u. Pt bei verschiedenen Temp. in einer Kurventafel veranschaulicht. — Bezüglich der Verflüchtigung von Pt u. Ir im Chlorstrom wurde festgestellt, daß die B. u. Verflüchtigung exothermer Chloride im Gasraum auch oberhalb des Existenzgebiets ihrer festen Phase stattfindet. — Zum Schluß berichten Vf. über die Darst. sauerstofffreien Chlors. Das nach WEDEKIND (Ztschr. f. angew. Ch. 22. I. 580; C. 1909. I. 1461) aus KMnO_4 u. HCl entwickelte Cl enthält stets Sauerstoff. Zu Beginn der Entw. ist das Gas am sauerstoffreichsten; nach völliger Umwandlung des KMnO_4 in Mangandioxydhydrat ist es dagegen, selbst beim Erwärmen mit HCl , völlig frei von O_2 . Ebenso liefert künstlich gefälltes Mangandioxydhydrat mit konz. HCl reines Chlorgas. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1591—97. 17/5. [26/4.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) JOST.

Organische Chemie.

A. Reyhler, Die Cetylsulfosäure. Die Säuren $C_nH_{2n+1}\cdot SO_3H$, wo n gleich 16 oder größer ist, sind von Interesse, da sie ähnlich wie die entsprechenden Carboxylsäuren konstituiert sind, aber einen ausgeprägteren chemischen Charakter und eine größere Affinität zum W. haben. Zur Darst. der bisher unbekannt *Cetylsulfosäure*, $C_{16}H_{33}\cdot SO_3H$, geht man am besten vom Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, aus, das man in das Mercaptan und durch Oxydation in die Sulfosäure überführt. 4 g Na werden in 160 g absol. A. gelöst, mit H_2S gesättigt und lauwarm mit 50 g Cetyljodid behandelt. Durch Versetzen mit W. erhält man das *Mercaptan*, $C_{16}H_{33}\cdot SH$, als feste, gelbliche Masse, die in A. wenig l., in W. unl. ist, schwach riecht und sich leicht oxydieren läßt. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig u. selbst gewöhnliche HNO_3 auch zerstörend ein. Zu dieser Mercaptanmenge gibt man 50 g $KMnO_4$ in 800 g W. in 3–4 Tln. bei einer 100° nicht überschreitenden Temp., erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade u. entfärbt durch Oxalsäure. Dann wird heiß filtriert und das ausgeschiedene MnO_2 mit heißem W. gewaschen. Nach dem Abkühlen des Filtrates auf 40° , wobei Verunreinigungen wie *Dicetylsulfon* etc. fest werden u. abfiltriert werden, wird das cetylsulfosaure Na nach Neutralisation mit Essigsäure durch Bleiacetat als Bleisalz ausgefällt, das mit W., A. u. Ä. gewaschen, auf Ton getrocknet und in einer warmen Alkoholsuspension durch H_2S zerlegt wird. Nach dem Abfiltrieren des PbS wird der A. verdampft, worauf die rohe Cetylsulfosäure, $C_{16}H_{33}\cdot SO_3H$, mit 90% Ausbeute zurückbleibt und nochmals auf gleiche Weise gereinigt werden kann. Die Cetylsulfosäure bildet eine halbfeste, seifenartige, gelbliche Masse, die in kaltem W. wl. ist, aber in Berührung mit W. zu einer scheinbar einheitlichen M. aufquillt. In h. W. ist sie ll. und wird beim Abkühlen fast vollständig wieder ausgeschieden, wobei die konzentrierteren Lsgg. mehr oder weniger feste Massen, die verd. aber opaleszierende Lsgg. ergeben. Die Lsgg. werden oberhalb 40° durch Schütteln schaumig und wirken auf fettige Wolle auslaugend. In Ä., A., Bzl. und Eg. ist die Cetylsulfosäure l. und läßt sich aus dem letzten Lösungsmittel in mkr. doppelbrechenden Blättchen umkrystallisieren. Ihre Salze haben überraschende Ähnlichkeit mit den Palmitaten. Das *cetylsulfosaure Natrium* ist in h. W. ll., bildet dann leicht Schaum und wirkt entfettend. Bei der Abkühlung der Lsgg. beobachtet man zwischen 40 u. 30° eine Periode plötzlicher Krystallisation, die um so tiefer liegt, je verdünnter die Lsg. ist. Der so erhaltene Nd. ist gelatinös, läßt sich leicht von der Mutterlauge befreien u. hat nach dem Waschen mit A. die Zus. $C_{16}H_{33}\cdot SO_3Na$. Das *Barium-* u. *Bleisalz* ist in W. unl. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 110–13. April. [19/3.]) MEYER.

A. Reyhler, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Cetylsulfosäure und des cetylsulfosauren Natriums. Um die *Cetylsulfosäure* und ihre Salze mit der Palmitinsäure und ihren Salzen in bezug auf ihren Seifencharakter vergleichen zu können, werden an den 1%ig. wss. Lsgg. der freien S. und ihres Na-Salzes *Auschüttelversuche mit Toluol* angestellt, die zur B. von recht beständigen Emulsionen führen. Toluol löst bei lauer Wärme nur 0,5% der in W. gelösten S. und aus den Na-Sulfonatlgg. noch weniger, was wohl auf die „hydrophilen Affinitäten“ der SO_3H -Gruppe zurückzuführen ist. Das *Entfettungsvermögen* der 0,016–0,008-n. Lsgg. der freien Säure und des Na-Salzes ist recht erheblich, ebenso das Schaumbildungsvermögen.

Siedepunktsbestst. nach der LANDSBERGERSCHEN Methode ergaben, daß das berechnete Molekulargewicht mit wachsender Verdünnung erheblich abnimmt, bei der Cetylsulfosäure von 0,143-n. Lsgg. mit $M = 198$ bis zu 0,017-n. Lsgg. mit

$M = 25$, bei dem cetylsulfosauren Na von 0,139-n. mit $M = 276$ bis 0,013-n. mit $M = 25$.

Die *Leitfähigkeitskurve* der Na-Sulfonatkurven zeigt bei bestimmten Temp. einen plötzlichen Abfall, der bei den 0,0666-n. Lsgg. bei 30° bei den 0,0333-n. Lsgg. bei 36° und bei den 0,01665-n. Lsgg. bei 35° liegt. Bei diesen Temp. findet in den Lsgg. plötzliche Krystallisation statt. In ähnlicher Weise zeigen auch die Kurven der spez. Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der freien Cetylsulfosäure einen plötzlichen Abfall, der aber für sämtliche Konzentrationen bei derselben Temp. 20° liegt. Die Kurven der molekularen Leitfähigkeit für die verschiedenen Temp. weisen sämtlich ein Maximum bei der Verdünnung $v = 30$ auf. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 113–28. April. [19/3.])

MEYER.

Aloy und Ch. Rabaut, *Über die benzoylierten Cyanhydrine der Aldehyde und die benzoylierten Amide der korrespondierenden Oxysäuren.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 389; C. 1912. I. 1993.) Die Darst. der benzoylierten Cyanhydrine erfolgt durch Einw. von Benzoylchlorid auf ein äquimolekulares Gemisch des betreffenden Aldehyds und KCN in wss. Lsg. — *Benzoylderivat des Formaldehydcyanhydrins*, $C_6H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$, Krystalle aus A., F. 26 bis 27° , Kp.₂₅ 165° , Kp. 275° unter geringer Zers., unl. in W., ll. in A. und Ä. Wird durch konz. HCl oder verd. h. H_2SO_4 ($2 + 1$) rasch in das *Amid*, $C_6H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle, F. 117 – 118° , unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., verwandelt. Letzteres wird durch h. verd. Natronlauge in Benzoesäure und *Glykolsäure*, durch eine ungenügende Menge stark verd. Natronlauge in *Benzoylglykolsäure*, $C_6H_9O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, Krystalle aus A., F. 79° , verseift. Durch Na-Äthylat wird das obige Cyanhydrin in NaCN, $C_6H_5 \cdot COONa$ und $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$ zerlegt. Alkoh. NH_3 reagiert mit dem Cyanhydrin unter B. von Benzamid, mit dem Amid unter B. von Benzamid und etwas Glykolamid. — *Benzoylderivat des Propylaldehydcyanhydrins*, $C_8H_9 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$, Öl. *Amid*, $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle, F. 92° . — *Benzoylderivat des Isobutylaldehydcyanhydrins*, $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH(C_2H_5)] \cdot CN$, Krystalle, F. 21 – 22° . *Amid*, $C_{12}H_{15}O_3N$, F. 98° . — *Benzoylderivat des Furfuroleycyanhydrins*, $C_{13}H_9O_3N$, Krystalle, F. 47 – 48° , liefert bei der Behandlung mit HCl oder H_2SO_4 stark gefärbte, nicht krystallisierbare Prodd.

Die mangelhaften Resultate, welche FRANCIS und DAVIS (Journ. Chem. Soc. London 95. 1403; 97. 949; C. 1909. II. 1227) bei der Darst. der benzoylierten Ketocyanhydrine erhielten, sind ohne Zweifel auf ungenügenden Kontakt der reagierenden Substanzen zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 457 bis 460. 5/5.)

DÜSTERBEHN.

Gaston Courtois, *Über das Uranylformiat.* Ein von dem kürzlich von OECHE-SNER DE CONINCK (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 221; C. 1913. I. 1398) beschriebenen Formiat völlig verschiedenes Salz erhielt Vf. dadurch, daß er 100 g reines Monohydrat, $UO_3 \cdot H_2O$, mit 700–800 cem W. auf ca. 80° erwärmte, in die Fl. 60–70 g Ameisensäure eintrug, bis zur völligen Lsg. umrührte, auf die Hälfte eindampfte und krystallisieren ließ. Es schied sich das neutrale Uranylformiat, $UO_2(HCOO)_2 \cdot H_2O$, in gelben Oktaedern aus, die, wenn sie zuvor über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden waren, bis 100° beständig waren und bei ca. 150 – 160° im Laufe von 2 Stdn. wasserfrei wurden, um sich dann langsam zu zers. Das Salz ist in W. von 15° zu $7,20\%$ l., wl. in konz. Ameisensäure, l. in Methylalkohol von 18° zu $4,90\%$, kaum l. in 90% ig. A., unl. in Ä., CS_2 , Bzl., CCl_4 . Die gesättigte wss. Lsg. ist nicht beständig; sie scheidet, langsam in der Kälte, rasch in der Siedehitze, ein basisches Salz von der Zus. $UO_2(HCOO)_2 \cdot H_2O +$

$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in gelblichweißen, opt.-akt. Prismen ab, die sich bei längerem Kochen mit W. in $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zers. Die verd. wss. Lsgg. des neutralen Formiats sind selbst im Dunkeln nicht beständig, sondern scheiden ebenfalls das erwähnte basische Salz ab. Unter dem Einfluß des Lichtes wird die wss. Lsg. des neutralen Formiats gleichfalls zers., wobei sich neben dem basischen Salz etwas violettes Uranosouranhydrat bildet. In methylalkoh. Lsg. scheidet das neutrale Formiat unter dem Einfluß des Lichtes violettes Uranosouranhydrat ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 449—54. 5/5. Paris. École sup. de Pharm. Lab. von LEBEAU.) DÜSTERB.

Arthur Slator, *Bemerkung zu der Veröffentlichung: Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den Natriumsalzen der Monobromessig- und unterschwefligen Säure von S. Krapfwin.* Die KRAPFWINschen Messungen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 439; C. 1913. I. 1584) sind zum Teil eine Wiederholung der Messungen des Vfs. (vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1287; 87. 481; SLATOR und TWISS, Journ. Chem. Soc. London 95. 93; C. 1905. I. 1460. 1589; 1909. I. 1312). Die Rk. verläuft in verd. Lsg. rasch und gestattet eine leichte Messung. Sie kann im Unterricht herangezogen werden, um die Geschwindigkeit einer bimolekularen Rk. zu illustrieren, an Stelle der Rk. zwischen Natriumhydroxyd und Äthylacetat, welche in der Regel zu diesem Zwecke dient. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 256. 29/4. [29/3.]

BLOCH.

Émile Baud, *Über die molekulare Assoziation der Essigsäure.* Essigsäure hat im dampfförmigen Zustande eine anomale DD., der beim Kp. der Essigsäure die Größe $(\text{CH}_3\text{COOH})_{1,65}$ zukommt. Denselben Wert 1,65 hat auch der Assoziationsfaktor der fl. Essigsäure beim Kp., wie die FORGRANDSche Regel beweist, nach der das Verhältnis der molekularen Erstarrungswärme zur Siedetemp. den normalen Wert 30 besitzt. Zu demselben Werte kommt auch NERNST durch Anwendung der verbesserten TROUTONschen Regel. Bei gewöhnlicher Temp. ist der Assoziationsfaktor der Essigsäure nach den Oberflächenspannungsmessungen von RAMSAY u. SHIELDS gleich 2 und zu demselben Ergebnis war der Vf. auf Grund kryoskopischer Versuche an Lsgg. von Eg. in Äthylenbromid, Benzol, Toluol und Naphthalin unter Anwendung der Formel $-\lg x = \frac{E}{R} \left(\frac{Q-q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right)$ gekommen, wo T_1 die Gefriertemp. eines Stoffes ist, von dem x Moleküle in einem Moleküle der Mischung von der Gefriertemp. T_2 enthalten sind. Q ist die molekulare Schmelzwärme des auskristallisierenden Stoffes und q die Verdünnungswärme. Daß diese Gleichung unter der Annahme zutrifft, daß die Essigsäure im fl. Zustande bimolekular ist, wurde nun weiter durch Bestimmung der *Erstarrungskurven der Systeme Essigsäure-Nitrobenzol und Essigsäure-Monochlorbenzol* gezeigt. Der eutektische Punkt der ersten Systeme liegt bei $-8,00^\circ$, 0,310 $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ und 0,690 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$.

Da sich demnach in allen Mischungen die Essigsäure in bimolekularer Form vorfindet, muß ihr auch im reinen fl. Zustande die Größe $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ zukommen. Der so häufig gebrauchte Begriff der assoziierenden Fl. ist demnach nicht berechtigt. Im Gegenteil scheinen die Fl. dissoziierend zu wirken. Die *Kurve der beginnenden Erstarrung der Gemische von Essigsäure und der ebenfalls bimolekularen Ameisensäure* und ebenso die thermischen Verhältnisse deuten darauf hin, daß in diesen Lsgg. das Gleichgewicht: $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 + (\text{HCOOH})_2 \rightleftharpoons 2(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HCOOH})$ besteht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 435—39. 5/5. [25/3.] MEYER.

B. Rasso, *Über Ricinusölsäure.* (Nach Versuchen von I. Rubinsky.) Ricinusölsäure spaltet beim Erhitzen W. ab; die Acidität geht auf 50% des ursprünglichen Wertes herunter; flüchtige Zersetzungsprodd. entstehen bis 150° nicht. Ricinusölsäure liefert beim Erhitzen in Ggw. von Spuren H_2SO_4 Prodd., deren

Acidität nur 25% des Ausgangsmaterials beträgt. Die Prodd. sind *Polyricinussäuren*, Estersäuren, bei denen das OH des einen Moleküls mit dem Carboxyl des anderen verestert ist. Das Erhitzungsprod. ist ein Gemisch der Polysäuren mit unverändertem Ausgangsmaterial. Die hochmolekularen SS. sind in A. unl.; die bernsteinartigen Ba-Salze in Ä. l. Die niedrigmolekularen SS. sind in A. l.; die Ba-Salze in Ä. swl. Eine genaue Trennung der Polyricinussäuren gelingt nicht. Neutrale Katalysatoren, die keine S. abspalten, haben ebenso wie organische Säurechloride wenig, Spuren starker SS. beschleunigenden, organische Basen negativen Einfluß auf die Rk. *Ricinelaidsäure* verhält sich ähnlich wie Ricinusölsäure, zers. sich aber leichter beim Erhitzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 316—20. 30/5. [5/4.] Leipzig.)

JUNG.

W. A. Drushel und E. W. Dean, *Über die Hydrolyse der Ester substituierter aliphatischer Säuren*. 5. *Äthylester der Milch-, Glycerin-, α -Äthoxy- und β -Äthoxypropionsäure*. Nachdem in einer vorhergehenden Abhandlung (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 293; C. 1912. II. 704) der Einfluß der Einführung einer Hydroxyl- oder Alkoxygruppe in die Essigsäure auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Äthylester dieser Säuren untersucht worden war, werden hier die Ester der Säuren, die durch Substitution von Hydroxyl- und Äthoxygruppen in die Propionsäure entstehen, in gleicher Weise durch 0,1-n. Salzsäure hydrolysiert. Der *Milchsäureäthylester* wurde käuflich bezogen und siedete bei 154,5—155°. Der β -Hydroxypropionsäureester konnte bisher nicht in genügenden Mengen dargestellt werden. Das *glycerinsäure Äthyl* wurde gewonnen, indem Glycerin mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre erhitzt und dann durch Neutralisation mit CaCO_3 in kristallisiertes glycerinsäures Calcium verwandelt wurde, das durch Umsetzung mit der theoretischen Menge Oxalsäure und durch Eindampfen auf dem Wasserbade reine Glycerinsäure lieferte. Die Glycerinsäure wurde dann durch Erhitzen mit dem 3—4-fachen Volumen absol. A. im geschlossenen Rohre während 4 Stdn. auf 180—190° bei Abwesenheit von Katalysatoren in glycerinsäures Äthyl übergeführt. $K_{p_{20}}$ 130°, $K_{p_{760}}$ 230° bei geringer Zers.

Die *Ester der Äthoxypropionsäure* wurden in der früher beschriebenen Weise durch Behandeln der α - und β -Chlorpropionsäureäthylester mit Na-Alkoholat erhalten. Der α -Ester siedet bei 154,5—155,5°, der β -Ester bei 166°. Während die Löslichkeit dieser Äthoxyester in W. ziemlich gering ist, lösen sich das milch- u. glycerinsäure Äthyl leicht darin auf.

Bei der Hydrolyse in 0,1-n. Salzsäure wurde nach bestimmten Zeiten die abgespaltene Säuremenge durch Titration gegen Barytlauge mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt. In folgender Tabelle sind die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten $K \cdot 10^5$ und ihre Temperaturquotienten angegeben:

	25°	35°	45°	25—35°	35—45°
Propionsäures Äthyl.	71,6	179	406	2,50	2,26
Milchsäures Äthyl	73,2	178	396	2,43	2,22
Glycerinsäures Äthyl	18,5	43,9	101	2,43	2,20
α -Äthoxypropionsäures Äthyl	19,7	49,5	111	2,51	2,24
β -Äthoxypropionsäures Äthyl	14,3	35,2	84,7	2,45	2,41
Essigsäures Äthyl	64,7	163	374	2,51	2,29
Glykolsäures Äthyl	70,4	173	392	2,45	2,26

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 486—90. Mai. Kent. Chemical Lab. YALE Univ.)

MEYER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen*. 26. Mitteilung. *Autoxydationen*. III. (25. Mitteilung vgl. C. 1913. I. 1413; vgl. auch NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* 13. 305; C. 1908. II. 1485, und BENRATH, *LIEBIGS ANN.* 382. 222; C. 1911. II. 584.) Vff. untersuchen das Verhalten von Oxydsäuren gegen Sauerstoff im Licht. Die Lsg. der S. in W. (etwa 5%ig) befand sich in einem sonst mit O gefüllten Kolben und wurde den ganzen Sommer hindurch belichtet. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie bei den früheren Arbeiten der Vff.

1. *Milchsäure*. Beim Öffnen leichtes Ansaugen. Gefunden wurden CO_2 , *Acetaldehyd* und *Essigsäure*. Die Rk. verläuft also hier ganz analog wie in Ggw. von Uransalzen (NEUBERG, l. c.) und $FeCl_3$ (BENRATH, l. c.).

2. *Mandelsäure*. Geringes Ansaugen. Entstanden waren CO_2 , *Benzaldehyd*, der sich zum Teil weiter zu *Salicylaldehyd* oxydierte, und *Benzoessäure*.

3. Bei der Autoxydation der *Äpfelsäure* machte sich ein starker Druck bemerkbar. Die Hälfte der angewendeten Substanz war in flüchtige Prodd. übergeführt. Nachgewiesen wurden CO_2 , *Ameisensäure* u. *Essigsäure*, sowie *Acetaldehyd*, *Formaldehyd* u. andere nicht weiter untersuchte, nicht flüchtige Prodd. — 4. *Weinsäure* gibt ziemlich starken Druck von *Kohlensäure*, außerdem *Ameisensäure* u. zwei Verb., die mit Phenylhydrazin *Glyoxalosazon* vom F. 175° einerseits u. *Oxybrenztraubensäureosazon*, $C_{15}H_{14}O_2N_4$ — rotbraune Prismen vom F. 208—209° — andererseits liefern. Letzteres gibt ein Na-Salz, $Na \cdot C_{15}H_{13}O_2N_4$, orangegelbe, glänzende Nadeln, F. 239°. Die dem Osazon zugrunde liegende S. scheint eine Aldehydketonsäure zu sein. — 5. *Citronensäure* lieferte neben CO_2 nur *Aceton*. — 6. *Chinensäure*, $C_6H_7(OH)_4 \cdot CO_2H$, erwies sich ebenfalls als autoxydierbar. Nachgewiesen wurden die auch anderweitig erhaltenen Oxydationsprodd. *Hydrochinon* und *Protocatechusäure*, und zwar letztere Verb. in viel größerer Menge.

7. *Brenzschleimsäure* ergab den *Halbaldehyd der Maleinsäure*, $CHO \cdot CH : CH \cdot COOH$ (vgl. FECHT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38. 1272; C. 1905. I. 1367), dessen *Oxim*, $C_4H_6O_2N$, weiße Krystalle aus Ä., unl. in h. Bzl., verpufft bei 130°, bildet. Daneben wurden noch CO_2 und *Ameisensäure* nachgewiesen. — 8. Die Belichtung von *Zimtsäure* in O-Atmosphäre ergab α -*Truxillsäure* (F. 277—278°), *Benzaldehyd*, *Benzoessäure* und *Ameisensäure*. Zum Schluß bemerken Vff., daß sie bei Nachprüfung der Arbeit von G. INGHILLERI (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 71. 105; C. 1911. I. 1349) im Gegensatz zu diesem bei der Belichtung einer oxalsäurehaltigen *Formaldehyd*lsg. statt Sorbose nur geringe Mengen eines gummiartigen Rückstandes, wie man ihn, wenn auch in etwas geringerer Menge, beim Eindampfen einer Formollsg. bekommt, erhalten haben. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46. 1558—65. 17/5. [22/4.] Bologna.)

CZENSNY.

A. Wahl und **M. Doll**, *Reaktionen der α, β -Diketoester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1912. II. 22. 1022.) Nachzutragen ist folgendes.

1. Einw. der o-Diamine. *Methyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester-3*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus Acetylglyoxylsäureester u. o-Phenylendiamin, weiße Nadeln, F. 74°. — *Methyl-2-phenochinoxalincarbonsäureäthylester-3*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, aus Acetylglyoxylsäureester u. Naphthylendiamin-1,2, weiße Nadeln, F. 113—114°. — *n-Butyl-2-chinoxalincarbonsäure-3*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$, durch Verseifen des öligen Esters mit alkoh. Kalilauge, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 86°. — *Phenyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester-3*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, aus Benzoylglyoxylsäureester u. o-Phenylendiamin, Nadeln, F. 62—63°. — *Phenyl-2-chinoxalincarbonsäurepropylester-3*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 72 bis 73°. — *Phenyl-2-chinoxalincarbonsäureisobutylester-3*, Nadeln, F. 71°. — *Phenyl-2-phenochinoxalincarbonsäureäthylester-3*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, aus Benzoylglyoxylsäureester und Naphthylendiamin-1,2, weiße Nadeln, F. 146°.

2. Einw. der cyclischen Amine. Während die aliphatischen α,β -Diketoester mit Ausnahme des Acetylglyoxylsäureesters mit den cyclischen Aminen in essigsaurer Lsg. ölige Reaktionsprodd. bilden, sind die Derivate der aromatischen α,β -Diketoester krystallinisch. Sie besitzen wahrscheinlich eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln: $R \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot COOC_2H_5$, bezw. $R \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. *Dianilid des Benzoylglyoxylsäuremethylesters*, $C_{22}H_{20}O_3N_2$, gelbe Krystalle aus Bzl. + CH_3OH , F. 144—145°. — *Di-p-toluid des Benzoylglyoxylsäuremethylesters*, $C_{24}H_{24}O_3N_2$, citronengelbe Krystalle, F. 115—116°. — *Dianilid des Benzoylglyoxylsäurepropylesters*, $C_{24}H_{24}O_3N_2$, hellgelbe Krystalle, F. 88—89°. — *Dianilid des Benzoylglyoxylsäureisobutylesters*, $C_{25}H_{26}O_3N_2$, gelbe Krystalle, F. 108 bis 109°.

3. Einw. des Hydroxylamins. Hydroxylamin bildet mit den α,β -Diketoestern α -Monoxime mit alleiniger Ausnahme des Acetylglyoxylsäureesters, welcher ein Dioxim liefert. So entsteht aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und Hydroxylaminchlorhydrat *Isonitrosobenzoylessigsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot COOCH_3$, weiße Krystalle aus A., F. 140°. Das fl. Oxim des Butyrylglyoxylsäureesters bildet mit Phenylhydrazin u. a. *Phenyl-1-propyl-3-isonitroso-4-pyrazolon-5*, F. 127—128°.

4. Einw. des Phenylhydrazins. Die acyclischen Homologen des Acetylglyoxylsäureesters bilden mit Phenylhydrazin stets Phenylhydrazopyrazolone. So erhält man aus Propionylglyoxylsäureester das *Phenyl-1-äthyl-3-phenylhydrazopyrazolon*, orangegelbe Nadeln, F. 109°, identisch mit dem Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Benzolazopropionylessigsäureäthylester, ebenso aus n-Valerylglyoxylsäureester das *Phenyl-1-n-butyl-3-phenylhydrazo-4-pyrazolon-5*, $C_{16}H_{20}ON_4$, orangegelbe Nadeln, F. 119—120°. — Mit den aromatischen α,β -Diketoestern bildet das Phenylhydrazin, je nach den Versuchsbedingungen, 3 Arten von Verb. Bringt man äquimolekulare Mengen der Komponenten in der Kälte in alkoh. oder verd. essigsaurer Lsg. zusammen, so entsteht ein Additionsprod. von der Formel $R \cdot CO \cdot C(OH)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, welches sich im Vakuum im Laufe einiger Tage oder rascher beim Erhitzen seiner Eg.-Lsg. zum Sieden in das Monophenylhydrazon, $R \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, einerseits und das Phenylhydrazopyrazolon andererseits zers. Führt man die Rk. in Eg.-Lsg. in Ggw. von $ZnCl_2$ aus, so erhält man in der Kälte vorwiegend das Monophenylhydrazon, in der Siedehitze das Phenylhydrazopyrazolon. — *Benzoylglyoxylsäuremethylester + Phenylhydrazin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, weiße Nadeln aus sd. Holzgeist, F. 144—145°. Das Monophenylhydrazon ist identisch mit dem *Benzolazobenzoylessigsäuremethylester*, F. 76°. — *Monophenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureisobutylesters*, hexagonale Tafeln, F. 62 bis 63°. — p-Nitrophenylhydrazin bildet mit den α,β -Diketoestern kein Additionsprod., sondern entweder ein Mononitrophenylhydrazon oder ein p-Nitrophenylhydrazopyrazolon.

5. Einw. des Semicarbazids. Die cyclischen α,β -Diketoester bilden mit Semicarbazid Monosemicarbazone oder Verb., welche zum Teil Monosemicarbazone, zum Teil Additionsprodd. sind. Letzteren Verb. dürfte die Formel: $R \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(OH)(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot COOR'$ zukommen. — *Semicarbazon des Benzoylglyoxylsäuremethylesters*, $C_{12}H_{16}O_6N_6$, F. 215°, l. in h. Eg. mit intensiv goldgelber Farbe. Diese Eg.-Lsg. scheidet beim Erkalten gelbe Krystalle, F. 292°, ab, die noch mit weißen Krystallen gemischt sind und ihrer Zus. nach einem Disemicarbazon entsprechen, wahrscheinlich aber eine andere Konstitution besitzen.

6. Einw. des Hydrazinhydrats. *Additionsprod. von Hydrazin und Benzoylglyoxylsäuremethylester*, $C_{20}H_{20}O_6N_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(COOCH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH) \cdot (COOCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbliche Blättchen aus Bzl. + Pae., F. 137°.

7. Kondensation der Benzoylglyoxylsäureester mit den Benzoylessigestern. Die Kondensation erfolgt in Ggw. einer Spur Piperidin, wahrschein-

lich unter Inanspruchnahme der α -Ketogruppe. *Benzoylglyoxylsäuremethylester* + *Benzoylessigsäuremethylester*, $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(COOCH_3) : CH(COOCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 120°. — *Benzoylglyoxylsäuremethylester* + *Benzoylessigsäureäthylester*, $C_{21}H_{20}O_7$, weiße Krystalle, F. 117—118°. — *Benzoyl-glyoxylsäureäthylester* + *Benzoylessigsäuremethylester*, weiße Nadeln, F. 124—125°. — *Benzoyl-glyoxylsäuremethylester* + *o*-*Methoxybenzoylessigsäuremethylester*, $C_{21}H_{20}O_8$, Blättchen aus Holzgeist, F. 136—137°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 468—85. 20/5. Nancy. Chem. Inst.)

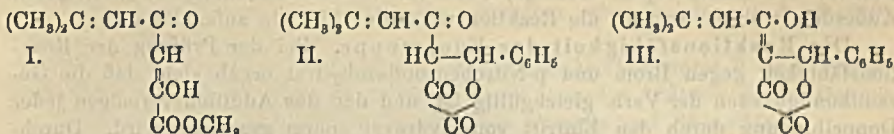
DÜSTERBEHN.

Kurt H. Meyer, *Über Keto-Enol-Tautomerie. VIII. Über die Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen.* (Forts. v. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2843; C. 1912. II. 1869.) Die Verbb. vom Typus des Acetessigesters, welche in zwei desmotropisomeren Formen auftreten können, sind imstande bei der Alkylierung, der Halogenierung u. bei anderen Rkk. Derivate dieser beiden Formen zu liefern. Sie teilen diese Eigenschaft mit allen anderen tautomeren Verbb., bei denen sich beide Formen im freien Zustande nicht isolieren lassen. Bei manchen dieser Rkk. reagiert eine der beiden Formen, u. die andere wird nachgebildet. Bei manchen Rkk. bilden aber die tautomeren und desmotropen Körper entweder Gemenge von Derivaten beider Isomeren oder aber einen Körper, u. zwar meist ein Derivat des nicht reagierenden Körpers. Z. B. entstehen bei der Bromierung von Enolen die Bromderivate der isomeren Ketone, bei der Alkylierung von Enolaten Keton-derivate. Die eine zur Erklärung dieser Rkk. dienende sogenannte Substitutionstheorie nimmt an, daß vor der Rk. Umwandlung des Ausgangskörpers stattfindet, während die sogen. Additionstheorie annimmt, daß ohne Umlagerung Addition des Reagenses und dann Wiederabspaltung eines Teils des Moleküls stattfindet. Zwischen beiden läßt sich experimentell entscheiden durch Unters. von getrennt beständigen Desmotropen im Hinblick auf die Frage, welche von beiden Formen reagiert.

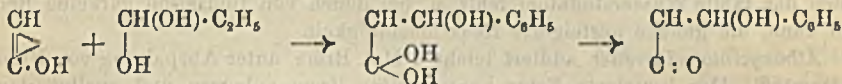
Wie Vf. früher gezeigt hat (LIEBIGS Ann. 380. 231; C. 1911. I. 1534) reagieren bei der Einw. von Halogen nur die Enole unter B. der halogenierten Ketone. Hier muß also Addition stattgefunden haben. Ebenso muß dann auch die Halogenierung derjenigen tautomeren Verbb. erklärt werden, die nur in einer Form bekannt sind. Ebenso spricht die Tatsache, daß bei der Oxydation des Anthranols zum Dianthron nur das Enol oxydiert wird, dafür, daß auch die analoge Oxydation des Natracetessigesters zu Diacethersteinsäureester nicht entsprechend der Substitutionstheorie, sondern der Additionstheorie zu formulieren ist. Bei der Alkylierung hat sich herausgestellt, daß dieselbe zur Konstitutionsbest. nicht brauchbar ist, insbesondere seit sich beim Anthrahydrochinon gezeigt hat, daß eine reine Enolform beim Alkylieren ein Ketoderivat geben kann. Dies läßt sich nur durch Addition von Halogenalkyl an die Doppelbindung erklären, und man muß daher auch für die Alkylierung der anderen desmotropen und tautomeren Verbb. den gleichen Reaktionsverlauf annehmen. Auch bei der Kuppelung mit Diazoverbb. reagieren, wie DIMROTH gezeigt hat, die Enole. Vf. nimmt daher auch hier Addition an die Doppelbindung an.

Die Kondensation mit Aldehyden (gemeinsam mit S. Lenhardt). Die keto-enol-desmotropen oder -tautomeren Verbb. können in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Aldehyden reagieren. Die entstehenden Verbb. vermögen in der verschiedensten Weise W. abzuspalten unter B. von Alkylidenverbb., Lactonen etc. Diese sekundären Rkk. sind aber für die Betrachtung des Verlaufs der primären Rk. belanglos. Um zu entscheiden, ob die Enolform oder die Ketonform reagiert, haben die Vf. die desmotropen Formen des *Mesityloxydoxalesters* (I.) auf Benzaldehyd bei Ggw. von etwas Piperidin einwirken lassen. Sie fanden, daß das

Keton nicht reagiert, daß aber das Enol sich rasch mit Benzaldehyd vereinigt. Das Zwischenprod. spaltet A. ab und liefert ein Lacton, das in zwei desmotropen Formen (II. u. III.) auftreten kann. Die beiden Desmotropen gehen schwer ineinander über. Die Ketoform ist die stabile Form, die auch bei der Kondensation entsteht



und sich durch Natronlauge in das Enol umlagern läßt. Genau wie bei der Halogenierung, Oxydation oder Alkylierung reagiert das Enol, und es entsteht ein Keton. Die Rk. muß daher auch analog gedeutet werden, nämlich als Addition der Hydratform des Benzaldehyds an die C:C-Doppelbindung des Enols:



Die Vf. halten es nach diesem Ergebnis für wahrscheinlich, daß sich bei allen desmotropen und tautomeren Verbb. die Enolform kondensiert. Auch Acetaldehyd (Aldolkondensation) und Aceton, sowie die homologen Verbb. kondensieren sich wahrscheinlich unter vorheriger Umlagerung zum Enol.

Lacton der γ -Oxybenzylmesityloxydoxalsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Existiert in zwei desmotropen Formen. Die Ketoform entsteht aus α -Mesityloxydoxalester, Benzaldehyd und Piperidin. Ketoform (II.). Weiße, lange Nadeln aus Methylalkohol u. Bzn. F. 160°. Reagiert nicht mit Brom. Gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Wird von Permanganat in Eg. langsam angegriffen. *Enolform* (III.). Aus der Ketoform mit Natriumäthylatlg. und W. Krystalle aus Bzl., F. bei raschem Erhitzen 144° unter Umlagerung in die Ketoform. Addiert Brom, gibt rotbraune Rk. mit FeCl_3 u. ist l. in Alkali. Wird durch Kochen mit A. und etwas Piperidin in die Ketoform umgelagert.

Die Ketoform des *Mesityloxydoxalesters* reagiert nicht mit Nitrosodimethylanilin, die Enolform gibt ein dunkelbraunes Kondensationsprodukt.

Nach den jetzt gemachten Erfahrungen muß die Theorie der reaktionsfähigen Methylengruppe (zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit der Ketone und Diketone) in fast allen Fällen durch die Theorie der reaktionsfähigen Enolgruppe oder richtiger der additionsfähigen Doppelbindung ersetzt werden. Andererseits muß die Reduktion der Ketone und die Acetylierung derselben zu Enolacetaten als Addition an die Ketogruppe gedeutet werden.

Zum Schluß bespricht Vf. die Begriffe der Tautomerie und Desmotropie. Er schlägt die Bezeichnung *Tautomerie* für alle Verbb. vor, die zwei Reihen von Derivaten bilden, die sich von zwei isomeren Formeln ableiten. Diese Formeln unterscheiden sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms und einer oder mehrerer Doppelbindungen. Nach dem Verhalten der freien Verbb. kann man folgende Spezialfälle unterscheiden: *Desmotropie*. Die beiden Formeln entsprechenden Verbb. sind getrennt existenzfähig oder doch getrennt nachweisbar. *Pseudomerie*. Der tautomere Körper ist nur in einer Form bekannt, deren Konstitution feststeht. Die eine bekannte Form bildet Derivate beider Formen. *Kryptomerie*. Die Verb. ist nur in einer Form bekannt, deren Konstitution nicht feststeht. (LIEBIGS Ann. 398. 49–65. 22/5. [14/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Kurt H. Meyer und S. Lenhardt, *Die Reaktionsweise der Enole und der Phenole; ein Beitrag zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen*. Wie aus der

vorstehenden Arbeit hervorgeht, ist die Enolgruppe außerordentlich reaktionsfähig. Die Vf. haben versucht, die Faktoren zu ergründen, welche diese Reaktionsfähigkeit bestimmen, namentlich zu entscheiden, ob das „bewegliche Wasserstoffatom“, welches die Desmotropine bedingt, auch für die Reaktionsfähigkeit wichtig ist. Außerdem wurde versucht, die Reaktionsweise der Phenole aufzuklären.

Die Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe. Bei der Prüfung der Reaktionsfähigkeit gegen Brom und p-Nitrobenzoldiazohydrat ergab sich, daß die Gesamtkonfiguration der Verb. gleichgültig ist, und daß das Additionsvermögen jeder Doppelbindung durch den Eintritt von Hydroxyl enorm gesteigert wird. Durchweg reagieren die Verb. mit der Gruppe $C=COH$, die mit der Gruppe $C=CH$ dagegen nicht. Die HINSBERGSCHE Theorie, daß die Reaktionsfähigkeit durch die „ionogene“ Enolgruppe, d. h. durch das labile Wasserstoffatom hervorgerufen wird, kann nicht richtig sein, denn, wie die Vf. zeigen, zeigen die Alkyläther der Enole, denen das labile Wasserstoffatom fehlt, u. bei denen von Ionisation gar keine Rede sein kann, die gleiche gesteigerte Reaktionsfähigkeit.

Äthoxycrotonsäureester addiert leicht 1 Mol. Brom unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Der bromierte Ester kann weiter Brom anlagern und spaltet dann beim Erwärmen Äthylbromid ab. Äthoxycrotonsäureester addiert auch salpetrige S. rasch und liefert unter Abspaltung von A. Isonitrosoacetessigester. Mit p-Nitrobenzoldiazohydrat liefert Äthoxycrotonester p-Nitrobenzoloacetessigester. Auch Äthoxystyrol und Äthylvinyläther reagieren sofort mit Brom, salpetriger S. und Nitrobenzoldiazohydrat. Nach diesen Verss. ist für die Reaktionsfähigkeit der Gruppe $C=COH$ nicht das bewegliche Wasserstoffatom oder die Ionisationsfähigkeit oder die Negativität wesentlich, sondern lediglich der Eintritt einer Gruppe OR in eine Doppelbindung. Der eigentlich reagierende Teil ist die Doppelbindung selbst, deren Additionsfähigkeit in bestimmter Richtung durch die Gruppe OR gesteigert wird. Eine solche Doppelbindung wird als „aktive Doppelbindung“ bezeichnet.

Die Reaktionsweise der Phenole. THIELE hat die große Reaktionsfähigkeit der Phenole im Gegensatz zum Benzol mit der Annahme der Ketoformel erklärt. Die Vf. nehmen im Gegensatz dazu an, daß das Phenol in seiner Enolform reagiert, und daß es aktivierte Doppelbindungen enthält. Der endgültige Beweis für diese Auffassung ergibt sich daraus, daß die Alkyläther der Phenole fast die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen, wie die Phenole selbst.

Die Vf. haben das Verhalten verschiedener aromatischer KW-stoffe, Phenole und Phenoläther gegen alkoh. Bromlsg. bei 0° titrimetrisch verfolgt. Im allgemeinen reagieren die Phenoläther ebenso rasch mit Brom, wie die freien Phenole, während die KW-stoffe nicht reagieren. Nur Anisol nimmt in A. bei 0° kein Brom auf, wohl aber in verd. Eg. Gewöhnlich läßt sich aus dem Verschwinden der Bromfarbe die Anzahl der aufgenommenen Bromatome gut erkennen.

Auch die Kuppelungsrk. der Phenole mit Diazoverbb. kann man als Additions- oder Substitutionsvorgang auffassen. Im Gegensatz zu DIMROTH nehmen die Vf. an, daß es sich auch hier um einen Additionsvorgang handelt, und stützen diese Ansicht durch den Nachweis, daß auch Phenoläther, welche im Sinne der DIMROTHSCHEN Auffassung nicht mehr reagieren können, sich mit Diazoverbb. kuppeln lassen. Anisol reagierte zwar nicht mit Diazoverbb., wohl aber Phloroglucintrimethyläther, Resorcindimethyläther und α -Naphtholmethyläther. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt. Benzolazophloroglucintrimethyläther, $C_{15}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5(OCH_3)_3^{1,3,5}(N:NC_6H_5)^4$. Aus Phloroglucintrimethyläther und Benzoldiazoniumchlorid in Eg. Granatrote, derbe Krystalle aus Lg., F. 82,5°, ll. mit orangeroter Farbe in Methylalkohol und Ä., ll. in verd., wss. Mineralsäuren. — p-Nitrobenzolzophloroglucintrimethyläther, $C_{15}H_{15}O_3N_2$. Entsteht analog. Braune Nadeln von

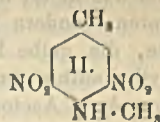
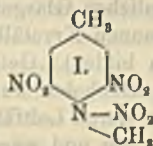
violettem Metallglanz, F. 150,5°, ll. in Eg. und Bzl. — *p*-Nitrobenzolazoresorcindimethyläther, $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5(OCH_2)_2^{1,3}(N:NC_6H_4 \cdot NO_2)^4$, analog. Rote Nadeln von schwachem, bläulichem Glanz aus A., F. 152°, ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A. — *p*-Nitrobenzolazo- α -naphtholmethyläther, $C_{17}H_{15}O_3N_3$. Aus α -Naphtholmethyläther und *p*-Nitrobenzoldiazotat in 50%ig. Eg. Rosetten roter Nadeln aus A., F. 100°, ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A.

Auch mit salpetriger S. reagiert α -Naphtholmethyläther unter B. von Nitroso- α -naphthol, u. auch für diese Rk. nehmen die Vf. primäre Addition an die Doppelbindungen an. Auch mit Aldehyden reagieren Phenole und Phenoläther.

Ebenso wie die Doppelbindung durch Eintritt von Hydroxyl oder Alkoxyll „aktiv“ wird, so können auch NH_2 , NHR und NR_2 -Gruppen Doppelbindungen „aktivieren“. Bei den Pyrrolen und Indolen wird häufig angenommen, daß dieselben in der tautomeren Form mit Hilfe einer reaktionsfähigen Methylengruppe reagieren. Es reagieren aber auch *N*-Äthylpyrrol u. *Pr*-1,2-Dimethylindol, bei denen diese Umlagerung nicht möglich ist, mit Diazoverbb. Letztgenannte Verb. liefert mit *p*-Nitrobenzoldiazohydrat eine Verb. $C_{16}H_{14}O_3N_4$. Granatähnliche Krystalle aus Eg., F. 204–205°. (LEIBTOS Ann. 398. 66–82. 22/5. [14/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.)

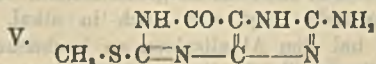
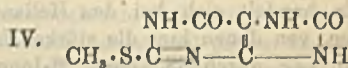
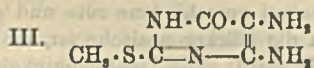
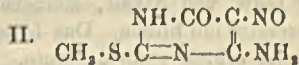
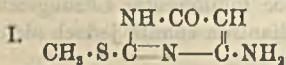
POSNER.

Frédéric Reverdin, *Kleine Mitteilung über eine photochemische Reaktion*. Setzt man das Dinitro-3,5-toluol-*p*-methylnitramin (I.) in alkoh. Lsg. dem Sonnenlicht aus, so geht es im Laufe einiger Wochen teilweise unter Abspaltung einer Nitrogruppe in Dinitro-3,5-monomethyltoluidin (II.), F. 129°, über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 485–86. 20/5.; Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 90–91. 12/6.)



Carl O. Johns und Emil J. Baumann, *Untersuchungen über Purine*. Teil X. Über 2-Methylmercapto-6,8-dioxyypurin und 2-Methylmercapto-6-oxy-8-aminopurin. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 299; C. 1913. I. 2116.) Löst man das durch Methylierung von 2-Thio-4-amino-6-oxypyrimidin mittels Dimethylsulfats zu gewinnende 2-Methylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidin (I.) in NaOH, versetzt mit $NaNO_2$ -Lsg. und säuert mit Eg. an, so resultiert 2-Methylmercapto-4-amino-6-nitroso-6-oxypyrimidin (II.), Nd., Zers.-Punkt ca. 255°, wl. in W., A., l. in Alkalien mit roter Farbe. Durch Erhitzen mit einer 10%ig. Lsg. von $(NH_4)_2S_3$ wird diese Verb. reduziert zu 2-Methylmercapto-4,5-diamino-6-oxypyrimidin (III.), kristallischer Nd., F. 211°

DÜSTERBEHN.



unter Zers., ll. in h. W., unl. in Bzl. Durch Erhitzen letztgenannter Verb. mit Harnstoff auf 165–180° erhält man 2-Methylmercapto-6,8-dioxyypurin (IV.), körniger, bei 320° sich noch nicht zers. Nd., fast unl. in A., l. in ca. 100 Tln. sd. W., ll. in verd. NaOH; durch Kochen mit 20%ig. HCl zu Harnsäure hydrolysierbar. — Durch Erhitzen von 2-Methylmercapto-4,5-diamino-6-oxypyrimidin mit Guanidinthiocyanat auf 180° erhält man 2-Methylmercapto-6-oxy-8-aminopurin (V.), feines, sich bei 320°

noch nicht zers. Pulver, l. in ca. 300 Tln. sd. W., unl. in Bzl.; durch Kochen mit 20%ig. HCl zu Harnsäure hydrolysisierbar. (Journ. of Biol. Chem. 14. 381—88. Mai. YALE University.) HENLE.

A. Hantzsch, *Über die Natur der gelben und roten Helianthinlösungen und die Chromoisomerie der Aminoazosalze*. Von den Aminoazobenzolen leiten sich zwei chromoisomere Salzreihen ab (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1172; C. 1908. I. 1832). Auch bei den inneren Sulfonaten, den Helianthinen, $\text{HR}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3$, sind zwei Chromoisomere möglich. Verss., die gelben Alkylanilinazobenzolsulfonsäuren zu isolieren, waren ohne Erfolg. Indirekt ist die Chromoisomerie der Alkylhelianthine dadurch nachweisbar, daß diese dunkelroten Stoffe mit Alkoholen und Aceton rein gelbe Lsgg. ergeben. Bei der Herst. der Lsgg. sind ganz reine Indicatoren und Lösungsmittel, sowie beste ausgedämpfte Glasgefäße von größter Wichtigkeit, da man sonst leicht gelbe Ca- oder NH_4 -Salze erhält. Reine Helianthine werden am besten gewonnen aus den Pyridinsalzen, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; gelborange Blättchen aus konz. Pyridinlsg. (durch Lg.); verlieren bei 100° das Pyridin unter Zurücklassung der roten Helianthine. Beim Umkrystallisieren aus h. W. in gewöhnlichen Glasgefäßen wird Helianthin meist nicht wieder in roten, sondern in rotbraunen Kryställchen erhalten (Verunreinigung durch Ca-Salze, die gelbe Blättchen bilden). Gelb sind auch die Lsgg. von Methyl- und Äthylhelianthin in reinen Alkoholen und Aceton. Die kanariengelben Lsgg. in reinem A. u. Aceton werden durch Leitfähigkeitswasser orange, bleiben aber sogar nach Zusatz von wenig Eg. gelb und werden erst bei starkem Essigsäureüberschuß orangestichig, aber durch W. intensiv rot.

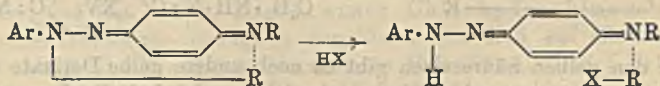
Beim Helianthin ist mithin der Farbumschlag von Rot in Gelb nicht bedingt durch den Übergang einer sauren Lsg. in eine alkal., da ja auch nicht alkal., neutrale, ja sogar essighäurehaltige, gelbe Helianthinlsgg. bestehen. Das rote Helianthin bleibt zwar die säurestabile Form, die mit zunehmender Konzentration von Wasserstoffion in dem Gleichgewicht gelbes Helianthin \rightleftharpoons rotes Helianthin zunimmt. Dagegen ist das orangegelbe Helianthin nicht mehr als die „alkalisch-stabile“ Form zu bezeichnen, obgleich es nur in der Form des Na-Salzes Methylorange isoliert werden kann. Der Farbumschlag in Lsg. beruht also nicht auf dem Übergang: sauer \rightleftharpoons alkalisch, oder die Existenz des gelben Helianthins wird nicht positiv bedingt durch die Anwesenheit von Hydroxylion, sondern negativ durch die Abwesenheit von Wasserstoffion, und damit in erster Linie durch die Natur der Lösungsmittel. Gelbes Helianthin bedarf also zu seiner Existenz in Lsg. gar nicht der Ggw. von Alkali, sondern nur solcher indifferenten Lösungsmittel, die kein Wasserstoffion bilden. Das feste, gelbe Helianthin konnte jedoch nicht isoliert werden; man erhielt stets das rote.

Es handelt sich bei den Helianthinen um zwei verschiedene rote und gelbe Formen, von denen hier die stärker farbige auch die stärker basische ist, die deshalb in Lsg. durch SS., bezw. H-Ionen hergestellt wird. Die Unabhängigkeit der Farbe vom Dissoziationsgrade zeigt sich auch in alkal. Lsg. Der Einfluß der Lösungsmittel ist auch bei den Alkalisalzen zu beobachten. Lsgg. von Methylorange in A. sind viel reiner gelb als die orangestichigen gleichkonz. Lsgg. in W.; die gelbe Lsg. von Helianthin in A. wird durch Na-Äthylat oder Eg. nicht vertieft. Diese Verhältnisse und die optischen Beziehungen zwischen gelbem und rotem Helianthin werden durch die Absorptionsspektren von Helianthin u. Methylorange unter verschiedenen Bedingungen bestätigt (Kurven im Original). Helianthin und Methylorange sind im W. optisch zwar äußerst ähnlich, aber doch nicht völlig identisch; die aus HILSCHERS Extinktionsmessungen gefolgerte optische Identität

ist also nicht ganz richtig. Die Anschauung, nach welcher die Farbumschläge von Indicatoren durch Änderung des Dispersionsgrades bedingt sein soll (WO. OSTWALD), kommt hier nicht in Betracht, weil die Lsgg. optisch leer sind.

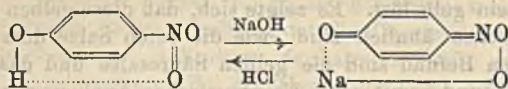
Aus der optischen Unters. geht hervor (Kurven im Original), daß rotes Helianthin im sichtbaren Spektralgebiet fast isospektisch ist mit rotem Dimethylaminoazobenzolhydrochlorid in genügend saurer Lsg. Danach war zu erwarten, daß gelbes Helianthin in A. oder Natron optisch sehr ähnlich sein werde den gelben Säuresalzen des Dimethylaminoazobenzols; die Bestst. wurden gemacht mit dem gelben *Oxalat des Dimethylaminoazobenzols*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_2H_2O_4$, das sich in absol. Ä. rein gelb löst. Es zeigte sich, daß diese gelben Salze dem gelben Helianthin fast ebenso ähnlich sind, wie die roten Salze dem roten Helianthin. Nach dem optischen Befund sind die gelben Säuresalze und das gelbe Helianthin nicht die optischen, und somit auch die chemischen Analoga der gleichfalls gelben Halogenalkylate, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, CH_3X . Die gelben Säuresalze sind sicher nicht echte azoide Salze, sondern besitzen eine andere Konstitution. Es existieren drei optisch nur konstitutiv verschiedene Salzreihen von Aminoazokörpern auch in Lsg.: 1. die gelben, azobenzolähnlichen Halogenalkylate, 2. die gelben, sehr viel stärker absorbierenden Säuresalze, einschließlich des gelben Helianthins, 3. die roten Salze, einschließlich des roten Helianthins. Der Farbumschlag zwischen gelbem und rotem Helianthin und den verwandten Azoindicatoren kann demnach nicht auf einen Übergang der azoiden in die chinoide Form beruhen. — Für die gelben Aminoazosalze und ihre Chromisomerie ist die Auffassung möglich, daß auch die gelben Salze echte chinoide Salze, und mit den roten Salzen strukturidentisch sind im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2X$, und daß diese Chromoisomerie auf Valenzisomerie zurückzuführen ist. Chemische und optische Gründe sprechen für eine derartige Annahme.

Die chinoide Strukturformel läßt sich in zwei Nebenvalenzformeln auflösen, je nachdem das Säureradikal in direkter Bindung mit R oder mit dem Benzolrest steht (I. und II.). Damit erhält man die wahrscheinlichsten Formeln der beiden chromoisomeren Aminoazosalze; den gelben Salzen dürfte (I.), den roten (II.) zuzuschreiben sein. Dementsprechend würde dem gelben Helianthin Formel (III.), dem roten IV. zukommen. — Der Indicatorumschlag beruht also sicher nicht auf einer Umlagerung zwischen azoiden und chinoiden Formen, sondern wahrscheinlich auf einer Umlagerung zwischen zwei valenzisomeren Salzen: ein inneres Ammoniumsalz der gelben Reihe geht in ein solches der roten Reihe über. — Von dieser Auffassung wird auch die Formel der freien Aminoazokörper berührt. *Dimethylaminoazobenzol* ist nämlich mit seinen gelben Säuresalzen optisch identisch, besitzt also bereits das tiefe Farbband der chinoiden Farbstoffe. Daher werden auch die freien Aminoazobenzole wahrscheinlich bereits gar keine echten Azokörper, sondern chinoide Stoffe sein, u. zwar innere Salze von der betainähnlichen Strukturformel (V.), die in die den gelben Salzen entsprechende Nebenvalenzformel (VI.) aufzulösen ist. Bei der Salzbildung werden danach zuerst die gelben Salze ohne Änderung ihres chinoiden Charakters u. damit auch ohne Änderung der Absorption gebildet werden:

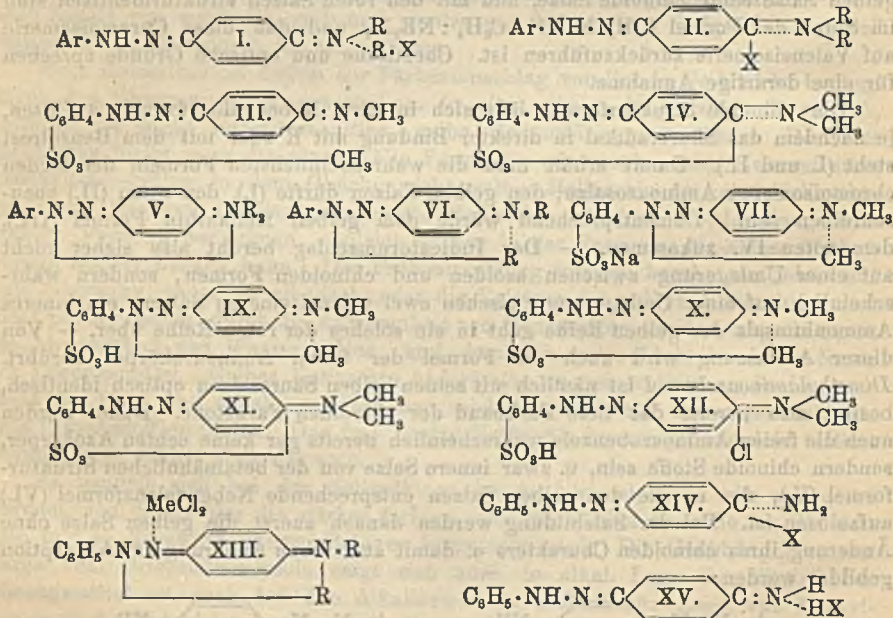


und aus diesen erst die roten Salze durch Wanderung des Anions von der Seitenkette zum chinoiden Benzolring hervorgehen. Dasselbe gilt für das Methylorange, dessen übliche Azoformel in die chinoide Nebenvalenzformel (VII.) zu verwandeln ist. — Der wechselseitige Übergang: gelbes Methylorange \rightleftharpoons rotes Helianthin ist

also demnach in knappster Form folgendermaßen darzustellen. Das in alkal. Lsg. vorhandene gelbe Na-Salz würde beim Abstumpfen des Alkalis wohl zuerst die ihm analoge freie gelbe S. (IX.) ergeben, die sich aber sofort durch Wanderung des H zum gelben inneren Salze (X.) umlagert; aus diesem gelben Helianthin entsteht dann beim Ansäuern das rote Valenzisomere (XI.) und bei sehr starkem Säureüberschuß schließlich wohl auch das ihm konstitutiv analoge rote Hydrochlorid (XII.). — Ähnliches gilt vom Farbumschlag des *p*-Nitrophenols; das säurestabile, benzoide, konjugierte aci-Nitrophenol geht in das ebenfalls konjugierte, allerdings chinoide aci-Nitrosalz über, ebenfalls unter Horizontalverschiebung des Farbbandes:



Die Kurve des Methylorange in Alkali ist trotz seiner noch gelben Farbe doch stärker nach Rot verschoben als die des Dimethylaminoazobenzols. Daß dies nur auf eine auxochrome Wrkg. des negativen, ungesättigten Radikals $\text{SO}_3 \cdot \text{OR}$ auf den Benzolring zurückzuführen ist, zeigt das Verhalten des *Dimethylanilinazobenzoesäureesters*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; aus Dimethylanilin und *p*-Aminobenzoesäureester in wss.-alkoh. HCl durch NaNO_2 ; rote, goldschimmernde Blättchen vom F. 160°. Dieser Körper absorbiert stärker als Dimethylaminobenzol, aber ganz ähnlich wie Methylorange. Die Gruppen SO_3Na und COOC_2H_5 wirken also hier fast gleich stark auxochrom.



Außer den gelben Säuresalzen gibt es noch andere gelbe Derivate der Aminoazokörper, die ersteren auch optisch nahestehen. So sind die Lsgg. der Aminoazobenzole in konz. HCl und H_2SO_4 nicht wie die in verd. SS. rot, sondern gelb; ihre Absorption ist auch im Sichtbaren der der gelben Salze ganz ähnlich, u. nur im Ultraviolett stark verschieden. — Auch die Additionsprodd. von Aminoazokörpern mit Metallchloriden gehören der gelben Reihe an; so z. B. das Mercurichlorid-

aminoazobenzol und die *Zinkchloridverb. des Aminoazobenzols* und seines Dimethyl-derivats. Diese Doppelverb. sind optisch fast identisch mit den freien Aminoazobenzolen; ihnen dürfte die Formel (XIII.) zukommen. — Zu den gelben und roten chromoisomeren Säuresalzen aus Aminoazobenzolen kommt beim einfachen Aminoazobenzol noch eine dritte chromoisomere Salzreihe hinzu; diese „Trichromie“ zeigen am deutlichsten die Hydrochloride. Hier unterscheidet man: 1. Die gewöhnliche, stabilste Form, violettrot aussehend, im durchfallenden Lichte dunkelgelb bis braun mit deutlichem Dichroismus; dünne Blättchen mit schiefer Auslöschung. 2. Die fleischfarbene Form (J. THIELE); wahrscheinlich amorph. 3. Die schwarze graphitähnliche Form; aus der vorigen beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit; anscheinend rhomboedrische Nadelchen; im durchfallenden Licht wie das gewöhnliche Salz gelbbraun, aber von ihm krystallographisch durch seine andere Auslöschung verschieden. Das isolierte Salz ist so beständig wie die rote Form, aber doch insofern labiler, als es beim Umlösen z. B. aus A. in letzteres übergeht. — Das Aminoazobenzolhydrobromid konnte nur in den beiden ersten Formen erhalten werden. Der stabilen roten Form dürfte Formel (XIV.), der fleischfarbenen (XV.) zukommen, während für die graphitähnliche Form die Formel $C_6H_5NH(HCl)N : C_6H_4 : NH$ wahrscheinlich ist. In Lsg. verschwindet natürlich auch hier die Chromoisomerie; in wss. und alkoh. Lsg. existieren praktisch nur die roten chinoiden Salze. Auffallend ist nur die Regellosigkeit der sogenannten auxochromen Wrkgg. (Kurven im Original); denn eine zweite Aminogruppe bringt überhaupt keine auxochrome, sondern eher eine gegenteilige Wrkg. hervor, während Methoxyl die Absorption des Salzes sehr verstärkt. — Bei oberflächlicher Betrachtung erscheinen die chinoiden dunkelfarbigten Aminoazosalze meist violett bis blau, sogar schwarz; es handelt sich indessen nur um Oberflächenfarben, die durch Reflexion hervorgerufen sind. Die wahre Körperfarbe im durchfallenden Licht ist im allgemeinen rot, manchmal dunkelorange oder braun. Festes Helianthin erscheint violett, ist aber, fein pulverisiert, rot u. im durchfallenden Licht rosa bis rubinrot, je nach der Stellung der stark dichroitischen Kryställchen im Polarisationsmikroskop. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1537—56. 17/5. [10/4.])

JOST.

A. Seyewetz und J. Paris, *Über die Monochlorhydrochinonsulfosäuren und ihre Umwandlung in Chlorchinonsulfosäuren*. A. Darst. einer Chlorhydrochinonsulfosäure aus Monochlorhydrochinon. Man trägt 200 g Monochlorhydrochinon in 1000 g 15%ig. Oleum ein, unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 50°, gibt vorsichtig eine Lsg. von 260 g Natriumsulfat in 470 ccm W. hinzu und krystallisiert das sich abscheidende Na-Salz, $C_6H_4Cl(OH) \cdot SO_3Na$, aus W. um. Weiße, geruchlose Blättchen, zl. in k., ll. in sd. W., unl. in A., Ä. etc. Die wss. Lsg. reduziert augenblicklich $AgNO_3$ und bildet in Ggw. von Alkalien einen *photographischen Entwickler*. Durch CrO_3 wird dieses Salz unterhalb 20° zu Monochlorchinonsulfosäure oxydiert. Das Na-Salz, $C_6H_4ClO \cdot SO_3Na$, bildet hellgelbe, geruchlose Nadeln, l. zu ca. 10% in k. W., leichter in h. W., unl. in A., Ä. etc. Die wss. Lsg. ist wenig beständig; sie macht aus einer angesäuerten KJ-Lsg. sofort Jod frei. — B. Darst. einer Chlorhydrochinonsulfosäure aus Chinonsulfosäure. Bezüglich der Einw. von HCl auf Chinonsulfosäure vgl. A. SEYEWETZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 901; C. 1913. I. 2118. Durch Oxydation der l. c. beschriebenen Monochlorhydrochinonsulfosäure mittels CrO_3 erhält man das Na-Salz einer Monochlorchinonsulfosäure in Form goldgelber, geruchloser Nadeln, l. zu ca. 15% in k. W., zers. sich in wss. Lsg. noch rascher als die obige isomere Sulfosäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 486—91. 20/5. [7/4.])

DÜSTERBEHN.

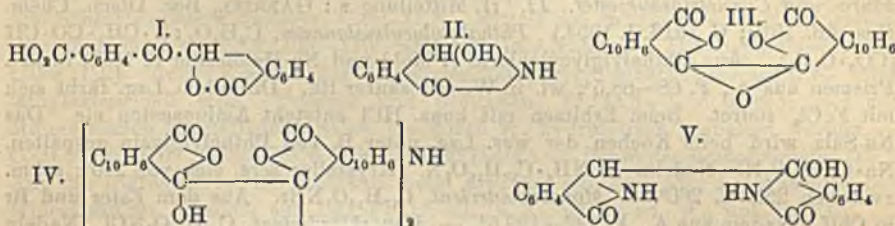
A. Kailan, *Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure. Erwiderung an die Herren Fritz Weigert und Ludwig Kummerer.* (Vgl. WEIGERT, KUMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1207; C. 1913. I. 1920.) Bei des Vfs. Verss. handelte es sich nur um die Erzielung von untereinander und mit den bei Radiumstrahlenverss. erlangten Werten vergleichbaren Resultaten über die Säurebildungsgeschwindigkeit. Dabei wurde die entstandene S. stets durch Titration mit alkoh. Lauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt; eine andere Methode zu wählen, lag kein Grund vor, denn o-Nitrosobenzoesäure läßt sich auf diese Weise richtig titrieren. Vf. zeigt dies an einigen Beispielen. Auch in Acetonlsg. erzielt man richtige Resultate. — Daß die Lsgg. schon vor der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht kleine Mengen Alkali bis zum Farbumschlag verbrauchen, ist nicht zu verwundern, da in den Lsgg. schon beim Stehen im zerstreuten Tageslicht Säurebildung erfolgt. Da dieser Alkaliverbrauch bekannt ist, spricht nichts gegen die Art der Messung. — Um einen nicht allzu geringen Alkaliverbrauch und dadurch unsichere Resultate zu erhalten, titrierte man nach der Bestrahlung den gesamten Tiegelinhalt; auf diese Weise werden etwa abgeschiedene Säuremengen noch mitbestimmt. Bei der weiteren Bestrahlung der so titrierten Lsgg. konnte gezeigt werden, daß diese Verunreinigungen, soweit sie nicht Trübung bewirkten, keinen merklichen Einfluß ausübten, da in achtmal titrierten Lsgg. nach dem Filtrieren wieder annähernd die gleiche Säurebildungsgeschwindigkeit beobachtet wurde wie in den ursprünglichen reinen Lsgg. Auch konnte gezeigt werden, daß weitgehende Änderung des Mediums, sowie etwa Zusatz von 10% W. zum A. gänzlich einflußlos war. Bei den Verss. kommt es durchaus nicht auf die Trockenheit des Mediums an.

Entgegen dem Befund von WEIGERT, KUMMERER fiel bei den Verss. des Vfs. auch in den Bzl.-Lsgg. das Rk.-Prod. nicht oder nur in ganz geringfügigen Mengen aus. Die bei der Neutralisierung der Bzl.-Lsgg. mit alkoh. Lauge auftretende schwache Trübung, sowie das damit bedingte Hinzufügen von Verunreinigungen ist ohne Einfluß. — Nach CIAMICIAN, SILBER zeigt o-Nitrosobenzoesäure, in Ggw. von A. dem Licht ausgesetzt, keine Veresterung, eine Beobachtung, die durch des Vfs. Verss. bestätigt wurde. Ebenso konnte noch niemals eine Beschleunigung der Esterbildung aus S. und Alkohol durch Belichtung konstatiert werden; auch bei der durchdringenden Radiumbestrahlung ist ein diesbezüglicher Einfluß nicht vorhanden. Die von CIAMICIAN u. SILBER beobachtete teilweise B. von Ester ist keineswegs als Rk. der entstandenen S., sondern als Rk. des Aldehyds mit dem Alkohol aufzufassen. Es handelt sich also um eine ganz andere Frage. Bei des Vfs. Verss. sollte nur die eine Rk., die Säurebildung aus dem Aldehyd, untersucht werden. — Ein Temperatureinfluß konnte nicht konstatiert werden. — Bei den Absorptionsverss. wurden die Tiegel einfach hintereinander gestellt, da es sich nur um qualitative Verss. handelte; auch die Frage nach der Art der hier wirksamen Strahlen sollte nur qualitativ beantwortet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1628—34. 17/5. [21/4.] Wien.)

Jost.

Arnold Reissert, *Reduktionsversuche an den Anhydriden und Imiden der Phthalsäure und Naphthalsäure.* Der Vf. hat versucht, durch Abänderung des von WISLICENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2178) angegebenen Reduktionsverf. das Phthalid aus Phthalsäureanhydrid zu gewinnen. Bei der Reduktion des Anhydrids mit Zinkstaub in neutraler Lsg. und bei gewöhnlicher Temp. erhielt er jedoch die Diphthalylactonsäure (I.); ein für das Phthalid geeignetes Darstellungsverf. ließ sich auf diesem Wege nicht finden. Nach GRAEBE (LIEBIGS Ann. 247. 291; C. 88. 1389) erhält man die letztere Verb. aus dem Phthalimid durch Reduktion (mittels $\text{Sn} + \text{HCl}$) zu Phthalimidin, Nitrosierung des Reduktionsprod. und Umsetzung der

Nitroverb. mit Alkalien. Reduziert man dagegen das Phthalimid mit Zinkstaub in alkal. Lsg., so entsteht das *Oxyphthalimidin* (II.), das bei weiterer Reduktion in der Wärme in das Phthalid übergeht. — Die Erwartung, durch Reduktion des Anhydrids und des Imids der Naphthalsäure zu Derivaten des Acenaphthochinons zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. Bei der Reduktion des Anhydrids mit Zinkstaub und Alkali entsteht neben Naphthalsäure das *Desoxynaphthalsäureanhydrid*, dem wohl die Formel III. zukommen dürfte. Mit NH_3 liefert dieses Anhydrid eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}$, die vielleicht nach der Formel IV. zu formulieren ist.



Diphthallylactonsäure (I.). Beim Eintragen von Phthalsäureanhydrid in eine Suspension von Zinkstaub in einer Lsg. von CaCl_2 in 40%ig. A. bei 20–22° neben einer anderen S., wahrscheinlich Äthylphthalsäure. — *Oxyphthalimidin* (II.). Beim Eintragen von Phthalimid in ein Gemisch von NaOH und Zinkstaub. Nadeln aus W., F. 171–172° beim langsamen Erhitzen, ll. in A.; weniger l. in Ä.; wl. in Bzl.; l. in k. NaOH. Wird aus der Lsg. in NaOH durch CO_2 gefällt. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (V.). Beim Kochen des Oxyphthalimidins mit Eg. Nadeln aus Eg., F. 240–241°. — *Phthalid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$. Man trägt Phthalimid in NaOH + Zinkstaub unter Kühlung ein, gibt W. hinzu, erwärmt allmählich zum Sieden. Die erhaltene Lsg. wird mit hochkonz. HCl angesäuert und der entstehende Nd. mit der Lsg. gekocht. F. 73 bis 74°. — *Desoxynaphthalsäureanhydrid* (III.). Man schüttelt Naphthalsäureanhydrid mit Zinkstaub und NaOH, wobei die Farbe der Lsg. über Blau in Blaugrün bis Grün übergeht, fügt weitere NaOH hinzu und läßt nach erneutem Schütteln unter Luftabschluß stehen, bis die graugrüne Farbe rein rot geworden ist. Rötlichgelbe Krystallmasse, F. 213–215° (Zers.), unl. in W., zl. in A. und Eg. Geht beim Kochen seiner Lsg. teilweise in Naphthalsäureanhydrid über. Gibt mit Na_2CO_3 -Lsg. eine blaue Färbung, die beim Stehen in Gelbrot übergeht. Die blaue oder gelbrote Lsg. färbt sich mit NaOH tiefrot. — *Ammoniakderivat* $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}$ (IV.). Beim Verreiben des eben beschriebenen Anhydrids mit NH_3 . Gelbroter Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1484–91. 17/5. [16/4.]) SCHMIDT.

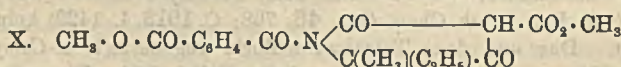
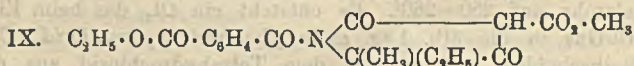
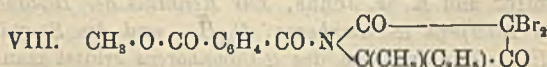
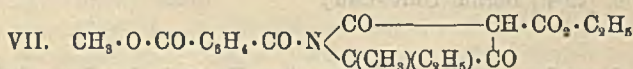
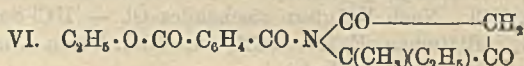
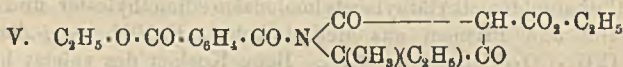
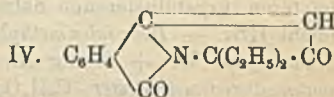
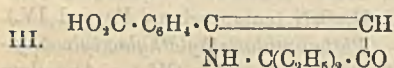
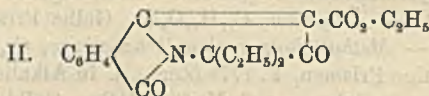
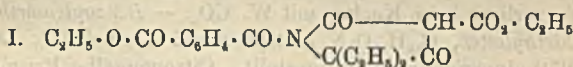
Ernst Pfaeler, *Über die Einwirkung von Phthalylacylchloriden auf Benzol und Chloraluminium*. Wie GABRIEL (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 60; C. 1911. I. 468) gezeigt hat, tauschen Phthalylglycylchlorid und zahlreiche seiner aliphatischen Homologen bei der Umsetzung mit Bzl. und AlCl_3 das Halogen gegen Phenyl unter B. von Ketonen aus. In dieser Weise reagiert auch das Phthalylphenylglycylchlorid (s. folgendes Ref.) unter B. des von NEUMANN beschriebenen *Desylphthalimids*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Anders verhält sich das *Phthalimidohydrozimtsäurechlorid*, das bei dieser Rk. nicht das Chlor gegen Phenyl austauscht, sondern unter dem Einfluß von AlCl_3 intramolekular HCl abspaltet und in das β -Phthalimido- α -hydrindon, $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{O}_2\text{H}_4\text{C}_6$, übergeht. — *Phthalimidohydrozimtsäure*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Beim Erhitzen von Phthalaminobenzylmalonsäure auf 160–170°, F. 176–177°. — *Chlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}$. Aus der S. mittels PCl_5 . Krystalle aus Bzl., F. 131–132°. — β -Phthalimido- α -hydrindon.

Aus dem Chlorid in Benzol mittels AlCl_3 . Krystalle aus Eg. oder A., F. 191° . β -Amino- α -hydrindon (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2606; C. 97. I. 60). Beim Erhitzen der Phthalyverb. mit Eg. und rauchender HCl im Rohr auf 135° . — *HCl-Salz*. Bräunt sich von ca. 200° an; zers. sich bei 240° . — *Pikrat*. F. 154 — 156° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1700—2. 7/6. [29/4.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Ernst Pfaehler, *Einwirkung von Acetylaminosäurechloriden auf Natriummalon- säure- und Cyanessigsäureester*. II. (I. Mitteilung s.: GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1319; C. 1913. I. 1954.) *Phthalylglycylmalonester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Phthalylglycylchlorid (1 Mol.) und Na-Malonester (2 Mol.) in Bzl. Prismen aus A., F. 68 — $68,5^\circ$; wl. in W. mit saurer Rk. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 tiefrot. Beim Erhitzen mit konz. HCl entsteht Aminoaceton etc. Das Na-Salz wird beim Kochen der wss. Lsg. unter B. von Phthalylglycin gespalten. $\text{Na} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln. — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Krystalle; zers. sich von 210° ; schm. zwischen 255° u. 260° . — *Monobromderivat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{NBr}$. Aus dem Ester und Br in Chlf. Nadeln aus A., F. 122 — $122,5^\circ$. — *Monochlorderivat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{NCl}$. Nadeln aus Amylalkohol, F. 95 — 96° . — *Phthalylglycylbenzylmalonester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_7)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus dem Na-Salz des Phthalylglycylmalonesters und Benzylchlorid bei 185° . Würfel aus A., F. 98° . — γ -*Phthalamidoacetessigester*. Beim Erhitzen des Phthalylglycylmalonesters mit W. auf 100° . F. 110° ; färbt sich mit FeCl_3 tiefrot. — γ -*Phthalamido- α,α -dibromacetessigester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Ester mittels Br in Chlf. F. 87 — 88° . — *Phthalylglycylcyan- essigester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (SCHEIBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1104; C. 1913. I. 1682.) Aus 1 Mol. Phthalylglycylchlorid und 2 Mol. Na-Cyanessigester in Bzl. Nadeln aus A., F. 148 — 149° . Zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von Phthalsäure. — Na-Salz. Farblose Krystalle. — *Phthalyl- β -alanylmalonester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus β -Phthalyl- alanylchlorid und Na-Malonester in Bzl. Nadeln aus A., F. 68 — 69° ; färbt sich mit FeCl_3 rot. Gibt beim Kochen mit W. den Phthalyl- β -alanylessigester. — *Chlorid des Phthalylphenylglycins*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COCl}$. Aus dem Phthalylphenyl- glycin (ULRICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1698; C. 1904. I. 1523) und PCl_5 . Krystalle aus Bzl., F. 141 — 143° . — *Phthalylphenylglycylmalonester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus dem Chlorid und Na-Malonester in Bzl. Blätt- chen und Prismen aus A., F. 104 — 105° ; färbt sich mit FeCl_3 rot; liefert beim Er- hitzen mit konz. HCl und Eg. auf 100° das α -Amino- α -phenylaceton.

Phthalamidodiäthylacetylmalonester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus 1 Mol. Phthalamidodiäthylacetylchlorid u. 2 Mol. Na-Malonester in Bzl. neben dem *Anhydrid der Phthalamidodiäthyllessigsäure* und wenig *Benzoylendiäthylpyrrolon- carbonsäureäthylester* (s. u.). Prismen aus A., F. 72 — 73° ; färbt sich mit FeCl_3 rot; kaum l. in NH_3 ; gibt in absol. A. mit Na-Alkoholat ein kristallinisch erstarrendes Öl, in dem offenbar die Tetramsäureverb. I. vorliegt. — *Anhydrid der Phthalamido- diäthyllessigsäure*, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}]_2\text{O}$. Würfel aus Eg., F. 229 — 230° ; wl. in A., ll. in sd. Eg.; wird weder durch A., noch durch sd. W. verändert. PCl_5 wirkt in POCl_3 -Lsg. nicht ein. — α -*Amino- α -diäthylaceton*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Das HJ-Salz entsteht beim Kochen des Phthalamidodiäthylacetylmalonesters mit HJ. — Die freie Base riecht nach Terpentinen u. erfährt keine Kondensation zum entsprechen- den Dihydropiperazinderivat. — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HJ}$. Säulen u. Würfel aus Aceton, F. 184 bis 186° ; ll. in W. und A., unl. in Ä. — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Nadeln, F. 236 — $236,5^\circ$. — *Pikrat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Gelbe Nadeln, F. 166° . — *Benzoylderivat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus Lg., F. 80 — 81° ; ll. in A., Aceton, Bzl. — *Phthalamido- diäthylacetylmalonsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus

Phthalimidodiäthylacetylchlorid und Na-Malonsäuredimethylester in Bzl. neben dem obigen Anhydrid. Prismen aus Methylalkohol, F. 97—98°. — *Phthalimidodiäthylacetylmethylmalonsäuredimethylester*, $C_8H_4O_4 : N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Aus dem Na-Salz des eben beschriebenen Esters und CH_3J in Aceton. Nadeln in Methylalkohol, F. 113—114°. — *Benzoylendiäthylpyrroloncarbonsäureäthylester* (II). Beim 20-stdg. Kochen von Phthalimidodiäthylacetylchlorid (1 Mol.) und Na-Malonester ($1\frac{1}{2}$ —2 Mol.) in Bzl. oder von Phthalimidodiäthylacetylmalonester und Na-Malonester in Bzl. oder von Na-Phthalimidodiäthylacetylmalonester u. überschüssiger Malonsäure in Bzl. Citronengelbe Krystalle, F. 85—85,5°. — *Benzoylendiäthylpyrroloncarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{17}O_4N$. Mittels des entsprechenden Methylesters. Citronengelbe Nadeln, F. 109—110°; zll.; unl. in Alkalien. — *Diäthylpyrrolonbenzoesäure* (III.) Beim Kochen des Benzoylendiäthylpyrroloncarbonsäuremethyl- oder -äthylesters mit HBr. Prismen und Blättchen, F. 184,5—185° (Zers.), gibt mit Mineralsäuren krystallisierte Salze, die durch W. hydrolytisch gespalten werden. — $C_{16}H_{17}O_5N \cdot HBr$. Gelbliche Würfel, F. 214° (Zers.). — *Benzoylendiäthylpyrrolon* (IV.). Aus der Diäthylpyrrolonbenzoesäure beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Mineralsäuren. Nadeln aus Lg., F. 71°; sl. in A., wl. in sd. W., unl. in NH_3 .



Phthalimidomethyläthylacetylmalonensäurediäthylester, $C_8H_4O_4 : N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Aus Phthalimidomethyläthylacetylchlorid und Na-Malonsäurediäthylester in Bzl. neben dem *Anhydrid der Phthalimidomethyläthylelessigsäure*. Öl. *Anhydrid der Phthalimidomethyläthylelessigsäure*, $[C_8H_4O_4 : N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO]_2O$. Würfel aus Eg., F. 183°, unl. in W. — *Tetra säurederivat* $C_{20}H_{22}O_7N$ (V.). Aus dem öligen Äthylester in absol. A. mittels Na-Äthylat oder beim Lösen des Na-Salzes des Esters in A. Krystalle aus A., F. 110°. — *Carboxäthylbenzoylmethyläthyltetra säure* (VI.). Beim Erwärmen der Verb. $C_{20}H_{22}O_7N$ mit angesäuertem W.

auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 186—187°; l. in NH_3 . — *Tetramsäurederivat* $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}$ (VII.) Aus dem Phthalimidomethyläthylacetylmalonsäurediäthylester in Methylalkohol mittels Na-Methylat. Prismen aus Methylalkohol, F. 139 bis 140°. — *Carboxmethylbenzoylmethyläthyltetramsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$. Beim Kochen des eben beschriebenen Methyläthylesters mit W. Krystalle aus Methylalkohol, F. 209°; löslich in NH_3 . — *Dibromderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{NBr}_2$ (VIII.). Aus der Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$ und Br in Chlf. Krystalle, F. 166—167°.

Phthalimidomethyläthylacetylmalonsäuredimethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$. Aus Phthalimidomethyläthylacetylchlorid und Na-Malonsäuredimethylester in Benzol. Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol, F. 98—99°. — *Tetramsäureverb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}$ (IX.). Aus dem Dimethylester in absol. A. mittels Na-Äthylat. Nadeln aus A., F. 108 bis 109°; gibt beim Kochen mit W. die Carboxäthylbenzoylmethyläthyltetramsäure. — *Tetramsäurederivat* $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$ (X.). Aus dem Dimethylester in Methylalkohol mittels Na-Methylat. Prismen aus Methylalkohol, F. 146—147°; gibt beim Kochen mit W. die Carboxmethylbenzoylmethyläthyltetramsäure. — *Phthalimidomethyläthylacetylcyanessigester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}:\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Phthalimidomethyläthylacetylchlorid und Na-Cyanessigester in Bzl. Ovale Krystallkonglomerate, F. 140°; verliert beim Kochen mit W. CO_2 . — *Benzoylenmethyläthylpyrroloncarbonsäure*. *Methylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$ (entsprechend Formel II.). Analog der entsprechenden Diäthylpyrrolonverb. dargestellt. Citronengelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 130—131°. — *Äthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Gelbe Prismen aus A., F. 112°; ll., unl. in Alkalien. — *Methyläthylpyrrolonylbenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (entsprechend Formel III.). Vierseitige Prismen, F. 177° (Zers.), l. in Alkalien und SS., bildet mit letzteren krystallisierende Salze. — $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HBr}$. Gelbliche Prismen, verliert leicht HBr. — *Benzoylenmethyläthylpyrrolon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ (entsprechend Formel IV.). Nadeln aus W. + wenig A., F. 94—95°. — *Phthalimidomethyläthylacetylmethylmalonsäuredimethylester*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$. Aus dem Na-Salz des Phthalimidomethyläthylacetylmalonsäuredimethylester und CH_3J in sd. Aceton. Würfel und Prismen aus Methylalkohol, F. 104°. — *4-Amino-4-methylhexanon (3)*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$. Beim Kochen des zuletzt beschriebenen Esters mit 20%ig. HCl. Nach Kräutern riechendes Öl. — HCl-Salz. Krystalle. — *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4$. Blättchen, F. 147—148°; wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1702 bis 1716. 7/6. [29/4.] Berlin. Univ.-Lab.)

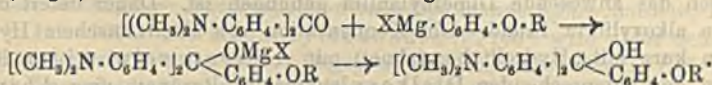
SCHMIDT.

F. W. Semmler und K. G. Jonas, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Synthese des Diterpens α -Camphoren, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, und des Sesquiterpens Cycloisoprenmyrcen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)*. Zur Synthese des α -Camphorens erhitzt man Myrcen 4 Stdn. im Einschmelzrohr auf 250—260°. Es entsteht ein Öl, das beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die äth. Lsg. α -Camphorentetrahydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\cdot 4\text{HCl}$, F. 129—130° abscheidet, welches mit dem Tetrahydrochlorid aus dem blauen Campheröl (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 768; C. 1913. I. 1422) keine Depression des F. gibt. Das aus dem Tetrahydrochlorid regenerierte α -Camphoren zeigte $\text{Kp}_{p,5}$ 178—180°; $n_D = 1,50199$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; D_{16}^{20} 0,8844. Diese Daten stimmen mit denen des natürlich vorkommenden α -Camphorens überein.

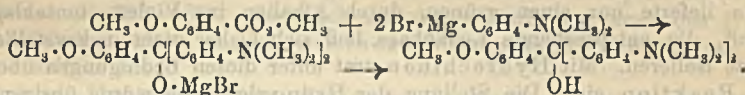
Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Myrcen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, u. 1 Mol.-Gew. Isopren, C_5H_8 , $3\frac{1}{2}$ Stde. im Rohr auf 225° entsteht in analoger Weise wie oben Cycloisoprenmyrcen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Kp_8 125—135°; $n_D = 1,49166$, D_{16}^{20} 0,8685. — *Trihydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\cdot 3\text{HCl}$. Krystalle aus A., F. 83°. Aus dem Trihydrochlorid läßt sich durch 1-stdg. Erhitzen mit Natriumacetat und Eg. und nachheriges Behandeln des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH der KW-stoff regenerieren. Als Nebenprod. bei der Synthese entsteht *Dipenten*. Vff. haben durch diese Verss. zum ersten Male Di-, resp.

Sesquiterpene synthetisch hergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1566—71. 17/5. [28/4.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

E. Votoček und J. Matějka, *Synthesen von Alkoxyalachtgrünen mittels Arylmagnesiumhaloiden*. Die bei der Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol beobachteten Anomalien (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 406; C. 1907. I. 725 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1605; C. 1909. I. 1931) haben Vff. zur Verwendung von Arylmagnesiumhaloiden bei der Synthese der Alkoxyalachtgrüne geführt, da letztere Rkk. bereits in der Kälte, bezw. bei gelinder Temperatursteigerung verlaufen. Zur Darst. wurden einerseits Magnesiumderivate kernhalogener Phenoläther, $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgX}$, auf Michlers Keton einwirken gelassen:



Andererseits wurde die Mg-Verb. des *p*-Bromdimethylanilins mit Anissäuremethylester zur Rk. gebracht:



Experimenteller Teil. *p*-Bromanisol — aus *p*-Anisidin mittels der SANDMEYERSchen Rk. — wird in absol. Ä. mit Mg und etwas J zur Rk. gebracht und die erhaltene GRIGNARDSche Lsg. in Michlers Keton, suspendiert in Ä., eingetragen. Der ausfallende grüne Nd. wird in bekannter Weise zerlegt, mittels Glaubersalz ausgesalzen und durch Natriumhydrosulfit reduziert. Die erhaltene *Leukobase* schm. bei 106°, und war in jeder Beziehung identisch mit dem *p*-Methoxytetramethyldiaminotriphenylmethan aus Anisaldehyd und Dimethylanilin. Auch Kondensation in warmer Bzl.-Lsg. führte zu demselben Resultat. *p*-Äthoxyalachtgrün, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$, B. aus *p*-Bromphenetol — aus *p*-Phenetidin durch SANDMEYERSche Rk. nach der Vorschrift von REVERDIN — analog wie das *p*-Methoxyderivat. Die erhaltene *Leukobase* (F. 125°) ist identisch mit dem von VOTOČEK, JELÍNEK und KRAUTZ beschriebenen *p*-Äthoxytetramethyldiaminotriphenylmethan aus *p*-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

m-Methoxyalachtgrün. B. in analoger Weise wie die vorhergehenden unter Verwendung von *m*-Jodanisol. Letzteres wurde aus *m*-Nitranilin über *m*-Nitrophenol, *m*-Nitroanisol und *m*-Anisidin nach bekannten Rkk. gewonnen. Die resultierende *Leukobase* (F. 123°) war identisch mit dem *m*-Methoxytetramethyldiaminotriphenylmethan von NÖLTING u. GERLINGER, bezw. VOTOČEK u. KRAUTZ aus *m*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

o-Methoxyalachtgrün, B. analog wie die vorhergehenden unter Verwendung von *o*-Jodanisol. Die *Leukobase* (F. 153—154°) war identisch mit dem *o*-Methoxytetramethyldiaminotriphenylmethan von VOTOČEK und KRAUTZ aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin. Zweite Synthese des *p*-Methoxyalachtgrüns: Anissäuremethylester — durch Methylieren von anissaurem Natrium mit Dimethylsulfat, F. 46°, Kp. 255° — wurde mit der Mg-Verb. des *p*-Bromdimethylanilins in Ä. zur Rk. gebracht. Die wie oben gewonnene *Leukobase*, F. 106°, war in allen Punkten identisch mit *p*-Methoxytetramethyldiaminotriphenylmethan aus Anisaldehyd und Dimethylanilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1755—59. 7/6. [7/5.] Prag. Organ. Lab. d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.) CZENSNY.

E. Votoček und J. Köhler, *Weitere Untersuchungen über Alkoxyderivate des Malachtgrüns* (s. vorstehendes Ref.). Der eine der Vff. hat mit JELÍNEK früher

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 406; C. 1907. I. 725) gefunden, daß aus Alkoxybenzaldehyden und Dimethylanilin einerseits und Tetramethyl-*p*-diaminobenzhydrol und Phenoläthern andererseits verschiedene Leukobasen resultieren. Diese Erscheinung war seinerzeit durch die Annahme einer betainartigen Isomerie gedeutet worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1602; C. 1909. I. 1931). Bei erneuter Unters. hat sich indessen gezeigt, daß durch die Einw. der konz. HCl eine Alkylabspaltung unter B. von Oxyleukomalachitgrünen eintritt; also im Gegensatz zu Phenetol und Anisol, die gegen Erwärmen mit konz. HCl ziemlich beständig sind. Dagegen kann bei den Kondensationen der Alkoxybenzaldehyde (z. B. Anisaldehyd und Dimethylanilin) die HCl nicht zersetzend wirken, weil sie zum größten Teil durch das anwesende Dimethylanilin gebunden ist. Daher liefert diese Rk. normale alkoxylierte Prodd. Die Kondensation von MICHLERSchem Hydrol (im folgenden kurz mit „Hydrol“ bezeichnet) mit Äthern zweiwertiger Phenole führte zu den entsprechenden Dialkoxy-leukomalachitgrünen, eine Abspaltung von Alkyl durch die konz. Salzsäure fand also hierbei nicht statt. Kondensation mit den freien zweiwertigen Phenolen verlief nur beim *Brenzcatechin* glatt; *Resorcin* lieferte nur einen grünen, durch Alkalien ins Violette umschlagenden Farbstoff, die entsprechende Leukobase ließ sich bisher nicht in kristallisiertem Zustande isolieren. Mit Hydrochinon trat unter diesen Bedingungen überhaupt keine Reaktion ein. Die Stellung der Hydroxylgruppen wurde übrigens noch durch das Verhalten der Verb. zum latenten photographischen Bilde geprüft, wobei in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen *Entwicklerfähigkeit* nur bei jenen *Leukobasen* gefunden wurde, bei welchen die OH-Gruppen in ortho-, bezw. para-Stellung zueinander stehen.

Experimenteller Teil. *p*-Tetraäthyldiaminodiphenylmethan, $C_{21}H_{30}N_2$. B. durch Erwärmen von Diäthylanilin mit 40%ig. Formaldehyd und konz. HCl auf dem Wasserbade. Krystalle aus A.; F. 41°. Durch Oxydation des salzsauren Salzes mit PbO_2 -Paste in schwach essigsaurer Lsg. wird *Tetraäthyldiaminodiphenylcarbinol*, Krystalle aus PAc., F. 77–78°, erhalten. Dasselbe Carbinol entsteht auch durch Reduktion des *Tetraäthyldiaminobenzophenons* — dargestellt nach DRP. 41751 (MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M.); dieses Verf. ist besser als das von MICHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1002 — durch Natriumamalgam in A.

Kondensation des Tetraäthyldiaminobenzhydrols mit Phenol. Beim Erwärmen molekularer Mengen beider Substanzen mit konz. HCl auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolacetatreaktion entsteht die *Leukobase* $C_{27}H_{34}ON_2$; schwach rosa gefärbte Krystalle aus verd. A.; F. 110–111°. Bei der Oxydation mit Chloranil erhält man einen grünen, durch Alkalien nach Violett umschlagenden Farbstoff. Dieser Farbnumschiag ist anscheinend durch die para-Stellung des Phenolhydroxyls zum Methankohlenstoff bedingt. Dasselbe *p*-Oxy-*p*-tetraäthyldiaminotriphenylmethan entsteht auch durch 12-stdg. Erwärmen von *p*-Oxybenzaldehyd mit Diäthylanilin, konz. HCl und etwas A. im Ölbad bei 125°. Die Kondensation von *Tetraäthyldiaminobenzhydrol* mit Anisol mittels konz. HCl verläuft nur schwierig und liefert keine einheitlichen Prodd., dagegen wird aus Diäthylanilin und Anisaldehyd in glatter Rk. das *p*-Methoxyderivat der *Brillantgrünleukobase*, $C_{28}H_{38}ON_2$, erhalten. B. aus den Komponenten durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl und etwas A. auf 120–125°. Krystalle aus wss. Methylalkohol; F. 65°. Liefert bei der Oxydation mit Chloranil einen grünen, alkalibeständigen Farbstoff. Beim Erwärmen mit konz. HCl im Rohr auf 120° wird *Chlormethyl* und *p*-Oxy-*p*-tetraäthyldiaminotriphenylmethan, Krystalle aus Bzl.-Lg.; F. 110°, erhalten. Durch verd. Alkali wird der entsprechende Farbstoff gerötet.

Kondensationen in der Tetramethylreihe. *p*-Oxytetramethyldiaminotriphenylmethan, aus *p*-Oxybenzaldehyd u. Dimethylanilin, schm. etwas höher, als früher angegeben, nämlich F. 165°. Derselbe Körper wird auch aus „Hydrol“ durch Kondensation mit Phenol erhalten. Die *Leukobase des p*-Methoxymalachitgrüns, vom F. 106°, wurde auch durch Kondensation von *p*-Methoxybenzaldehyd mit Dimethylanilin erhalten. Beim Erwärmen von Hydrol mit Anisol u. konz. HCl 6 Stdn. bis zum Verschwinden der Hydrolacetatreaktion wird durch Umkrystallisieren aus Bzl.-Lg. ein Prod. vom konstanten F. 156° erhalten. Krystallisiert man jedoch aus A. um, so steigt der F. auf 162—163°, das Prod. ist also identisch mit *p*-Oxyleukomalachitgrün. Die Zus. der Verb. wurde durch Methoxylzahl (hier = 0) und durch Acetylieren bestätigt. — *Acetyl-p*-oxy-*p*-tetramethyldiaminotriphenylmethan, Krystalle aus A.; F. 145—146°. Die Methoxyleukobase (F. 106°) wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Dagegen wird sie durch konz. HCl im Rohr schon bei Wasserbadtemp. entmethyliert. Auch das in der Arbeit mit KRAUTZ aus *p*-Oxyleukomalachitgrün durch Methylsulfat und Alkali gewonnene und seinerzeit für ein Betainderivat gehaltene Prod. erwies sich jetzt als (unreines) Oxyderivat (F. 162—163°). Identisch mit dieser Verb. war auch das Hydrolphenetolderivat, sowie das aus *p*-Äthoxyleukomalachitgrün durch Salzsäure erhaltene Prod.

Dieselben Verhältnisse finden sich auch in der *m*-Reihe wieder. *m*-Methoxyleukomalachitgrün wird durch 2-stdg. Erwärmen mit der 10-fachen Menge konz. HCl im Rohr auf 120° vollständig entmethyliert. Das entstandene *m*-Oxyleukomalachitgrün, F. 149°, liefert ein *Acetyl*derivat vom F. 114°. Dagegen wird das *o*-Methoxyleukomalachitgrün unter denselben Bedingungen nur teilweise entmethyliert, aus dem resultierenden Gemenge von Leukkörpern ließ sich bisher kein einheitliches Prod. isolieren.

Dimethoxyderivate des Malachitgrüns. *Brom-p*-dimethoxybenzol, B. durch Schütteln von Bromhydrochinon in Alkali mit Dimethylsulfat; Kp. 250—260°. — *p*-Dimethoxyleukomalachitgrün, $C_{26}H_{30}O_2N_2$, B. aus dem Magnesiumderivat des Brom-*p*-dimethoxybenzols u. MICHLERSchem Keton in absol. Ä. Man zers. den Nd. mit HCl + W., salzt den Farbstoff mit Na_2SO_4 und etwas $ZnCl_2$ aus und reduziert mit Natriumhydrosulfit. Oder: B. durch Erwärmen von Hydrol u. Hydrochinon-dimethyläther mit konz. HCl und etwas A. auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolacetatreaktion (12 Stdn.). Krystalle aus A., bezw. Methylalkohol; F. 129—130°. Bei der Oxydation mit Chloranil entsteht ein grüner, alkalibeständiger Farbstoff.

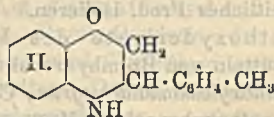
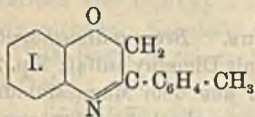
m,p-Dioxyleukomalachitgrün, $C_{25}H_{26}O_2N_2$, B. aus MICHLERS Keton und Brenzcatechin durch 8-stdg. Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade. Der Farbstoff wird durch Essigsäure ausgezogen, durch W. gefällt und durch Natriumhydrosulfit reduziert. Er ist identisch mit der Leukobase aus Protocatechualdehyd und Dimethylanilin einerseits, sowie Hydrol und Brenzcatechin andererseits. Krystalle aus Toluol; F. 162—163°. Liefert, mit Chloranil oxydiert, einen violetten Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1760—69. 7/6. [7/5.] Prag. Organ. Lab. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule.) CZESNÝ.

Franz Kunckell, *Über einige p*-Toluylmethylphenyl-, -nitrophenyl-, -kresyl- und -naphthyläther; das Phen- α ,*p*-tolylpazoxin und das α ,*p*-Tolylphenmorpholin. Mitbearbeitet von Karl Puls. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 573; C. 97. II. 349.) *p*-Toluylmethylphenyläther, $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, aus Chlor-methyl-*p*-tolylketon und Phenolkalium in sd., verd.-alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus A., F. 73—75°, ll. in A., Ä. und Bzl. Bromderivat, $C_{16}H_{18}O_2Br$, weiße Nadeln aus A., F. 105—107°. — *p*-Toluylmethyl-*p*-nitrophenyläther, $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, erhalten wie die vorübergehende Verb., gelbe Blättchen aus Chlf. + A., F. 163—166°; Phenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 167 bis 168°, zers. sich an der Luft innerhalb einiger Stdn. — *p*-Toluylmethyl-*o*-nitrophenyläther, aus *p*-Tolylmethylketon u. trockenem *o*-Nitrophenolkalium am Rückflußkühler, gelblichweiße Nadeln aus A., F. 123—124°. — *p*-Toluylmethyl-*p*-chlorphenyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, aus Chlormethyl-*p*-tolylketon und *p*-Chlorphenolkalium in sd., verd.-alkoh. Lsg., weißes Krystallpulver aus A., F. 123 bis 124°.

p-Toluylmethylthiophenyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$, durch vorsichtiges Mischen von Thio-phenolnatrium und Chlormethyl-*p*-tolylketon und Erhitzen der M. mit hochsd. PAe. auf 80°, weiße Krystalle, F. 64°, l. in A. — *p*-Toluylmethyl-*m*-kresyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, aus *p*-Chlormethyltolylketon und *m*-Kresolkalium in hochsd. PAe. bei 80°, weiße Blättchen, F. 72°, ll. in A., Ä., Eg. — *p*-Toluylmethyl-*p*-kresyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Nadeln, F. 101—102°, ll. in A. und Chlf. — *p*-Toluylmethyl-*o*-kresyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, weiße Nadeln aus A., F. 82°. — *p*-Toluylmethyl- β -naphthyläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus Chlormethyl-*p*-tolylketon und β -Naphtholkalium in sd., verd.-alkoh. Lsg., farblose, rhombische Krystalle aus A., F. 82—83°. — *p*-Toluylmethyl- α -naphthyläther, kleine, fast weiße Krystalle, F. 99—101°, ll. in A. Bromderivat, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}$, Nadeln aus A., F. 148 bis 150°, in A. etwas schwerer l., als die bromfreie Verb.

Der Toluylmethyl-*o*-nitrophenyläther wird durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zum *Phen- α ,*p*-tolylpazoxin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$ (I.), weiße Schuppen F. 90—92°, ll. in A., Ä., Chlf., reduziert. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg., intensiv gelb gefärbter Nd. Wird die Reduktion in alkoh. Lsg. durch Sn und HCl in der Siedehitze ausgeführt, so entsteht das α ,*p*-Tolylphen-morpholin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$ (II.), weiße Nadeln aus Lg., F. 67—80°; Nitrosamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$,

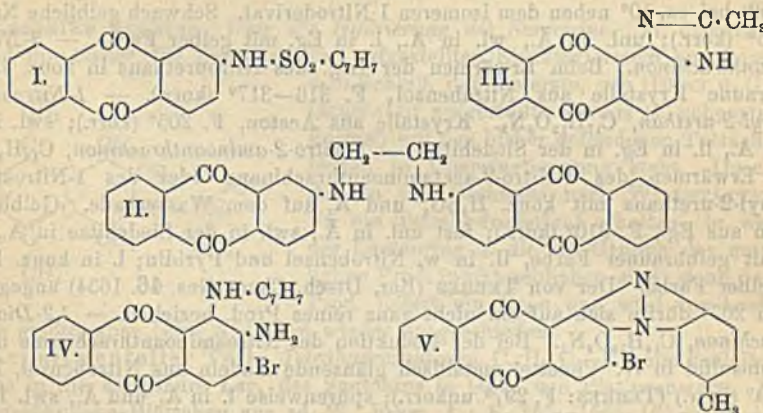


gelbes, amorphes Pulver, F. 101—102°, gibt die LIEBERMANNsche Rk. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, weiße Nadeln aus W., F. 190—191°, swl. in W. ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl}$) $_2\text{PtCl}_4$, F. 180 bis 182°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 269—78. [21/2.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und Robert Medenwald, *Über 2-Aminoanthrachinon*. Das 2-Aminoanthrachinon läßt sich mittels Toluolsulfchlorid in das Toluolsulfamino-2-anthrachinon (I.) überführen, das mit Äthylenbromid das Äthylenbistoluolsulfaminoanthrachinon liefert; letzteres gibt bei der Verseifung das 2,2'-Dianthrachinonyläthylen-diamin (II.), das Baumwolle aus der Küpe in schwachen orangen Tönen anfärbt. Bei der Sulfierung des 2-Aminoanthrachinons mit schwach rauchender H_2SO_4 bildet sich eine Aminoanthrachinonsulfosäure, die sich einerseits in das von SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1701; C. 1907. I. 1798) beschriebene 1,3-Dibromaminoanthrachinon und andererseits durch Diazotierung, Eliminierung der Diazoniumgruppe und nachfolgende Chlorierung der erhaltenen Sulfosäure in das 2-Chloranthrachinon überführen läßt. Hiernach liegt in der Aminosulfosäure die 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure vor. — Das 1-Nitro-2-aminoanthrachinon entsteht nach dem DRP. 167410 (C. 1906. I. 1065) durch Nitrierung von 2-Anthrachinonylurethan, hierbei entsteht jedoch auch das isomere 3-Nitro-2-anthrachinonylurethan, das sich leicht in reinem Zustande isolieren läßt. Nitriert man dagegen das 2-Acetoaminoanthrachinon, so entsteht als Hauptprod. das 1-Nitro-2-acetaminoanthrachinon. *p*-Toluolsulf-2-aminoanthrachinon (I.). Aus 11,2 g 2-Aminoanthrachinon, 10,8 g

p-Toluolsulfochlorid und 50 ccm Pyridin. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 304° (korr.), fast unl. in Ä., wl. in A. und Toluol, l. in Eg., ll. in sd. Pyridin und Nitrobenzol; l. in b. verd. Alkalien mit roter Farbe, in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt. — *Di-p-toluolsulf-2-aminoanthrachinon*, C₁₄H₇O₂·N(SO₂·C₇H₇)₂. Aus 4,5 g 2-Aminoanthrachinon, 9 g Toluolsulfochlorid und 20 ccm Pyridin. Gelbbraune Krystalle aus Eg., F. 256° (korr.), unl. in Ä., in der Siedehitze wl. in A. und Toluol, l. in Eg., ll. in Pyridin und Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe. Beim Erwärmen mit H₂SO₄ entsteht 2-Aminoanthrachinon. —



p-Toluolsulfo-2-methylaminoanthrachinon, C₁₄H₇O₂·N(CH₃)·SO₂·C₇H₇. Aus Toluolsulfaminoanthrachinon in NaOH mittels Dimethylsulfat bei 50°. Gelbe Krystalle in Eg., F. 195° (korr.), in der Siedehitze swl. in Ä., wl. in A., l. in Eg., ll. in Nitrobenzol mit gelber Farbe. — 2-Methylaminoanthrachinon, C₁₅H₁₁O₂N. Beim Erwärmen des Toluolsulfomethylanthrachinons mit konz. H₂SO₄ auf 50–70°. Rubinrote Nadeln aus Eg., F. 226–227° (korr.); wl. in Ä., l. in A., ll. in Eg. mit roter Farbe; l. in w. konz. H₂SO₄ mit gelbgrüner Farbe. — Äthylbistoluolsulf-2-aminoanthrachinon, C₁₄H₂₂O₆N₂S₂. Aus Toluolsulfaminoanthrachinon, Äthylbromid und wss. NaOH im Rohr bei 140–150°. Gelbe Krystalle aus Toluol, F. 301° (korr.); fast unl. in Ä., in der Siedehitze wl. in A., l. in Eg. — Äthylbis-2-aminoanthrachinon (II.). Beim Verseifen der eben beschriebenen Verb. mit konz. H₂SO₄. Gelborange Blättchen aus Nitrobenzol, F. 400°; unl. in Ä., A., Eg., l. in h. Nitrobenzol mit oranger Farbe.

2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure, C₁₄H₉O₂NS. Beim Erwärmen von 2-Aminoanthrachinon mit rauchender H₂SO₄ von 18–20% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade. Schwach gelbes Krystallpulver; ll. in W. mit oranger Farbe, unl. in A., Ä., Bzl.; l. in w. konz. H₂SO₄ mit roter Farbe. — *Sulfat*. Weiße Flocken. — Na·C₁₄H₉O₂NS. Goldgelbe Blättchen, l. in W., kaum l. in A. mit oranger Farbe. — 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, C₁₄H₇O₂NBr₂. Aus der Aminosulfosäure in W. mittels Bromwasser. Gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 249,5° (korr.). — Das 2-Chloranthrachinon, C₁₄H₇O₂Cl (ULLMANN, KNECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3128; C. 1911. II. 1863) entsteht, wenn man die 2-Aminoanthrachinonsulfosäure in konz. H₂SO₄ diazotiert, die mit W. und A. versetzte Diazolsg. mit Cu und CuSO₄-Lsg. gelinde erwärmt, die erhaltene Anthrachinonsulfosäure in das Na-Salz überführt und letzteres mit HCl und Natriumchlorat behandelt. — 2-Acetaminoanthrachinon. Beim Kochen von 2-Aminoanthrachinon mit Eg., Acetanhydrid und etwas konz. H₂SO₄. — 1-Nitro-2-acetaminoanthrachinon, C₁₆H₁₀O₅N₂. Aus der Acetylverb. mittels HNO₃ (D. 1,52) bei höchstens 15–20°. Silberglänzende Nadeln aus Eg., F. 277

bis 278° (Zers.); unl. in Ä., wl. in A. und Eg. mit gelber Farbe, ll. in Nitrobenzol, l. in NaOH mit orangegelber Farbe; l. in konz. k. H₂SO₄ mit schmutzigrüner Farbe, in w. H₂SO₄ mit roter Farbe. — 2-Anthrachinonylurethan, C₁₇H₁₃O₄N. Beim Kochen von 2-Aminoanthrachinon mit Nitrobenzol und Chlorkohlensäureäthylester. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 279—280° (korr.) unter Zers., unl. in Ä., wl. in A., l. in Eg. mit gelber Farbe; ll. in Nitrobenzol; l. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter B. von 2-Aminoanthrachinon gelbgrün wird. — 3-Nitro-2-anthrachinonylurethan, C₁₇H₁₁O₆N₂. Aus 2-Anthrachinonylurethan mittels HNO₃ (D. 1,52) bei ca. 10° neben dem isomeren 1-Nitroderivat. Schwach gelbliche Nadeln, F. 225° (korr.); unl. in Ä., wl. in A., l. in Eg. mit gelber Farbe. — 3-Nitro-2-aminoanthrachinon. Beim Erwärmen der Lsg. des Nitrourethans in konz. H₂SO₄. Gelbbraune Krystalle aus Nitrobenzol, F. 316—317° (korr.). — 1-Nitroanthrachinonyl-2-urethan, C₁₇H₁₃O₆N₂. Krystalle aus Aceton, F. 205° (korr.); swl. in Ä., wl. in A., ll. in Eg. in der Siedehitze. — 1-Nitro-2-aminoanthrachinon, C₁₄H₈O₄N₂. Beim Erwärmen des 1-Nitro-2-acetaminoanthrachinons oder des 1-Nitroanthrachinonyl-2-urethans mit konz. H₂SO₄ und A. auf dem Wasserbade. Gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 310° (korr.); fast unl. in Ä., swl. in der Siedehitze in A., l. in Eg. mit gelbbrauner Farbe, ll. in w. Nitrobenzol und Pyridin; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. Der von TERRES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1634) angegebene F. von 267° dürfte sich auf ein nicht ganz reines Prod. beziehen. — 1,2-Diaminoanthrachinon, C₁₄H₁₀O₂N₂. Bei der Reduktion des Nitroaminoanthrachinons mittels Natriumsulfid in W. Violette, metallisch glänzende Nadeln aus Nitrobenzol, F. 303 bis 304° (korr.) (TERRES: F. 297° unkor.); spurenweise l. in A. und Ä., swl. in Eg., l. in sd. Nitrobenzol und Pyridin mit rotvioletter Farbe; wl. in verd. HCl mit orangegelber Farbe. — α-Anthrachinon-2-methylimidazol (III.). Aus 1-Nitro-2-acetaminoanthrachinon mittels Natriumsulfid in sd. A. Gelbe Blättchen aus Aceton, F. 326° (korr.); unl. in Ä., wl. in A. u. Aceton mit gelber Farbe, ll. in Eg., Nitrobenzol u. Pyridin; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. Bildet mit SS. und Basen Salze. — Aus den Mutterlaugen des Imidazols wird durch Bicarbonat in geringer Menge eine Verb. erhalten, die aus Eg. in braunen, bei 239° schm. Nadeln krystallisiert.

1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon. Aus 2-Aminoanthrachinon in verd. H₂SO₄ mittels Br. Gelbbraune Nadeln aus Nitrobenzol, F. 249,5° (korr.); swl. in Ä., wl. in der Siedehitze in A. und Eg., ll. in Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe. — 1-Toluidino-2-amino-3-bromanthrachinon (IV.). Beim Kochen des Dibromaminoanthrachinons mit wasserfreiem K-Acetat und p-Toluidin. Dunkelrote, glänzende Nadeln aus A., F. 181° (korr.); in der Siedehitze swl. in Ä., wl. in A., ll. in Eg. und Nitrobenzol; die Lsgg. sind tief rot gefärbt. Löst sich in konz. H₂SO₄ mit blauvioletter Farbe. — 3-Bromanthrachinon-1,2,1',2'-4'-methylphenazin (V.). Beim Kochen des eben beschriebenen Diamins mit Nitrobenzol und PbO₂. Hellbraune Nadeln aus Toluol, F. 247° (korr.); unl. in Ä., swl. in A., wl. in Eg., ll. in Nitrobenzol; die Lsgg. sind gelb bis gelbbraun. Löst sich in konz. H₂SO₄ mit rot-oranger Farbe. Mit NaOH und Hydrosulfid entsteht eine blaue Küpe, die Baumwolle in hellblauen, beim Verhängen schwach gelb werdenden Tönen anfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1798—1809. 7/6. [19/5.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

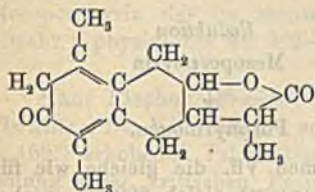
SCHMIDT.

Em. Bourquelot, H. Hérissey und M. Bridel, *Biochemische Synthese von Alkylglucosiden (α-Glucosiden) mit Hilfe eines Enzyms (α-Glucosidase), welches in der an der Luft getrockneten, untergärigen Bierhefe enthalten ist. α-Propylglucosid und α-Allylglucosid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 491; C. 1913. I. 1188.) Die beiden genannten α-Alkylglucoside lassen sich in der l. c. angegebenen Weise darstellen, wenn man stark verd., 15%ig. Propyl-, bezw. Allylalkohol bei der Synthese verwendet. — α-Propylglucosid, geruchlose, schwach bitter schmeckende,

nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, $[\alpha]_D = +140^{\circ} 8'$, (in W., $c = 1,1360$), ll. in W., zl. in Aceton und Essigester, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch α -Glucosidase leicht hydrolysiert. — α -Allylglucosid, farblose, mkr. geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. $85-90^{\circ}$, $[\alpha]_D = +131^{\circ} 72'$ (in W., $c = 1,1766$), ll. in W., Geschmack süßlich, unangenehm, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch α -Glucosidase leicht hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1493—95. [13/5.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 525—29. 1/6.)

DÜSTERBEHN.

Yasuhiko Asahina, *Über die Hydrierung des Santonins*. Vf. diskutiert eingehend die bisher für das Santonin aufgestellten Strukturformeln und kommt zu dem Schluß, daß die erste, von GUCCI u. GRASSI-CRISTALDI aufgestellte Formel (s. nebenstehende Formel) mit den bisher gefundenen Tatsachen am besten in Übereinstimmung steht. Durch Reduktion des Santonins nach WILLSTÄTTER hat Vf. ein Tetrahydroderivat erhalten, in welchem der Lactonring u. die CO-Gruppe des ursprünglichen Prod. intakt geblieben sind; denn das neue Prod. liefert ein Oxim und wird von kochender Lauge gelöst, aber beim Ansäuern wieder ausgeschieden.

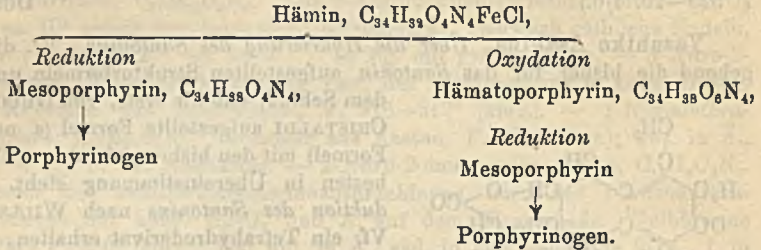


Experimenteller Teil. *Tetrahydrosantonin*, $C_{15}H_{23}O_3$, B. beim Einleiten von H_2 -Gas in die essigsäure Lsg. des Santonins in Ggw. von Platinschwarz. Weiße, fettsäureähnliche Blättchen aus sd. W., bezw. A.; F. $155-156^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25} = +60,56^{\circ}$ (0,3952 g zu 9,0502 g Chlf.-Lsg.); ll. in sd. W., mäßig l. in k., ll. in A., Chlf., Eg. und Ä., swl. in PAe. Wird vom Sonnenlicht nicht gefärbt und gibt keine Eisenchloridrk.; l. sich beim Kochen mit Barytwasser und wird durch Ansäuern unverändert wieder gefällt. Ist in Eg.-Lsg. längere Zeit gegen Permanganatlsg. beständig. — *Oxim des Tetrahydrosantonins*, $C_{15}H_{23}O_3N$, Krystalle aus A., ist in manchen organischen Lösungsmitteln zll. $[\alpha]_D^{20} = -17,78^{\circ}$ (0,2480 g in Chlf. zu 8,8436 g Lsg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1775—77. 7/6. [19/5.] Tokio. Pharmaz. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

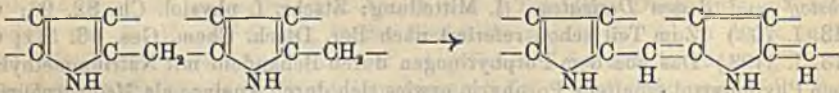
Hans Fischer, E. Bartholomäus und H. Röse, *Zur Kenntnis der Porphyrinbildung*. II. Mitteilung. *Über Porphyrinogen und seine Beziehungen zum Blutfarbstoff und dessen Derivaten*. (I. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 96; C. 1913. I. 703.) (Zum Teil schon referiert nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 511; C. 1913. I. 1198.) Das aus dem Porphyrinogen durch Behandeln mit Natriummethylat neben Phyllopyrrol erhaltene Porphyrin erwies sich durch Analyse als *Mesoporphyrin*. In recht guter Ausbeute wird es aus dem Porphyrinogen durch Oxydation mit Hilfe des *Luftsauerstoffs* in alkal. Lsg. erhalten. Die Ausbeute wird beträchtlich schlechter, wenn man den Methylalkohol durch Äthylalkohol ersetzt oder das Porphyrinogen in alkal. Lsg. mittels *Ferricyankali* oxydiert. Die oxydierende Wrkg. scheint somit speziell dem *Methylalkohol* zuzukommen. Für die Darst. des Mesoporphyrins wurde es in Form seines leuchtend rot gefärbten, in verd. NaOH unl. Natriumsalzes abgeschieden, aus dem man durch Umkrystallisieren aus h., 2 1/2%iger HCl das salzsaure Salz sofort rein erhält. Die Ausbeute beträgt ca. 32% der angewandten Substanzmenge. Dem durch die erstgenannten Verss. erwiesenen oxydativen Übergang des Porphyrinogens in Mesoporphyrin steht die glatte *Reduktion des Mesoporphyrins zum Porphyrinogen durch Natriumamalgam* gegenüber. Es ist erforderlich, die angegebenen Mengenverhältnisse genau einzuhalten, weil sonst wegen Ausfallens des wl. Natriumsalzes der Versuch mißlingt. Porphyrinogen wird aus dem Mesoporphyrin auch durch Reduktion mit *Zinkstaub* und *Eisen* in alkal. Lsg.

erhalten. Das Verhältnis von Mesoporphyrin zum Porphyrinogen, das durch Oxydation wieder in seine Muttersubstanz übergeführt wird, ist somit das echte Verhältnis zwischen Farbstoff und Leukobase und unterscheidet sich dadurch von der Stellung des Bilirubins zum Hemibilirubin, das bei der Oxydation in Urobilin übergeht. Ebenso wie aus Hämin erhält man das Porphyrinogen auch aus *Hämatoporphyrin* und *Mesoporphyrin* durch Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff. Die Stellung der einzelnen Blutfarbstoffderivate erläutert nachstehende Tabelle:



Für die Molekulargröße des Blutfarbstoffs nehmen Vf. die gleiche wie für Mesoporphyrin und Porphyrinogen an, die nach ZALESKI gleich 600 ist, wobei sie sich besonders auf das Resultat der totalen Reduktion des Mesoporphyrins u. Porphyrinogens stützen, die qualitativ und quantitativ durchaus der des Hämins gleicht. Bei der Reduktion von Mesoporphyrin konnte einwandfrei *Phyllopyrrol* nachgewiesen werden, so daß für Mesoporphyrin das Hervorgehen der drei Basen Hämo-, Krypto- und Phyllopyrrol aus zwei Pyrrolkernen gesichert ist.

Da Hämin und Hämatoporphyrin durch Natriumamalgam bis zur Farblosigkeit reduziert werden, wobei jedoch im Unterschied zur Einw. von $NaHg$ auf Porphyrinogen und Mesoporphyrin, Methyläthylmaleinimid und Hämatinsäure nicht gebildet werden, ist ihre Farbe nicht durch die Vinylgruppen bedingt, sondern durch andere Gruppierungen. Hierfür kommen nur die α -ständigen Methylenbindungen in Betracht, durch die die Pyrrolkerne im Blutfarbstoff verknüpft sein müssen. — Durch Erhitzen mit Natriummethylat wird aus Porphyrinogen glatt *Phyllopyrrol* erhalten, während Hämin wie Hämatoporphyrin resistent gegen dieses Reagens sind. Hiedurch ist der Übergang vom farblosen Porphyrinogen zum gefärbten Mesoporphyrin leicht erklärlich im Sinne folgenden Schemas:



Für Übergänge in diesem Sinne sprechen auch die Ergebnisse des Erhitzens einiger Methylenpyrrole mit Eg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 55; C. 1913. I. 1115), wobei Grünfärbung unter Auftreten eines charakteristischen Spektrums eintritt. Gegen die Annahme einer Methylenbindung in der Xanthobilirubinsäure, die den Übergang der farblosen S. in die schwach gefärbte Bilirubinsäure analog erklären würde, spricht ihre Resistenz gegen Eisessig-Jodwasserstoff und die Tatsache, daß die Xanthobilirubinsäure gerade durch Natriummethylat erhalten wird.

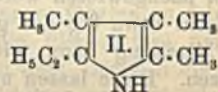
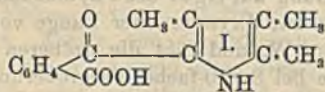
Bei Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff auf *Hämin* wurde, ohne daß sich ein chlorhaltiges Zwischenprod. bildete, sofort *Hämatoporphyrin* in schön krystallisiertem Zustand erhalten. Für die Hämatoporphyrinbildung muß infolge dessen statt der Anlagerung von HCl oder HBr an Vinylgruppen eine solche an α -ständige Methingruppen angenommen werden, da das angelagerte Halogen ebenso leicht gegen Hydroxyl austauschbar sein dürfte, wie die Oxydation von Methylengruppen zu Methingruppen beim Übergang von Porphyrinogen zu Mesoporphyrin schon durch

den Luftsauerstoff erfolgt. Eine analoge Rk. ist der Austausch des Halogens gegen Hydroxyl im Diphenylbrommethan (NEF, LIEBIGS Ann. 298. 232; C. 98. I. 181). Bei totaler Reduktion von Porphyrinogen mit Eisessig-Jodwasserstoff wurde ein Gemisch von Häm- und Kryptopyrrol und Phonopyrrolcarbonsäure erhalten; Phyllopyrrol konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Hämatoporphyrin und Porphyrinogen wirken beim Meerschweinchen intensiv sensibilisierend; beim letzteren fehlen die schweren Krankheitserscheinungen, die ersteres hervorruft. Mesoporphyrin wirkte nur vereinzelt sensibilisierend. Es wird angenommen, daß das Porphyrinogen im Organismus des Meerschweinchens nicht in das Mesoporphyrin übergeführt wird, sondern, falls es nicht selbst sensibilisierend wirkt, in ein noch unbekanntes Porphyrin umgewandelt wird; weiter, daß das Mesoporphyrin das im menschlichen Urin bei Porphyrinurie vorkommende ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 262—87. 15/4. [9/3.] München. II. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

Hans Fischer, *Erwiderung auf die „Bemerkungen“ O. Pilotys im 5. Heft der Berichte*. Der Vf. weist die von PILOTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1000; C. 1913. I. 1691) erhobenen Prioritätsansprüche zurück und unterzieht die angeführte Mitteilung einer kritischen Besprechung. — Die Identität der Xanthobilirubinsäure des Vfs. und der Dehydrobilirubinsäure PILOTYS ist nicht ganz sicher, da für letztere S. eine Schmelzpunktsangabe fehlt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1574—77. 17/5. [28/4.] München. II. Med. Klinik.) SCHMIDT.

Hans Fischer und Amandus Hahn, *Synthese des 2,3,4-Trimethylpyrrols und 2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrols (isomeres Phyllopyrrol)*. Die von FISCHER u. KROLL-PIEFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 266; C. 1913. I. 815) dargestellte Trimethylpyrrylphenylketoncarbonsäure, für die sich die Formel I. ergibt, zerfällt durch länger dauernde Einw. von Eisessig-Jodwasserstoff unter B. des zugrunde liegenden α -freien schön krystallisierenden Trimethylpyrrols, das von PILOTY und HIRSCH (LIEBIGS Ann. 395. 67; C. 1913. I. 935) als Öl erhalten wurde. Durch Erhitzen von Trimethylpyrrylphenylketoncarbonsäure mit Natriummethylat auf 230° wird der Phthalsäurerest unter Rückbildung von Tetramethylpyrrol abgesprengt. — Trimethylpyrrol liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat das isomere Phyllopyrrol (II.). Das im Gegensatz zum Phyllopyrrol selbst im freien Zustand nicht krystallisiert. Um das Verhalten von Natriummethylat zu einem Körper mit der Bindung C=C zwischen zwei Pyrrolkernen kennen zu lernen, wurde Indigo gewählt, der durch Natriummethylat ziemlich glatt aufgesprengt wird unter B. von Dimethylindol und einem neuen Körper. Beachtenswert ist die starke Reduktionswrkg. des Natriummethylats gegenüber der bei ihm beobachteten Oxydationswirkung bei Einw. auf Bilirubinsäure und Porphyrinogen (vgl. S. 157).



Experimenteller Teil. 3,4,5-Trimethylpyrrol, erhalten durch 10-stdg. Kochen von Trimethylpyrrylphenylketoncarbonsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff; derbe Prismen vom F. 37—38°; empfindlich gegen Licht u. Luft und färbt sich beim Stehen schnell rot, um dann zu verharzen; besitzt nicht die große Empfindlichkeit des Tetramethylpyrrols. Pikrat; F. 147—148°; Azofarbstoff des Trimethylpyrrols; erhalten durch Schütteln seiner äth. Lsg. mit einer salzsauren Lsg. von Diazobenzolsulfosäure; rot gefärbt, mkr. aus feinen, gelben Nadelchen bestehend; wird in alkoh. Lsg. an der Luft sehr schnell grün; gibt in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel., auf Fließpapier ge-

bracht u. mit HCl betupft, keinen Farbumschlag, mit diazotiertem Nitroanilin tiefe Blaufärbung. — *Dimethylmaleinimidoxim*, erhalten durch Schütteln der äth. Aufschwemmung des Pikrats mit 50%ig. H_2SO_4 u. Oxydation der äth. Lsg. mit konz. $NaNO_2$ -Lsg., tonnenartige Krystalle; färbt sich bei 200° braun, sintert bei 260° zusammen, ohne richtig zum Schmelzen zu kommen; gibt bei $1\frac{1}{2}$ -stg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 bei 110° *Dimethylmaleinimid*, das auch durch Aufspaltung des Pikrats mit 50%ig. H_2SO_4 und Oxydation der S. mit PbO_2 erhalten wird. Derbe Prismen aus A. oder W. vom F. 119— 120° . — *2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrol* (*isomeres Phyllopyrrol*), erhalten durch 6-stdg. Erhitzen von *2,3,4-Trimethylpyrrol* mit Natriumäthylat im Einschmelzrohr auf 230° ; Öl; *Pikrat*; Krystalle vom F. 102 bis 104° . — *Indigotin* gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat im Einschlußrohr auf 230° *Dimethylindol* vom F. 106° , das die gleichen Eigenschaften zeigt wie das von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 236. 128) beschriebene, u. einen zweiten krystallisierenden Körper, der ein gut krystallisierendes Pikrat vom F. 176— 177° liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 254—61. 15/4. [5/3.] München. II. Medizin. Klinik.)

FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

Rudolf Höber und Otto Nast, *Weitere Beiträge zur Theorie der Vitalfärbung*. Die Schlußfolgerung RUHLANDS (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 139; C. 1912. II. 1128), daß die vitale Färbbarkeit sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen nur durch den Dispersitätsgrad und nicht durch die Lipoidlöslichkeit der Farbstoffe bestimmt wird, daß also die Plasmahaut einfach als ein Ultrafilter im Sinne BECHHOLDS wirke, wird eingehend kritisiert und erscheint in der ausgesprochenen Verallgemeinerung als nicht genügend begründet. Vf. weisen nach, daß gewisse lipoidlösliche, basische Farbstoffe, die nach RUHLAND nicht fähig sind, Pflanzenzellen vital zu färben, die lebenden Darmzellen des Frosches dennoch zu färben vermögen. Sie stehen daher nach wie vor auf dem Standpunkt, daß die Lipoidlöslichkeit für die überwiegende Mehrzahl der vitalen Färbeprozesse maßgebend sei. Daneben komme dann als zweiter Modus der Permeabilität die „physiologische“ in Betracht, die gewisse Ausnahmefälle vom Gesetz der Lipoidlöslichkeit erklären kann, und auch für alle diejenigen Vorgänge maßgebend sein muß, die die Aufnahme der fast durchweg lipoidunlöslichen Nahrungsstoffe in die Zelle bedingen. (Biochem. Ztschr. 50. 418—36. 7/5. [25/3.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

C. Griebel, *Über das Vorkommen von Phytomelan im Wurzelstock von Inula Helenium L.* Im Rinden- u. Holzteil alter Wurzelstöcke der Alantwurzel konnte *Phytomelan* nachgewiesen werden. Zur Prüfung auf Ggw. des Phytomelans bleicht man zunächst etwa 2 g des groben Pulvers mit JAVELLEScher Lauge vollständig, verd. die Mischung dann mit 200—300 ccm W. und läßt die gröberen Teilchen sich absetzen. Diese lassen unter der Lupe bei 8—10-facher Vergrößerung Phytomelan enthaltende Teilchen an ihrer schwärzlichen Farbe erkennen und zur genaueren Prüfung u. Mk. aussondern. Die übrigen im deutschen Drogenhandel vorkommenden Compositenwurzeln erwiesen sich völlig frei von Phytomelan. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 25. 555—59. 1/5. [4/3.] Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanst. f. die im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜHLE.

A. Tschirch, *Die Gerbstoffzellen des Kalmusrhizoms*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der in Gemeinschaft mit WEBER am frischen Rhizom und an Drogen-

material verschiedenen Alters angestellten Farbenrkk. mit Vanillin-Salzsäure, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, Eisenammoniumsulfat, Vanillin-Kalilauge, BRAEMERS Reagens, Natriumwolframat und Naphthylenblausg. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 269—71. 10/5.) DÜSTERBEHN.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin in den beblätterten Stengeln des gelben, des asclepiablättrigen und des Kreuzenzians.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 627; C. 1913. I. 1352). Vf. konnte in den beblätterten Stengeln der genannten 3 Enzianarten Gentiopikrin auf biochemischem Wege nachweisen und aus diesen Pflanzenteilen auch in reiner Form isolieren. Während die beiden ersten Enzianarten zwischen 3 und 4 g Gentiopikrin pro 1000 g Droge enthielten, fand sich in der letzteren Enzianart das Glucosid nur in relativ geringer Menge vor. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 486—92. 16/5.) DÜSTERBEHN.

H. van Laer, *Lähmung und Aktivierung der diastatischen Kraft der Zymase und Katalase.* II. Mitteilung. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 34. 481; C. 1912. II. 850.) Das Papain paralyisiert die Katalase und Zymase des Hefesaftes in der gleichen Art. Eine gewisse Menge beider Enzyme existiert im Hefesaft im Zustand der Verb. mit einem durch die Diastase zu verzuckernden Kohlenhydrat. Die Amylase vermehrt anfänglich, dann aber vermindert sie die Geschwindigkeit der Zers. des Zuckers u. des H_2O_2 durch den Hefensaft. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 529—34. 30/5. Gent.) PROSKAUER.

S. Kostytschew, *Über das Wesen der anaeroben Atmung verschiedener Samenpflanzen.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 350; C. 1910. I. 2121.) Nach Verss. von Frh. E. Hübbenet, in denen das Verhältnis des von Pflanzen bei Anaerobiose gebildeten CO_2 : C_2H_5OH bestimmt wurde, sind die Fälle als Ausnahme zu bezeichnen, wo die anaerobe Atmung der Samenpflanzen mit der echten alkoh. Gärung vollkommen identisch ist. Für Blätter scheint z. B. der Umstand typisch zu sein, daß ca. die Hälfte von CO_2 durch Zymasegärung entsteht. — Die Kartoffelknolle erwies sich als kaum fähig, A. bei der anaeroben Atmung zu erzeugen. Es scheint hier ein Mangel an Zymase vorzuliegen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 125—29. 24/4. [12/3.]) KEMPE.

B. Stuber, *Über Blutlipotide und Phagocytose.* Es wurde der Einfluß von Cholesterin u. Lecithin (Lecithin ovo puriss. Merck) auf die Phagocytose im Reagensglasvers. wie am lebenden Tiere untersucht. Als Maß der Phagocytose diente die Menge der von je 200 durch Zentrifugieren gewonnenen Leukocyten aus einer Soorsporenaufschwemmung von bekannter Dichte aufgenommenen Sporen.

Die Verss. in vitro, mit Menschenblut vorgenommen, führten zu folgenden Ergebnissen. Zusatz von Cholesterinemulsion setzt die Phagocytose um 40—70% herab, während Lecithin ohne Wrkg. ist. Dagegen hebt Lecithin die hemmende Cholesterinwrkg. vollständig auf. Durch kurzes Erhitzen auf 70° wird Lecithin „inaktiviert“, d. h. es vermag dann die Wrkg. des Cholesterins auf die Phagocytose nicht mehr zu hemmen. Die Inaktivierung bleibt aus, wenn Lecithin mit Cholesterin zuerst gemischt und die Mischung dann erhitzt wird. Cholesterin allein wird durch Erhitzen nicht beeinflusst.

Die Verss. in vitro sind an Katzen ausgeführt, denen in leichter Ä.-Narkose die Aufschwemmungen in die Jugularis injiziert wurden. $\frac{1}{2}$ Stde. später wurden Blutproben aus der Carotis entnommen und die phagocytäre Wrkg. der Leukocyten bestimmt. Die Cholesterininjektion erweist sich hierbei als äußerst wirksam;

der Rückgang der Phagoeytose betrug ca. 90%, und noch nach Tagen war die Schädigung deutlich ausgeprägt. Lecithin allein steigerte die Phagoeytose um ein geringes. Mit Cholesterin gemischt, vermag es, in genügender Menge angewandt (z. B. 0,2 g Lecithin auf 0,1 g Cholesterin), die durch Cholesterin bewirkte Schädigung völlig aufzuheben. Auch die Inaktivierung des Lecithins durch Erhitzen läßt sich in diesen Verss. klar demonstrieren. Endlich wird nachgewiesen, daß nach Injektion einer genügenden Lecithinmenge die Schutzwirkg. gegenüber Cholesterin tagelang andauern kann. (Biochem. Ztschr. 51. 211—23. 24/5. [30/4.] Freiburg i. Br. Med. Klinik.) RIESSER.

Isidor Greenwald, *Der Phosphorgehalt des Blutes normaler und parathyreoidektomierter Hunde.* Der Gesamt-P-Gehalt des Blutes und des Serums parathyreoidektomierter Hunde war höher als der normaler Kontrolltiere; die Differenz konnte schon beobachtet werden, wenn der durch die Entfernung der Glandulae parathyreoideae bewirkte Tremor noch sehr gering war. Die Steigerung betrug bis zu 0,16 g P pro kg Blut. Der größere Teil dieses Mehr-P war in der Fraktion enthalten, die in den gewöhnlichen Lipoidlösungsmitteln unl. ist, die aber l. ist in einem Gemisch von verd. HCl oder Essigsäure und Pikrinsäure. (Journ. of Biol. Chem. 14. 369—79. Mai.) HENLE.

J. Ando, *Über die antitryptische Wirkung des Serums bei der Anaphylaxie.* Eine Erhöhung des antitryptischen Titers tritt im Serum des anaphylaktischen Tieres nicht ein. Dagegen nimmt der antitryptische Titer des anaphylaktischen Harns zu. Diese Erhöhung ist aber keine spezifische, denn sie kann auch bei der Erstinjektion, sowie bei der heterogenen Reinjektion nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. experim. Therap. I. Teil. 18. 1—4. 27/8. [13/2.] Osaka. Pathol.-bakter. Inst. i. d. Med. Akademie.) PROSKAUER.

Frederic Fenger, *Über Jod- und Phosphorgehalt, Größe und physiologische Wirksamkeit der fötalen Schilddrüse.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 11. 489; 12. 55; C. 1912. II. 527. 849.) Die Schilddrüsen von 700 Rinderföten im Alter von 6 bis 9 Monaten wurden auf ihren Gehalt an J und an P untersucht. Der Jodgehalt der Drüsen erwies sich als unabhängig von der Jahreszeit; die weiblichen Drüsen enthielten mehr Jod als die männlichen. Die Drüsen enthielten, wenn sie normale Größe besaßen, pro kg Körpergewicht mehr J und P als die Schilddrüsen von reifen Tieren; vergrößerte Drüsen enthielten weniger Gesamt-J u. mehr Gesamt-P als normale Drüsen. (Journ. of Biol. Chem. 14. 397—405. Mai. Chicago. Lab. von ARMOUR & Co.) HENLE.

Henry Leopold Holzberg, *Eine neue Methode zur Isolierung von Trypsin.* Versetzt man wss. Lsgg. von GRÜBLERSchem oder FAIRCHILD'Schem Trypsin oder wss. Extrakte von Schafspankreas mit $\frac{2}{10}$ ihres Volumens einer 0,8%ig. Lsg. von GRÜBLERSchem Safranin, so erhält man einen tiefroten, in W. fast unl. Nd., welcher eine ausgesprochene proteolytische Wrkg. besitzt. Verss., aus diesem Nd. das Safranin wieder zu entfernen, waren erfolglos. Das Filtrat von dem Safraninnd. zeigte keine proteolytische Wirksamkeit mehr; man muß hieraus schließen, daß Trypsin aus wss. Lsg. durch Safranin vollständig ausgefällt wird. (Journ. of Biol. Chem. 14. 335—39. Mai. University of California.) HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Über Glyoxalase.* (Journ. of Biol. Chem. 14. 155; C. 1913. I. 1615.) Unterwirft man Methylglyoxal oder Phenylglyoxal bei 37° der Einw. eines wss. Extrakts aus Kaninchen- oder Hundeleber oder aus

Kaninchen- oder Hundemuskelatur, so erfolgt Aufnahme von 1 Mol. H_2O , und als Umwandlungsprod. des Methylglyoxals erhält man ein Gemisch von l- u. i-Milchsäure, als Umwandlungsprod. des Phenylglyoxals ein Gemisch von l- u. i-Mandelsäure. Das im Gewebeextrakt enthaltene Enzym, welches die Umwandlung bewirkt, soll *Glyoxalase* genannt werden; es läßt sich ohne Schaden auf 48° erwärmen, wird aber durch Erhitzen auf 60° zerstört. SS. zerstören das Enzym sehr rasch, und ein Zusatz von 0,1% Essigsäure genügt schon, um die genannten Umwandlungen zu verhindern; geringe Alkalimengen schädigen das Enzym nicht. Eine aktive Lsg. des Enzyms läßt sich in der Weise bereiten, daß man den Gewebeextrakt mit NH_4 -Sulfat versetzt, den dadurch ausgefallten Nd. in W. suspendiert und dialysiert. Zwecks Neutralisation der bei der Einw. des Enzyms auf Methyl- und Phenylglyoxal gebildeten S. wird dem Reaktionsgemisch zweckmäßig frisch gefälltes $CaCO_3$ zugesetzt. — In den Blutzellen vom Hund, in Preßhefe und in Austern ließ sich gleichfalls Glyoxalase nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 14. 423—31. Mai. New York. HERTER Lab.) HENLE.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Der relative Einfluß schwacher und starker Basen auf die Geschwindigkeit der Oxydationen im unbefruchteten Ei des Seiegels*. Unbefruchtete Eier von *Strongylocentrotus purpuratus* wurden in Lsgg. von $NaCl + KCl + CaCl_2$ gebracht, und es wurde ermittelt, wieviel O die Eier in diesen Lsgg. als solchen verbrauchten, und sodann, wieviel O sie aufnahmen, wenn den Lsgg. $NaOH$, NH_4OH , Tetraäthylammoniumhydroxyd, Trimethylamin, Methylamin, Äthylamin, Butylamin, Benzylamin zugesetzt wurde. Die O-Aufnahme durch die Eier wurde am wirksamsten durch die schwachen Basen gefördert, und die Verss. sprechen für die Annahme, daß die durch die gleichen Basen bewirkte künstliche Parthenogenese auf einer von ihnen ausgeübten oxydationsbeschleunigenden Wrkg. beruht. (Journ. of Biol. Chem. 14. 355—61. Mai. New York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) HENLE.

Adolf Jess, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie der normalen und der pathologischen veränderten Linse des Auges*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Die während des ganzen Lebens vor sich gehende Gewichtszunahme der Linse ist bedingt durch ständige Vermehrung des Eiweißgehaltes und der Wassermenge, zu einem geringen Teile auch durch Vermehrung der ätherlöslichen Substanzen. Die Vermehrung des Gesamteiweißes übertrifft die Zunahme an W., so daß eine Verschiebung der Verhältniszahlen von 32% Eiweiß zu 67,5% W. in der Jugend bis auf 38% Eiweiß zu 61,5% W. im Alter stattfindet. Der Gehalt an ätherlöslichen Substanzen (Fett, Cholestearin, Lecithin) nimmt in der normalen Linse in gleichmäßiger Weise zu, er ist aber im Alter im Verhältnis zum Gewicht der Linse nicht sonderlich erhöht. Im Durchschnitt beträgt er nach den vorliegenden Analysen 0,30% des Linsengewichtes. In der normalen Linse wechselt das Verhältnis der Krystalline zum Albumoid von 82 : 18 in der Jugend bis zu 41 : 59 im Alter oder auf das Linsengewicht berechnet von 25,46% : 5,6%, bis zu 14,88% : 21,47%. Über die Verhältnisse bei kataraktösen Linsen vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 61. 93—139. 13/5. Würzburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Tullio Gayda, *Beiträge zur Physiologie des überlebenden Dünndarms von Säugtieren*. Aus den Ergebnissen der Arbeit sei nur hervorgehoben, daß der überlebende Darm sich viel empfindlicher zeigt und viel lebhafter reagiert auf Veränderungen des osmotischen Druckes und der Rk. der seine Serosaoberfläche bespülenden Fl., als auf Veränderungen der im Darm enthaltenen Fl. — Zur Hervor-

bringung der Darmbewegungen ist es nötig, daß die Fl., in die der Darm eintaucht, wenigstens potentiell alkal. ist, und ferner eine solche Zus. hat, daß sie den Nervenzentren des Darms kleine Mengen Kohlensäure liefern kann. (Näheres vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 407—55. 22/5. Turin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Arthur Scheunert, *Studien zur vergleichenden Verdauungsphysiologie. 6. Mitteilung. Über das Schicksal des getrunkenen Wassers im Magen und Darm des Pferdes.* Ein großer Teil, oft mehr als die Hälfte der getrunkenen Wassermenge, wird rasch aus dem Magen, dessen Inhalt dabei meist nur oberflächlich umspült wird, entleert. Der zurückbleibende Rest erhöht den Wassergehalt des Mageninhaltes für einige Zeit um höchstens 10%. Im Darm wird durch die Resorption eine Ausspülung des wertvollen Inhaltes verhütet. Erst nach $\frac{3}{4}$ —1 Ste. nach dem Trinken finden sich die ersten Spuren von mit Tränkwasser in Berührung gekommenem Inhalt im Enddarm. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 396—406. 22/5. Dresden. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Isidor Greenwald, *Weitere Stoffwechselfersuche an parathyreoidektomierten Hunden.* (Forts. von Amer. Journ. Physiol. 28. 103; C. 1911. II. 1047.) Es wurde der N-, Cl-, P-, K- und Na-Gehalt des Harns von Hunden nach Entfernung der Glandulae parathyreoideae bestimmt. Die Verss. lehren, daß die schon früher (l. c.) beobachtete P-Retention eine primäre ist insofern, als ihr eine K- oder Na-Retention nicht vorausgeht. (Journ. of Biol. Chem. 14. 363—67. Mai.) HENLE.

J. D. Pilcher, *Über die Stickstoffausscheidung nach Abbindung der Nierenarterien.* Einem Hund und einer Katze wurden die vier Äste der Nierenarterien sukzessive unterbunden, und es wurde die N-Aufnahme und N-Abgabe der Tiere bestimmt. Die Unterbindung je eines Astes der beiden Nierenarterien, also die Reduktion der Blutzufuhr zu den Nieren auf etwa die Hälfte, hatte keine merkliche Störung der Nierenfunktion zur Folge. Wurde noch ein weiterer Ast unterbunden, die Blutzufuhr zu den Nieren also auf $\frac{1}{4}$ der Norm reduziert, so erfolgte zeitweilig ausgesprochener Kollaps, Anorexie und Gewichtsverlust; dabei übertraf die N-Ausscheidung die N-Aufnahme bedeutend. Die Tiere erholten sich aber allmählich wieder von diesem Zustand, u. die restierende Nierensubstanz sezernierte fast ebensoviel Harn wie vorher beide Nieren zusammen; der Harn enthielt weder Eiweiß, noch Zylinder, und es trat auch keine Herzhypertrophie auf. (Journ. of Biol. Chem. 14. 389—95. Mai. Western Reserve Univ.) HENLE.

Alonzo Englebert Taylor und A. I. Ringer, *Die Ausnutzung des Ammoniaks beim Eiweißstoffwechsel.* Es wurde die N-Ausscheidung fastender Hunde nach subcutaner und oraler Verabreichung von NH_4 -Carbonat bestimmt. Nach subcutaner Verabfolgung wurde das NH_4 -Carbonat sofort wieder ausgeschieden; wurde es aber per os gegeben, so wurde ein erheblicher Teil des NH_4 -N zurückgehalten, u. dieser gelangte auch in der Nachperiode nicht zur Ausscheidung. Phlorrhizinierte Hunde zeigten die Fähigkeit, in Form von NH_4 -Carbonat aufgenommenen N zurückzuhalten, noch in höherem Maße als normale Hunde. Per os aufgenommener Harnstoff wurde von fastenden Hunden im Gegensatz zu NH_4 -Carbonat sofort wieder ausgeschieden. Ein 70 kg schwerer Mann, welcher eine eiweißfreie Kost erhielt, war imstande, per os aufgenommenes NH_4 -Carbonat zu etwa 65% zurückzuhalten. (Journ. of Biol. Chem. 14. 407—18. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.) HENLE.

Alonzo Englebert Taylor und William C. Rose, *Studien über Purinstoffwechsel. I. Über Uricolyse beim Menschen.* Ein gesunder junger Mann erhielt 3 Tage lang eine purinfreie Kost von konstanter Zus.; alsdann wurde ihm 7 Tage lang purinhaltige Nahrung verabreicht, doch so, daß die täglich zugeführte N-Menge konstant blieb, und zum Schluß erhielt er wieder 4 Tage lang purinfreie Nahrung. Während der Versuchszeit wurden der Harn auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 , Kreatinin, Purinbasen und Harnsäure, und die Faeces auf ihren Gehalt an Gesamt-N analysiert. Weniger als die Hälfte des vereinnahmten Purin-N wurde im Harn wiedergefunden; die aufgenommenen Purinbasen wurden demnach zum größeren Teil entweder vor der Resorption im Darmkanal zerstört oder beim Stoffwechsel in Nicht-Purin umgewandelt. (Journ. of Biol. Chem. 14. 419—22. Mai. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

HENLE.

O. Hesse und P. Neukirch, *Versuche zur Ermittlung der stopfenden Bestandteile im Opium (Pantopon).* Die Resultate der Unters. sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. 0,08—0,1 g morphinfreien *Pantopons*, subcutan injiziert, ist eine für Katze stark wirksame, aber nicht tödliche Dosis, die den Milhdurchfall regelmäßig verzögert, ohne die Konsistenz der Entleerungen wesentlich zu verändern. Sie bewirkt ferner Speichelfluß, charakteristische psychomotorische Störungen, manchmal Erbrechen usw. Dagegen wurde der Milhdurchfall der Katzen nicht gestopft durch morphinfreies, kodeinarmes *Pantopon*, Kodein, „Restalkaloide“, morphinfreies *Pantopon* mit Ausschluß von Restalkaloiden und Narkotin, Narkotin; nicht regelmäßig oder selten gestopft durch morphinfreies *Pantopon* ohne Restalkaloide, synthetisch rekonstruiertes morphinfreies *Pantopon*, bei Anwendung aller Stoffe in Dosen, die 0,08—0,1 g morphinfreiem oder 0,23—0,27 g morphinhaltigem *Pantopon* entsprachen oder weit höher lagen. — Injiziert man Katzen, die eine an sich nicht oder wenig schädliche Menge Koloquintendekokt per os bekamen, nach Magenentleerung eine an sich nicht tödliche Dosis von morphinfreiem *Pantopon*, so sterben sie unter den charakteristischen Zeichen des Koloqynthintodes. Die stopfende Wrkg. auf Koloquintenkatzen war nicht festzustellen bei Narkotin, Papaverin, Thebain, Narcein, morphinfreiem, kodeinarmem *Pantopon*, war dagegen, mindestens in einigen Faktoren, vorhanden bei morphinfreiem *Pantopon* mit Ausschluß von Narkotin und Restalkaloiden (inkonstant), Restalkaloiden (inkonstant), Kodein (konstant), und war bei synthetisch wiederhergestelltem, morphinfreiem *Pantopon* nur wenig schwächer als bei dem originalen Präparat. — Neben dem Gemisch der Restalkaloide ist Kodein Hauptträger der stopfenden Wrkg. des morphinfreien *Pantopons*. Es wirkt in Kombination mit den anderen Alkaloiden stärker, als nach der quantitativen Beteiligung zu erwarten wäre. Die aus den Verss. hervorgehende Potenzierung ist aber eine nicht sehr große. (Über weitere Einzelheiten vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 309—62. 22/5. Utrecht. Pharmakol. Inst. d. Reichsuniv.)

RONA.

O. Hesse, *Der Einfluß des Tannalbins auf die Verdauungsbewegungen bei experimentell erzeugten Durchfällen.* Die Verss. an Katzen zeigten, daß auf Tiere ohne Durchfall *Tannalbin* keinen wesentlichen Einfluß hat. Milhdurchfall wird durch *Tannalbin* nicht gestopft; Ricinusöldurchfall ebenfalls nicht. Das Zustandekommen der Sennawrkg. wird dadurch auch nicht verhindert. Bei Koloquintendurchfall bewirkt *Tannalbin* eine geringe Konsistenzveränderung der Faeces; der Nachdurchfall nach Koloquinten wird durch *Tannalbin* in der Mehrzahl der Fälle gestopft. Ferner wirkt *Tannalbin* stopfend beim Durchfall nach Fütterung mit Brot und Pferdeorganen. — Die stopfende Wrkg. des *Wismuts* ließ sich an milden Durch-

fällen nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 363—95. 22/5. Utrecht. Pharmakol. Inst. d. Reichsuniv.) RONA.

Fr. Port, *Die Acetonitrilreaktion*. Es wird in einer größeren Versuchsreihe nachgewiesen, daß die Empfindlichkeit von weißen Mäusen gegenüber Acetonitril eine außerordentlich wechselnde ist. Das von REID HUNT eingeführte Verfahren, Störungen der Schilddrüsenfunktion aus der mehr oder weniger großen Resistenz von mit dem Blut der betreffenden Fälle gefütterten weißen Mäusen gegenüber Acetonitril zu erschließen, muß daher in seinem Wert angezweifelt werden. (Biochem. Ztschr. 51. 224—28. 24/5. [30/4.] Göttingen. Medizin. Klinik.) RIESSER.

E. Hanschmidt, *Zur Wirkung der Lecithine bei Vergiftungen der höheren Tiere*. Frisch dargestelltes *Lecithin* aus Hühnerei, das, selbst in großen Dosen, intravenös, intraperitoneal oder subcutan eingeführt, sich als völlig unschädlich erwies, zeigte einen sehr deutlichen Einfluß auf die Wrkg. einer Reihe von Arzneimitteln, bezw. Giften. Durch Injektion einer sterilen Lecithinaufschwemmung wurde die Wrkg. von *Curare*, *Strychninnitrat*, *Äthylalkohol*, *Chloralhydrat*, *Veronalnatrium* u. *Morphin* auf Kaninchen gehemmt. Dagegen wurde die Giftigkeit des *Ricins* durch Lecithininjektion verstärkt. In den Verss. mit P-Vergiftung schien die Größe der Lecithindosis insofern eine Rolle zu spielen, als kleine Dosen günstig, größere dagegen schädlich auf den Verlauf der Vergiftung wirkten. (Biochem. Ztschr. 51. 171—92. 24/5. [26/4.] Jurjew. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Paul Saxl, *Kann der Cystinschwefel im Organismus antiseptische Eigenschaften entfalten?* Die Beweisführung, daß der *Speichel* seine *antiseptischen Fähigkeiten* gerade dem Rhodanalkali verdankt, ist nicht erbracht. Die Unterss. des Vfs. galten der Frage, inwieweit ein im Organismus vorkommender Körper, nämlich der nicht oxydierte Schwefel des Cystins, antiseptische Eigenschaften entfalten könne. Da Cystin selbst in W. nicht l. ist, wurde sein nach Verfüterung von Brombenzol bei Hunden auftretender Paarling, die *Bromphenylmercaptursäure* (Bromphenylacetylcystein), $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NHCOCH}_3$, zu den Verss. hergenommen. Die S. ist wl. in W. (1 g löst sich in 2000 g warmem W.). Aus Verss. mit Lsgg. (1:2000, 1:5000 und 1:10000), welche auf Brutofentemp. gehalten waren, geht hervor, daß die Bromphenylmercaptursäure auf Colibakterien u. auf eine Mischung von Fäulnisbakterien 10-mal so stark baktericid wirkt wie Carbonsäure. Das in W. gut l. Ammoniumsals tötet Coli in 1- u. 2^o/ig. Lsg. — Es entsteht also durch Kombination mit Cystin aus dem schwachen Antiseptikum Brombenzol ein kräftig wirkendes Antiseptikum, welches auch im Harne noch seine baktericiden Eigenschaften entfaltet, im Blute aber versagt. Damit ist bewiesen, daß dem Cystinschwefel wie jedem nicht oxydierten Schwefel antiseptische Eigenschaften zukommen, und daß der Organismus durch Synthesen des Cysteins hochwertig baktericide Substanzen herstellen kann. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 326—33. 26/5. I. Med. Klinik v. NOORDEN Wien.) BLOCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Lepierre, *Ersatz des Zinks durch Kupfer bei der Kultur des Aspergillus niger*. (Vergl. S. 67.) Wie das Cd, Be und U kann auch das Cu unter den gleichen Versuchsbedingungen das Zn bei der Kultur des *Aspergillus niger* in der RAULINSchen Nährlsg. ersetzen. Das Cu spielt hinsichtlich der Schnelligkeit des Myceliumwachstums dieselbe Rolle, wie die genannten Metalle. Diese Rolle ist

jedoch eine weniger bedeutende, als beim Zn, Cd und Be und nähert sich mehr derjenigen des Urans. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1489—91. [13/5.*].

DÜSTERBEHN.

M. Möbius, *Über Merulius sclerotiorum*. Vf. beschreibt einen Fall von Hauschwamm, der durch *Merulius sclerotiorum* hervorgerufen war. Die nähere Beschreibung dieses Pilzes vgl. im Original. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 147—50. 24/4. [16/3.].)

KEMPE.

Costantino Gorini, *Beitrag zur Unterscheidung der Milchsäurebakterien*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 452—59. 22/5. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Kgl. Landw. Hochschule. — C. 1912. II. 949.)

PROSKAUER.

N. L. Söhngen, *Benzin, Petroleum, Paraffinöl und Paraffin als Kohlenstoff- und Energiequelle für Mikroben*. Die Paraffine oxydierenden Mikrobenarten können nicht nur die in chem. Zus. den Paraffinen nahe verwandten Fettsäuren angreifen, sondern sind auch alle imstande, Neutralfette zu assimilieren. Vf. hat Mikrobenarten isoliert, die Bzn., Petroleum, Paraffinöl u. Paraffin als C- u. Energiequelle gebrauchen, diese Verbb. zu CO_2 u. H_2O oxydieren, während als Zwischenprod. wahrscheinlich Fettsäuren gebildet werden. Auf diese Weise können die Paraffine, welche aus der organisierten Welt entstanden sind, sofort wieder zum Aufbau des Protoplasmas dienen. Diese Mikrobenarten wurden aus Gartenerde, Mist oder Grabenwasser in Kulturmedien angereichert, welche aus Leitungswasser, anorgan. Salzen u. Paraffinen zusammengesetzt waren, u. daraus mittels eines näher beschriebenen Verf. reinkultiviert. Man kann die bei den in Rede stehenden Prozessen wirkenden Mikroben in 2 Gruppen teilen: a) eine Gruppe fettspaltender, allgemeiner, in der Natur vorkommender Bakterien, z. B. *Bac. fluoresc. liquefac.*, *Bac. pyocyaneus*, *Bac. Stutzeri*, *Bac. lypolyticum* α , β , γ u. δ u. *Micrococcus paraffinae*; b) eine Gruppe von Mykobakterien, die ebenfalls allgemein in der Natur verbreitet ist, und von welchen 6 Arten unterschieden und beschrieben werden, nämlich *Mycobacterium phlei*, *album*, *luteum*, *rubrum*, *lacticola* u. *hyalinum*. — Die Mykobakterien können eine große Anzahl von Verbb. oxydieren, wie die Paraffine mit Kp. über 60° , Fettsäuresalze, Salze organ. SS. (Tartrate, Malate, Citrate) Glucose, Saccharose, Mannit, Glycerin, Peptone, A., höhere AA., Cetylalkohol, Cholesterin, Phytosterin, Fette, Kautschuk, Cellulose und Humusverbb. Zuckerarten und Fette können auch ohne Enzymausscheidung langsam assimiliert werden. Die Mykobakterien sind den Aktinomyceten also in vielen Eigenschaften ganz ähnlich.

Die Form der Kolonien der Mykobakterien ist sehr eng mit der Zus. des Kulturmediums verbunden. Auf Kulturböden, welche reich an leicht assimilierbaren Stoffen sind, wachsen sie zu gewöhnlichen Bakterienkolonien, auf armen Kulturböden zu schimmelpilzähnlichen Kolonien aus. Das Wachstum der Mykobakterien auf Leitungswasseragar, auf dem sie sich nur zu feinen Fäden entwickeln, gibt uns ein wertvolles Merkmal, um sie von anderen Bakterienarten zu unterscheiden. Die Salze der Schwermetalle, wie ZnCl_2 , CuSO_4 u. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ sind schon in Mengen von 0,001% schädlich; auch Mn-Salze sind giftig, wenn sie in Mengen von 0,01% zugegen sind. Die Mykobakterien können auf verschiedenen Nährböden mehr oder weniger Pigment bilden. Peptone, Mg-Salze, Nitrate und chem. Lichtstrahlen fördern die Pigmentbildung. Die Mikroben sind säurefest, nicht säurealkoholfest. Sie oxydieren im Mittel 15 mg Petroleum und ca. 8 mg Paraffin in 24 Sdn. pro 2 qdm Kulturflüssigkeitsoberfläche, wenn die Kultur bei 28° vor sich geht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 595—609. 30/5. Delft. Inst. f. Mikrobiol. d. Techn. Hochsch.)

PROSKAUER.

J. A. Makrinow, *Über die Wirkung der Neutralisation von Nährmedien mit Kreide auf die Aktivität von Milchsäurebakterien.* Die Verss. wurden vorzugsweise mit *Bacterium lactis acidii* Leichmann ausgeführt, u. zwar auf Milch u. Milchserum sowie Milchserum + Kreide. Die von *Bact. lact. acidii* Leichm. erzeugte Milchsäure dient als Hauptfaktor, welcher die Aktivität der Milchsäurebildner beeinträchtigt. Die Aktivität des Mikroben u. seine Fortpflanzungsfähigkeit stehen im umgekehrten Verhältnis zur Acidität des Nährboden. Je höher die letztere (in Abwesenheit von Kreide), u. je andauernder die Wrkg. des sauren Nährmediums auf die Mikroben, desto geringer ist auch seine Aktivität u. desto schwächer vermehrt er sich. Kreide ist ein sehr geeignetes Neutralisationsmittel, weil in Ggw. eines Kreideüberschusses die Aktivität des Mikroben lange Zeit über intakt bleibt. Zur andauernden Erhaltung der anfänglichen Aktivität ist die Züchtung bei Zimmertemp. (18—22°) für das *Bact. lactis acidii* zuträglicher, als Brutschrankwärme. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 609—32. 30/5. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Philip Rupp, *Die durch Pasteurisieren in Kuhmilch hervorgebrachten chemischen Veränderungen.* Milch erleidet beim Pasteurisieren bei 62,8° keine erheblichen chemischen Veränderungen. Die l. Kalk- und Magnesiumphosphate werden nicht unl. Bei 68,3° sind die Mengen von Phosphorsäure, Kalk u. Magnesia im Serum von roher Milch die gleichen wie im Serum von pasteurisierter Milch. Albumin koaguliert bei 62,8° nicht, hingegen werden 5,75% bei 65,6° unl. Mit steigender Temp. wächst die Menge des koagulierten Albumins. Die zur Koagulation des Caseins erforderliche Zeit ist in pasteurisierter Milch bei Temp. bis zu 65° geringer als in roher Milch, bei 70° tritt eine kleine Verzögerung ein, bei 75° hat sich die Zeit fast verdoppelt. Die durch Titration bestimmte Acidität ist in pasteurisierter Milch geringer. (U. S. Department of Agriculture, Bulletin 166. 15 Seiten. 22/4. Bureau of Animal Industry. Washington, Sep.) JUNG.

O. Mézger, H. Jesser und K. Hepp, *Welche Veränderungen erleidet die Milch von Kühen, welche an Maul- und Klauenseuche erkrankt sind?* Nach Zusammenstellung der vorhandenen Literatur werden die Ergebnisse der Unterss. an 26 erkrankten Kühen besprochen. Die Unters. der verschiedenen Proben Milch erstreckte sich auf die Best. der D.¹⁵, des Fettgehaltes, der Trockensubstanz, der D. und Refraktion des Serums, der Rk. der Milch, der N-Substanz, des Milchzuckers, der Asche und deren Alkalität, des Säuregrades, des Gehaltes an Chlor und P₂O₅; ferner wurde das MilCHFett näher untersucht, sowie die Leukoocytenprobe nach TROMMSDORFF, die einfache und doppelte Alkoholprobe, die Prüfung auf Katalase und die SCHARDINGERSche Formaldehyd-Methylenblau-(F. M.)-Rk. ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. Bemerkenswert ist, daß bei einigen der untersuchten Kühe, nicht bei allen, ein auffallendes Sinken des für den *Nachweis einer Wässerung* wichtigen Werte zu beobachten war, daß aber dieses Sinken nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt, ebenso die Besserung. Deshalb wird auch in solchen Fällen die Stallprobe stets ihre Beweiskraft behalten. Ein besonderer Rückgang im prozentischen Fettgehalte der Milch als Folge der Erkrankung nach Ablauf der Erkrankung war nicht zu erkennen, obgleich ein solcher nach dem Verlaufe der Schwankungen im Fettgehalte während der Krankheit wohl erwartet werden könnte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 25. 513—51. 1/5. [3/3.] Stuttgart. Chem. Lab. der Stadt [Direktor: BUJARD].) RÜHLE.

Rudolf Ditmar, *Entnicotinisierung von Tabak*. Besprechung der Giftigkeit des Nicotins und der gebräuchlichen Verff. seiner Entfernung aus Tabak. (Die Naturwissenschaften 1. 433—36. 2/5. Graz.)
FÖRSTER.

Viktor Grafe, *Die Gewinnung und Entfernung von Naturstoffen durch „Aufschließen“*. Ausführliche Besprechung der verschiedenen Methoden zur Gewinnung von fertigen oder vorgebildeten Prodd. der belebten Natur, insbesondere ihrer Verwertung zur Darst. von Nahrungs- u. Genußmitteln. (Die Naturwissenschaften 1. 116—22. 31/1. Wien.)
FÖRSTER.

C. Griebel und C. Jacobsen, *Über Bilsenkrautsamen enthaltenden russischen Mohn*. Von 36 Proben russischen Mohns waren 34 Proben praktisch frei von Bilsenkrautsamen, 2 Proben enthielten davon verhältnismäßig erhebliche Mengen, nämlich 0,32 u. 0,26%. Gegenüber den Beobachtungen v. DEGENS (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 19. 705; C. 1910. II. 589) ist hieraus eine Besserung der Verhältnisse erkennbar. Bei Mohnspeisen kann man gegebenenfalls schon mit Hilfe einer Lupe in kurzer Zeit Aufschluß darüber erhalten, ob eine Verunreinigung mit den fraglichen giftigen Samen vorliegt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 552—54. 1/5. [4/3.] Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanst. für die im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.)
RÜHLE.

A. Behre, *Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1912*. Als Fälschungsmittel für Hackfleisch wurden Salpeter, Konservesalz, Carvin (Benzoesäure), Paprika (zum Auffärben) und W. beobachtet. Der Zusatz von W. zum Zwecke der Gewichtsvermehrung war zugestanden worden. Die Monatsmittel sämtlicher Vollmilchproben (3793) des Jahres 1912 nach Abzug der beanstandeten Proben schwankten innerhalb folgender Werte für:

D.	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
1,0306—1,0314	3,08—3,35%	8,55—8,70%

Die Jahresdurchschnitte für Vollmilch nach Abzug der beanstandeten Proben in den Jahren 1906—1912 werden in einer Tabelle mitgeteilt. Bei 4 Proben Gänsefett schwankte die Jodzahl zwischen 71,2 und 77,4, die Refraktion zwischen 51,9 und 52,8, F. zwischen 32,5 u. 34,5°. Aus dem Handel entnommene Eiernudeln waren wiederholt unter Verwendung von 2—3 Eiern auf 1 Pfund Mehl hergestellt. Der Gehalt an Alkoholextrakt ging bei Paprikapulvern bis auf 18,39% herunter. Zur Färbung von Weinessig benutzte Pflanzenfarbstoffe besaßen die sonst nur bei Teerfarbstoffen beobachtete Eigenschaft, sich doppelt auffärben zu lassen (italienisches Verf.). Bei schwarzem Johannisbeersirup wurde eine stark positive Rk. auf Kirschsafft festgestellt; bei andern als Himbeersäften wird man dieser Rk. allerdings mit Vorsicht begegnen müssen. (Sep. 35 Seiten.)
RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

H. Fincke, *Welche Anforderungen sind an die Arzneimittel zu stellen, die zugleich Nahrungs- und Genußmittel sind?* Die Ausführungen des Vf. gipfeln in der Forderung, daß eine spätere Ausgabe des Arzneibuches neben den bis jetzt bestehenden Prüfungen auch die Forderungen des zurzeit in Vorbereitung befindlichen „amtlichen Deutschen Lebensmittelbuches“ bei der Untersuchung der Arzneimittel berücksichtigt, die zugleich Nahrungs- und Genußmittel sind. (Apoth.-Ztg. 28.

346—47. 14/5. Cöln a. Rh. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt. Vortrag gehalten im Cölner Fortbildungskursus.) GRIMME.

B. von Issekutz, *Über das Gesetz Bürgis von den Arzneikombinationen*. Wie die Unterss. des Vfs. zeigen, machen die *Opiumalkaloide* eine Ausnahme von dem Gesetz von BÜRGI über die Wrkg. von Arzneikombinationen. Überhaupt ist zwischen den in eine u. dieselbe pharmakologische Untergruppe gehörigen Medikamenten potentiierter Synergismus möglich. Hingegen addiert sich bisweilen nur die Wrkg. der in verschiedene Untergruppen gehörenden Gifte. Ein allgemeines Gesetz über den Synergismus läßt sich kaum aufstellen. Über Bemerkungen über die Arbeit von ZORN: „Kombination der Lokalanästhetica“ (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 529; C. 1913. I. 1451) vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 456—78. 22/5. Kolozsvár. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Finnemore und J. A. Colverd, *Unverträglichkeit von Antipyrin, Natrium-salicylat und Magnesiumsulfat*. Bei Herst. einer Mixtur aus Antipyrin, Na-Salicylat u. MgSO₄, bemerkten die Vf. nach ca. 5 Stdn. eine reichliche Krystallabscheidung. Die Krystalle wurden mit h. W. sulfatfrei gewaschen, getrocknet und analysiert. Sie bestehen aus 3,5% mg, 40,1% Salicylsäure u. 55% Antipyrin. F. 138° unter Zers. Sie wurden identifiziert als *Magnesiumantipyrinsalicylat*, eine Doppelverb. aus 2 Mol. Antipyrin u. 1 Mol. Mg-Salicylat. Sie entsteht auch beim Mischen von Lsgg. molekularer Mengen von Mg-Salicylat u. Antipyrin. Ll. in h. W., wl. in k. W. Die wss. Lsg. fluoresciert bläulich. Löslichkeit in W. bei 19,5° 3,1%, bei 27° 3,4%. Die Lsg. gibt die für die Komponenten charakteristischen Farbrkk. Die Verb. hat kein Krystallwasser. (Pharmaceutical Journ. 90 [4] 36. 762. 31/5. Apotheke des GUY-Hospitals.) GRIMME.

C. Mannich und G. Leemhuis, *Nervinum sexuale*. Das Präparat ist eine carbonathaltige Lsg. von Kalium-, Natrium- und Ammoniumbromid. Ein analoges Prod. erhält man durch Auflösen von 3,5 g KBr, 5 g NaBr und etwas Ammoniumcarbonat in 100 ccm W. (Apoth.-Ztg. 28. 364. 21/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Robert Cohn, *Über wasserlösliche Lecithinpräparate*. Die sog. wasserlöslichen Lecithinpräparate des Handels führen ihre Bezeichnung mit Unrecht, da sie in der Regel nur Lösungen von Glycerinphosphorsäure und Cholin darstellen. (Pharmaz. Ztg. 58. 406—7. 21/5. Berlin W. 15. Chem. Labor. des Vf.) GRIMME.

Hans Wolff, *Über „Pro lacta“*. Vf. fand bei der Analyse dieses Nahrungsmittels der Firma C. A. F. KAHLBAUM 5,59% W., 5,80% Asche, 0,72% Fett, 23,10% Eiweiß (davon 95,92% verdaulich), 64,79% Kohlenhydrate. Die Asche enthielt K, Na, Li, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, P₂O₅, SiO₂, F und etwas Cl. Ein Teil der Kohlenhydrate besteht aus verschiedenen Zuckerarten; ein weiterer, größerer Teil der Kohlenhydrate ist in l. Form vorhanden. (Pharmaz. Ztg. 58. 407. 21/5. Berlin NW. 6.) DÜSTERB.

C. Mannich und L. Schwedes, *Scotts Emulsion*. In 100 g dieser Emulsion waren enthalten: 40,4 g bei 100° flüchtige Stoffe, 3,4 g A., 2,115 g Asche, 38,4 g fettes Öl (Lebertran), 0,9002 g P₂O₅. Die Asche enthielt hauptsächlich Ca, Na und P₂O₅. Die der gefundenen P₂O₅-Menge entsprechende Hypophosphitmenge ist etwas geringer, als sie der Deklaration nach sein sollte. (Apoth.-Ztg. 28. 374—75. 24/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

George M. Beringer, *Liquor Ferri jodidi*. Zur Herst. einer gut haltbaren Eisenjodidlsg. läßt Vf. eine Mischung von 250 g rostfreien Eisenstückchen und 1000 cem W. unter Kühlung mit 884 g Jod in nicht zu großen Portionen versetzen. Man läßt 12 Stdn. stehen, erhitzt zum Sieden, bis die Fl. klar und hellgrün wird, filtriert nach dem Abkühlen durch ein Doppelfilter, versetzt das Filtrat mit 100 cem Glycerin und dampft auf dem Sandbade in einer Porzellanschale schnell auf ca. 850 cem ein, kühlt auf 90° ab u. gibt 85 cem 50%ige Hypophosphorsäure hinzu. Nach dem Abkühlen füllt man auf 1000 cem auf. Die Lsg. hält sich in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen sehr lange unverändert. Zur Herst. von *Jodeisensirup* mischt man 1 Teil mit 15 Teilen Zuckersirup. (Amer. Journ. Pharm. 85. 195—98. Mai.) GRIMME.

Robert A. Hatcher und Cary Eggleston, *Beobachtungen über die Aufbewahrung von Digitalis und über ihre Zubereitungen*. Gute Digitalisblätter erleiden beim Aufbewahren keine erheblichen Veränderungen. Pharmazeutische Digitaliszubereitungen sollen mit mindestens 50%ig. A. hergestellt werden. Längeres Erhitzen auf 120° bewirkt keine Gehaltsverminderung in Digitalisblättern, -infusen oder alkoh. Zubereitungen. Das mit Essigsäure hergestellte Fluidextrakt ist therapeutisch wertlos. Fl. *Digalen* ist zehnmal schwächer in seiner Wrkg. wie die alkoh. Digitalispräparate. (Amer. Journ. Pharm. 85. 203—14. Mai. [14/4.*] New York City. Pharmakol. Lab. des Medic. College der CORNELL-Univ.) GRIMME.

John Uri Lloyd, *Digitalis, Fingerhut*. Eine Zusammenstellung der Wachstums- und Sammelbedingungen, historische Mitteilungen über den Gebrauch von Digitalis und seinen Zubereitungen nebst einer von H. Kiliani verfaßten Übersicht der neueren Literatur über die in Digitalis gefundenen chemischen Individuen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 214—28. Mai. LLOYD Lab.) GRIMME.

M. François und E. Boismenu, *Das Calciumglycerophosphat des Handels*. Kurzer Überblick über die Geschichte, Konstitution und technische Darst. des Calciumglycerophosphats. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 448—57. 1/5. 492—97. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Otto Richter, *Über Vinum Pepsini*. Vf. bespricht ausführlich die verschiedenen Vorschläge zur Klärung von Pepsinwein. Vor allem ist darauf zu achten, daß das Klärungsmittel nicht mit den Bestandteilen des Weines reagiert, z. B. mit der HCl. Am besten hat sich gekochte und wieder erkaltete Milch als Klärungsmittel bewährt. Ihr Zusatz soll nicht mehr wie 2% betragen. (Apoth.-Ztg. 28. 354—55. 17/5. Heidingsfeld.) GRIMME.

Agrikulturrechemie.

V. Vermorel und E. Dantony, *Über die benetzenden pilztötenden Brühen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1300; C. 1912. II. 142.) Für die basischen Burgunderbrühen eignet sich Gelatine als Mittel, um diese Brühen benetzend zu machen, nicht, weil die in denselben enthaltene Soda die Gelatine unl. macht. In diesem Falle verwendet man mit gleichem Vorteil pro hl 20—50 g Casein, welches zuvor in Kalkmilch gel. worden ist. Es können also sämtliche Kupferbrühen leicht und billig benetzend gemacht werden, indem man den sauer reagierenden Gelatine, den alkal. reagierenden Casein zusetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1475 bis 1476. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

Samuel L. Jodidi, *Die Chemie des Bodenstickstoffs*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 175. 245; C. 1913. I. 1716.) Der Vf. bespricht die chemischen Rkk., die zur B. der im Boden gefundenen *Stickstoffverb.* führen können. (Journ. Franklin Inst. 175. 483—94. Mai. Chem. Research Lab. Soils Section Iowa Agricultural Experiment Station.) JUNG.

P. Rohland, *Die Wirkung der Hydroxylionen auf Tone und tonige Böden bei der Mergelung*. Hydroxylionen wirken ausflockend auf eine Tonemulsion (vgl. Biochem. Ztschr. 49. 447; C. 1913. I. 1722). Infolgedessen findet beim Mergeln unter der Einw. der Hydroxylionen des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine Ausflockung der Kolloidstoffe des Bodens statt, die mit einer Volumvergrößerung verbunden ist und eine Auflockerung des Bodens zur Folge hat. (Landw. Jahrb. 44. 437—40. 3/5. Stuttgart. Techn. Hochschule.) KEMPE.

Iw. Schulow, *Versuche mit sterilen Kulturen höherer Pflanzen*. 1. *Assimilation des Phosphors organischer Verbindungen*. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß bei Fragen über die Nährstoffassimilation durch die Wurzeln u. ähnlichen Fragen nur solche Verss. eine definitive Entscheidung geben, bei denen die Mitwirkung von Mikroorganismen vollkommen ausgeschlossen ist. In Wasserkulturverss. mit Mais und Erbsen, bei denen die Pflanzen mit Ausnahme der oberirdischen Organe steril gehalten wurden, wurde die Phosphorsäure des *Lecithins* von den Versuchspflanzen nicht assimiliert. Die Phosphorsäure des *Phytins* war den Pflanzen viel zugänglicher. Sie wurde besonders von den Erbsen verwertet. — 2. *Zur Frage nach den organischen Wurzelauausscheidungen*. Mittels steriler Kulturen von Mais und Erbsen konnte Vf. die Angaben von MAZÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 452; C. 1911. I. 1145), daß von den Wurzeln reduzierender Zucker u. Apfelsäure ausgeschieden wird, bestätigen. Außerdem wird auch noch nicht reduzierender Zucker von den Wurzeln ausgeschieden. NH_4NO_3 als N-Quelle bewirkt eine stärkere Ausscheidung von Apfelsäure und Zucker, als wenn $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ die N-Quelle ist.

3. *Erklärung des lösenden Einflusses von Ammoniumnitrat auf in Wasser unlösliche Phosphate*. Sterile Wasserkulturen mit Erbsen u. Mais zeigten, daß junge Pflanzen aus NH_4NO_3 den Ammoniak-N in höherem Grade konsumieren; in mittleren Entwicklungsstadien konsumieren die Pflanzen sowohl den Ammoniak- wie den Nitrat-N ziemlich gleichmäßig, noch später den Nitrat-N in größerem Maße. Dementsprechend wird NH_4NO_3 , das bei den ersten Entwicklungsstadien eine physiologisch saure N-Quelle war, nach und nach physiologisch neutral und noch später physiologisch alkal. Die festgestellte ursprüngliche physiologische Acidität des NH_4NO_3 , sowie die bei NH_4NO_3 beobachtete stärkere Ausscheidung von organischer S. und Zucker durch die Wurzeln dürften den günstigen Einfluß dieses Salzes auf die Ausnutzung von swl. Phosphaten seitens der Pflanzen wenigstens zum Teil erklären. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 97—121. 24/4. [6/3.]) KEMPE.

Eduard Schneider, *Schimmelpilze im Leinkuchen*. Vf. bespricht kurz die Merkmale, an denen von Kopfschimmel befallene Leinkuchen, ganz oder gemahlen, zu erkennen sind, u. warnt vor deren Verfütterung. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 313. 15/5. Frankfurt a. O.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

H. Noll, *Die Differenzierung der Magnesiaihärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Verhärtung der Flußwässer durch die Endlaugen der Chlor-*

kaliumfabriken. Der Vf. hat mehrere Methoden zur Differenzierung der Magnesiahärten nachgeprüft und verglichen. Die Methoden können auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen, sie geben sämtlich nur annähernde Werte. Die Ergebnisse der vom Vf. vorgeschlagenen Methode (Chem.-Ztg. 36. 997; C. 1912. II. 1237) kennzeichnen am besten das natürliche, durch Gleichgewichtszustände u. Massenwirkung bedingte Verhältnis der im W. vorhandenen Salze. Diese Methode eignet sich für laufende Unterss., wenn man sie dahin vereinfacht, daß man in der Restfl. nur die Alkalität u. die Magnesia bestimmt. Die so gefundenen Magnesiawerte können als Vergleichswerte benutzt werden. Durch Kombination der PRECHT'schen Methode (Ztschr. f. anal. Ch. 18. 439) und der Methode des Vfs. ermöglicht es sich, eine annähernde Differenzierung der Nichtcarbonathärte der Magnesia vorzunehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 320—27. 30/5. [3/5.] Staatl. hygien. Inst. Hamburg.) JUNG.

E. Rupp, *Notiz zu der Dimethylaminoazobenzol-Indicatorlösung des Arzneibuches.* Die Empfindlichkeit der Indicatorlsg. läßt sich sehr steigern, wenn man statt einer 0,5%ig. Lsg., wie das Arzneibuch vorschreibt, eine 0,1%ig. Lsg. nimmt. (Apoth.-Ztg. 28. 391. 31/5. Königsberg.) GRIMME.

F. Ducelliez, *Über die Titration der Bleichchloride.* Das von HANRIOT im Jahre 1890 vorgeschlagene Verf., *Chlorkalk* in der Weise zu titrieren, daß man das sich unter der Einw. von Kobaltperoxyd entwickelnde O-Volumen bestimmt, liefert brauchbare Resultate, wenn man wie folgt verfährt. Man übergießt in einem Reagensrohr 2 g Chlorkalk mit 50 ccm ausgekochtem W., verbindet dieses Rohr durch einen Gummischlauch mit dem Hahn einer unten offenen, graduierten Röhre, die sich in einem mit W. gefüllten Zylinder befindet, liest den Stand des W. in der graduierten Röhre ab, läßt 0,05 g CoCl_2 in das Reagensrohr fallen, hängt dieses in ein sd. Wasserbad u. bestimmt das sich in einer $\frac{1}{2}$ Stde. entwickelnde O-Volumen, was sich aus der Differenz der beiden Ablesungen $n'-n$ ergibt. Wenn die Temp. des W. ca. 15° beträgt, und ein annähernd normaler Barometerdruck vorliegt, dann berechnet sich der Titer des Chlorkalks aus $(n'-n)$ $0,93 + 1,2$. — Das gleiche Verf. läßt sich auch bei den *Alkalihypochloriten* anwenden. Man nimmt 5 ccm Hypochloritlsg., 40 ccm ausgekochtes W. und 0,05 g CoCl_2 . Das 1 ccm Hypochloritlsg. entsprechende Chlorvolumen erhält man aus $(n'-n)$ $0,372 + 0,48$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 494—97. 20/5. [31/3.]) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Beitrag zur Kenntnis der Farbenreaktionen der Chlorate.* (Vgl. J. PIERAERTS, Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 104; C. 1913. I. 1063.) Die Empfindlichkeit der von PIERAERTS nachgeprüften LAFITTESchen Rk. wird noch wesentlich gesteigert, wenn man die HCl durch H_2SO_4 und das Anilin durch Benzidin ersetzt. — In ein Reagensrohr bringt man 1 ccm der Chloratlsg. und 2 Tropfen einer 10%ig. Anilinsulfatlsg. und unterschichtet diese Fl. unter Neigen der Röhre vorsichtig mit 3—4 ccm konz. H_2SO_4 . An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten entsteht sofort ein blauer Ring, sobald $\frac{5}{100}$ mg Chlorat zugegen sind. Die Färbung ist stundenlang beständig. Ersetzt man das Anilinsulfat durch Benzidinsulfat, so erhält man eine orangegelbe Färbung, die noch den Nachweis von $\frac{5}{1000}$ mg Chlorat ermöglicht. — Die obige Rk. mit Anilinsulfat gibt mit Chloraten einen blauen, mit Nitraten und Jodaten einen weniger deutlichen rotbraunen Ring; die Rk. mit Benzidin ist bei Chloraten, Nitraten und Jodaten die gleiche. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 498—99. 20/5. [14/4.] Lima [Peru]. Lab. d. Landwirtschaftsschule.) DÜSTERBEHN.

J. R. Cain und F. H. Tucker, *Die Phosphorbestimmung in Vanadium enthaltendem Stahl*. Zur Reduktion des Vanadiums im Stahl bei der Best. des Phosphors als Phosphormolybdat empfehlen die Vf. *Ferrosulfat*. Die Temp. bei der Fällung soll 15–20° betragen, die oft angewendete teilweise Neutralisation mit Ammoniak muß vor der Reduktion der Vanadinsäure stattfinden, und man muß die Einw. der entstehenden Stickoxyde auf das reduzierte Vanadium vermeiden. (Journ. Franklin Inst. 175. 531. Mai. U.S. Bureau of Standards.) JUNG.

E. Büttner, *Notiz zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Ammoniaksuperphosphaten*. Bei der Analyse von Ammoniaksuperphosphaten wurde die Beobachtung gemacht, daß die gefundene Phosphorsäuremenge beim Arbeiten während der kalten Jahreszeit in einem ungeheizten Raum um 0,3–0,6% hinter der zu erwartenden Menge zurückblieb. Beim Ausschütteln mit Wasser von etwa 35° hingegen wurde bei der Analyse etwa 0,5% P_2O_5 mehr gefunden als im ersten Falle. (Chem.-Ztg. 37. 662. 3/6.) JUNG.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes von Erde*. Vf. bespricht das Verf. von GRÉGOIRE (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 1; C. 1913. I. 741) als umständlich und fehlerhaft und empfiehlt das klassische Verf. der Verbrennung und Wägung der absorbierten CO_2 . Die 0,2–0,3 g organischer Substanz entsprechende, zu einer Best. verwendete Probe ist, zur Vermeidung von Verlusten an CO_2 infolge B. von Carbonaten, mit 0,1 g K-Dichromat und 1 g Pb-Chromat zu mischen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 618–21. April. Lima [Peru].) RÜHLE.

Edgar Beyne, *Über das Vorkommen von Strontiumverbindungen in Blenden*. Manche Blenden enthalten außer Zink, Blei, Calcium, Magnesium und Barium wechselnde, aber bisweilen ziemlich beträchtliche Mengen von Strontiumverb., wahrscheinlich in der Form des Strontianits, $SrCO_3$. Der Gehalt der analysierten, Sr-haltigen Blenden betrug zwischen 0,05% und 4,80% SrO. Bei der üblichen Best. des BaO durch Schmelzen mit $NaKCO_3$ und Überführung des $BaCO_3$ in $BaSO_4$ wird SrO als BaO mitbestimmt. Da aber 1 Teil BaO 0,209% S entspricht, während 1 Teil SrO 0,309% entsprechen würde, so ist die Best. des nutzbaren u. des schädlichen Schwefels durch einen Sr-Gehalt der Blende beeinflusst. — Es wird nun ausführlich ein Untersuchungsgang angegeben, nach welchem sowohl BaO als auch SrO bestimmt werden. Der nach Digestion mit ammoniakal. Ammoniumtartrat verbleibende Rückstand wird durch Schmelzen mit $NaKCO_3$ in die Carbonate übergeführt, diese in essigsäure Lsg. gebracht, die verd. sehr schwach saure Lsg. bei 50–60° mit überschüssigem Ammoniumchromat gefällt, der Sr neben Ba enthaltende Nd. in einem Minimum von verd. h. HNO_3 gel., mit NH_3 neutralisiert u. überschüssiges Ammoniumacetat zugesetzt; Ba ist im Nd., Sr im Filtrat. Oder man löst $BaCrO_4$ in verd., h. HCl , neutralisiert nahezu mit Na_2CO_3 und fällt mit H_2SO_4 ; das Sr-baltige Filtrat wird genau mit NH_3 neutralisiert, dann 10 Stdn. mit $(NH_4)_2CO_3$ bei 50° behandelt, der Nd. wird in HCl gelöst, dann wird in konz. Lsg. bei 50° mit verd. H_2SO_4 und dem gleichen Vol. Alkohol gefällt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 159–64. Mai. [7/4.] Lab. Soc. anon. Métallurg. Prayon-Trooz.) BLOCH.

Max Gröger, *Jodometrische Bestimmung freien und gebundenen Chromoxyds*. Die von STORER (Ztschr. f. anal. Ch. 9. 71) und PEARSON (Ztschr. f. anal. Ch. 9. 108) empfohlenen Verff. zur Aufschließung von Chromoxyd und Chromiten und Bestimmung der Chromsäure wurden einer Nachprüfung unterzogen. Die gravimetrische Best. der Chromsäure als Bariumchromat hat den Nachteil, daß der Nd.

hartnäckig Bariumchlorid zurückhält und die Ammoniumacetatlsg. eine merkliche Menge Bariumchromat auflöst. Der Vf. hat daher die gravimetrische Best. durch eine *jodometrische Best. der Chromsäure* ersetzt. Die zu untersuchende Probe wird in einem 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) enthaltenden Kolben mit 1 g Kaliumchlorat auf dem Wasserbade aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird die Aufschlußlg. in einem Meßkolben auf 250 ccm verd. 50 ccm davon werden zur jodometrischen Best. verwendet. Man fügt 50 ccm H_2SO_4 und 10 ccm Jodkaliumlg. hinzu, verdünnt mit 100 ccm W. u. titriert mit Thiosulfat. Die gleichzeitige Ggw. von Mangan macht die Methode unbrauchbar. Enthält die Aufschlußlg. Kupfer oder Eisen, so müssen die Cupri-, bezw. Ferrisalze aus der Aufschlußlg. durch Kochen mit Kalilauge ausgefällt werden. Ist Bleioxyd neben Chromoxyd zugegen, so läßt sich die jodometrische Best. nicht ausführen. Untersucht wurde ferner, ob die Verbb. des Chromoxyds mit anderen Metalloxyden, die Chromite, sich bei der Aufschließung ebenso verhalten wie die mechanischen Gemenge. Die Aufschließung geht etwas langsamer vor sich, kann aber durch erhöhten Kaliumchloratzusatz beschleunigt werden. Bei dem natürlich vorkommenden Ferrochromit, dem Chromeisenstein, versagt STORERS Aufschließerf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 233—42. 22/5. [29/3.] Chem. Lab. der K.K. Staatsgewerbeschule. Wien.)

JUNG.

W. Cornelius, *Eine neue Trennung von Chrom und Mangan*. Die üblich hergestellte Chromatmanganatschmelze wird in viel W. gel. Die Lsg., enthaltend KMnO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wird mit wss. NaNO_2 -Lsg. auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, $\text{MnO} \cdot (\text{OH})_2$, erwärmt. Hierbei geht das Dichromat je nach der Menge ganz oder teilweise in neutrales Chromat über, bleibt also stets in Lsg. Nd. auf einem Filter sammeln und mit h. W. auswaschen, vor dem Gebläse glühen und als Manganoxyduloxyd wiegen. Das im Filtrat vorhandene Chromat wird mit $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$ in CrCl_3 übergeführt, als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit NH_3 gefällt und als Cr_2O_3 zur Wägung gebracht. Für die Brauchbarkeit der Methode werden zahlreiche Beleganalysen mitgeteilt. (Pharmaz. Ztg. 58. 427. 28/5. Erlangen.)

GRIMME.

W. Dederichs, *Trennung von Chrom und Mangan*. Im Anschluß an die Arbeit von CORNELIUS (s. vorsteh. Ref.) beschreibt Vf. nachstehende Methode, die genanntes Verf. an Einfachheit und Schnelligkeit übertrifft. Die Manganatschmelze wird durch Abrauchen mit H_2SO_4 in die entsprechenden Sulfate übergeführt, die dann durch Schmelzen mit NaOH und wenig Natriumsuperoxyd in Na-Manganat und Na-Chromat übergeführt werden. Aufnehmen der Schmelze in h. W., Zusetzen von etwas Superoxyd bis zur gelben Färbung der Lsg. und Abfiltrieren des Mangandioxydhydrats. Im Filtrat bestimmt man das Cr am besten nach dem Ansäuern mit HCl titrimetrisch nach Zusatz von KJ u. Stärke mit Thiosulfat oder nach dem Neutralisieren mit HNO_3 durch Fällen mit $\text{Hg}_3(\text{NO}_3)_2$ und Wägen nach dem Glühen als Chromoxyd. (Pharmaz. Ztg. 58. 446. 4/6.) GRIMME.

Julius Meyerfeld, *Zur quantitativen Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen beider Alkohole*. Das Verf. beruht darauf, daß Methylalkohol bei der Oxydation mit 2-n. CrO_3 und H_2SO_4 in CO_2 , Äthylalkohol aber in Essigsäure übergeführt wird. (Chem.-Ztg. 37. 649—51. 29/5. Lab. des Ver. f. chem. Industrie. Frankfurt a. M.)

JUNG.

W. Fahrion, *Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Proteinsubstanzen*. Der Vf. weist W. SCHARWIN (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 254; C. 1913. I. 2182) gegenüber darauf hin, daß er schon früher (Ztschr. f. angew. Ch. 22.

2138; C. 1909. II. 2214) die *Chinonfärbung* der Wolle als durch primäre Amidogruppen der Wolle bedingt gedeutet und mit der B. des Dianilidochinons verglichen habe. Die Rk. zwischen *Anilin* und *Chinon* formuliert der Vf. jetzt so, daß ein *Diphenylchinondioxim* entsteht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 328. 30/5. [5/5].)

JUNG.

Johann Karas, *Saccharinbestimmung in Nahrungsmitteln*. Es wird folgendes Verf. empfohlen: Die zu untersuchende Fl. oder der wss. Extrakt des Nahrungsmittels wird zum Entfernen des A. abgedampft und die Lsg. bis zum deutlich süßen Geschmack konzentriert. Nach dem Abkühlen fügt man eine wss. Tanninlg. (auf 100 cem Fl. etwa 10–15 cem einer Lsg. von 100 g Tannin in 1 l W.) hinzu und nach dem Umschütteln 5–8 cem Bleiessig und filtriert. Das Filtrat säuert man mit Phosphorsäure an, filtriert von Pb-Phosphat ab und schüttelt mit einem Gemische gleicher Raumteile Ä. und PAe. das *Saccharin* aus. Enthält eine Probe so viel Fett, daß es mit dem Saccharin in den Ä. übergehen sollte, so kann man die Lsg. vor der Klärung bei alkal. Rk. mit Ä. behandeln. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 559–60. 1/5. [3/3].)

RÜHLE.

J. Pieraerts, *Bestimmung der Stärke in Handelsprodukten*. Vf. bespricht zusammenfassend kritisch, an Hand eigener Verss. die Best. der Stärke in Stärkemehlhaltigen Stoffen durch Überführung der Stärke in l. Stärke und Polarisieren der erhaltenen Lsg. Zu den Verss. diente Kartoffelstärke mit 98,86% Stärke in der Trockensubstanz, und es wurde stets derart verfahren, daß 5 g davon in einem Meßkolben von 200 oder 250 cem Inhalt mit 100 cem des Reagenses gut gemischt, dann im Autoklaven erhitzt (steigend bis zu 2 Stdn. und 3 Atmosphären) u. nach dem Abkühlen mit Tonerde geklärt wurden. Nach dem Auffüllen zur Marke und Filtrieren wurde polarisiert. An Reagenzien wurden verwendet: 1. 2,5%ig. Lsgg. von Citronen-, Essig-, Bernstein-, Mono- und Trichloressigsäure. 2. Kaltgesättigte Lsg. von Pikrinsäure. 3. 5%ig. Lsg. von Citronen- und Trichloressigsäure. 4. Salicylsäure, fest, in Mengen von 25 Hundertteilen der Lsg. 5. Citronensaures Asaprol (7,5 g Asaprol löst man in 600–700 cem 25%ig. Citronensäure, reinigt mit wenig Blutkohle, füllt mit 25%ig. Citronensäure zu 1 l auf und filtriert). Die Proben Stärkemehls wurden vor Anstellung eines Vers. im Vakuum bei allmählich bis auf 120° steigender Temp. getrocknet. Verf., die sich zum Löslichmachen der Stärke kaustischer Alkalien, Mineralsäuren oder erhöhten Druckes bedienen, wurden wegen der damit verbundenen Unzuträglichkeiten und Fehlerquellen nicht nachgeprüft.

Die Ergebnisse der Verss. sind: Durch die Jodprobe läßt sich erkennen, daß bei jeder der untersuchten SS. die Hydrolyse in einer ihr eigentümlichen Weise vor sich geht. Die Wrkg. der Trichloressigsäure ist im besonderen sehr verschieden von der der anderen SS., insofern sich dabei von Anfang an beträchtliche Mengen l. Dextrosane bilden, während die anderen SS. Amylodextrin und weiterhin zum Teil Erythroextrin geben. Die Wrkg. der Essigsäure, Salicylsäure und Pikrinsäure ist nicht befriedigend, dagegen kann man mit 2,5%ig. Lsgg. von Citronensäure, Monochloressigsäure oder Bernsteinsäure, ferner mit citronensaurem Asaprol und 5%ig. Citronensäure sehr genaue Stärkebestst. ausführen. Bei an Stärkemehl armen Stoffen empfiehlt sich, 2,5%ig. Citronen-, Bernstein- oder Monochloressigsäure zu verwenden und 1 Stde. im Autoklaven bei geöffnetem Ventile zu erhitzen. Das spezifische Drehungsvermögen ist zu +192° zu setzen. Die mit Trichloressigsäure erhaltenen Ergebnisse waren stets viel zu niedrig. Das Asaprol erreicht nicht die hydrolytische Kraft der Citronensäure, es scheint vielmehr die weitere Hydrolyse des Amylodextrins mit erhöhtem Drehungsvermögens (+195°) zu verzögern. 2,5 und 5%ig. Citronensäure, 5%ig. Trichloressigsäure und citronensaures Asaprol verursachen bei 2-stdg. Einw. bei 3 Atmosphären den Abbau bis zur

Dextrose, ohne dabei erhebliche Mengen von Huminstoffen zu erzeugen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 628—59. April. Chem. Lab. des Museums des belgischen Kongo.) RÜHLE.

H. Bierry und Z. Gruzewska, *Bestimmung des Glykogens in den Muskeln*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1559; C. 1913. I. 658.) Das l. c. beschriebene Verf. liefert auch bei der Best. des Glykogens im Muskelfleisch Resultate, die mindestens ebenso zuverlässig sind, wie die nach der PFLÜGERSchen Methode sich ergebenden. Auch hier sind die Ergebnisse der neuen Methode im Vergleich zu denjenigen der PFLÜGERSchen um so höher, je glykogenärmer das Muskelgewebe ist. Um festzustellen, daß außer dem Glykogen keinerlei reduzierende Stoffe mitbestimmt werden, haben Vf. einen Hund so lange fasten lassen, bis er glykogenfrei sein mußte, und sodann Leber und Muskelgewebe der Glykogenbest. unterworfen, wobei ein negatives Resultat erzielt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1491—93. [13/5.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Woy, *Zur Prüfung von Zuckerschnitzeln auf einen Zusatz von Zuckerschnitzeln*. Die Prüfung auf chemischem Wege läßt keine Entscheidung zu, ob ein solcher Zusatz erfolgt ist oder nicht, wohl aber gelingt dies durch die Geruchsprüfung. Zu dem Zwecke werden 25 g der zu prüfenden Zuckerschnitzel mit 200 ccm w. W. digeriert, die Lsg. wird sanft abgepreßt, mit Lauge eben deutlich alkal. gemacht, auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm eingedampft und mit Phosphorsäure angesäuert; reine Zuckerschnitzel geben hierbei einen reinen, brotigen Rübengeruch; bereits bei einem Zusatz von 5% Melasse (auf Zuckerschnitzel bezogen) trat der eigenartige, unangenehme Geruch angesäuert Melasse deutlich und unverkennbar auf, der für den Vf. noch bei einem Zusatze von 2% sicher wahrnehmbar war. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 168—69. 15/5. [30/4.] Breslau.) RÜHLE.

Gerbers Co., *Zur Bestimmung des Säuregrades von Käse*. Es wird darauf verwiesen, daß es von Wichtigkeit ist, das Fortschreiten der Käsereifung durch Best. des jeweiligen Säuregrades der Käsemasse zu verfolgen, und empfohlen, diese Best. Hand in Hand mit der Best. des Fett- und Wassergehalts vorzunehmen. Die zu der Best. des Säuregrades durch Laien benötigten App. vereinfachen die Best. und ermöglichen eine schnelle Orientierung darüber; sie werden an Hand einer Abbildung kurz beschrieben und sind zu beziehen von Dr. N. GERBERS CO., m. b. H., Leipzig, Karolinenstr. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt. 42. 306—7. 15/5. Lab. d. Firma Dr. N. GERBERS CO., m. b. H., Leipzig.) RÜHLE.

Herbert S. Shrewsbury, *Der Wert der Guajacreaktion auf Blutflecke*. Gegenüber der abfälligen Beurteilung dieser Rk. durch SUTHERLAND (Monographie über Blutflecke, Verlag von BAILLIÈRE, TINDALL and COX, 1907) hält sie Vf. für eine brauchbare Vorprüfung, wenn sie genau nach Vorschrift ausgeführt wird. Zur Herst. der Guajacslg. wäscht man etwa 1 g des Harzes dreimal mit A. u. schüttelt den Rückstand mit 100 ccm A., bis eine strohgelbe Lsg. entstanden ist. Diese Lsg. muß in jedem Falle frisch bereitet werden. Zur Anstellung der Rk. breitet man Proben des verdächtigen Stoffes auf einem aschefreien Filter, das in einer flachen Porzellanschale liegt, aus, befeuchtet sie mit 2 oder 3 Tropfen dest. W. u. prüft das Filtrierpapier auf B. roter Flecken. Darauf fügt man 1 oder 2 Tropfen der Guajacslg. zu und, wenn nicht innerhalb weniger Sekunden eine Färbung auftritt, 1 oder 2 Tropfen 20 raum-%ig. H_2O_2 . Ist nur Blut zugegen, so tritt auf Zusatz der Guajacslg. keine Färbung auf, da Blut nie damit reagiert, während dies bei Oxydasen und manchen oxydierenden Stoffen der Fall ist. Erst nach Zusatz des H_2O_2 ,

gibt Blut eine charakteristische blaue Färbung, die aber, was bei der Rk. das Wesentliche ist, unmittelbar eintreten muß; später auftretende Färbungen beweisen nichts. Cu-Salze und manche Pflanzenextrakte geben diese Rk., indes wird bei einer Prüfung auf Blut im allgemeinen wohl nicht mit ihrer Ggw. zu rechnen sein. Auch Weizen- und Maismehl lösen infolge ihres Enzymgehaltes die Rk. aus, Quellwasser, wenn es FeCl_3 enthält. Einige weitere kritische Bemerkungen betreffen die erwähnten Ausführungen SUTHERLANDS (l. c.) über diese Rk. (The Analyst 38. 186—90. Mai. 1913. [4/12.* 1912]) RÜHLE.

Ivar Bang und K. O. Larsson, *Über die Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile*. Die früher (Biochem. Ztschr. 49. 19; C. 1913. I. 1545) geschilderte Methode der Mikroanalyse eignet sich sehr gut zur Best. sowohl des Gesamt-N wie des Extraktiv-N geringer Blutmengen. Für die Best. des Gesamt-N werden 130—150 mg (mindestens 100 mg) Blut in ein Papierstückchen aufgesogen, auf der Torsionswaage gewogen u. nach KJELDAHL verbrannt. Ein für die Best. der kleinen NH_3 -Mengen geeigneter Destillationsapp. ist im Original abgebildet. Für die Best. des Extraktiv-N wird das mit Blut beschickte und gewogene Papierstückchen wie bei der früher geschilderten Zuckerbest. zunächst mit einigen ccm kochender essigsaurer KCl-Lsg. extrahiert und, nach Abgießen der Salzlsg., nach KJELDAHL verbrannt. Die Extraktion soll 1 Stde. dauern. Die zahlreichen Probeanalysen geben untereinander, sowie mit den Makroanalysen ausgezeichnet übereinstimmende Resultate. Der Gehalt des Blutes an Total- u. Extraktiv-N ist schon unter physiologischen Verhältnissen sehr variabel. (Biochem. Ztschr. 51. 193—99. 24/5. [26/4.] Lund. Medizinchem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Cecil Revis und E. Richards Bolton, *Eine einfache Probe zur Unterscheidung zwischen Kakaobutter und „grüner Butter“ („green butter“)*. Zurzeit kommen als „grüne Butter“ bezeichnete Erzeugnisse (eine Art vegetabilischer Talg von schwankender Zus.) vor, die als Ersatzmittel für Kakaobutter teils für sich, teils im Gemisch mit letzterer bei Herst. von Schokolade verwendet werden. Zur *Erkennung von Kakaobutter* neben solchen Erzeugnissen hat HALPHEN (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 345; C. 1908. II. 1748) eine Probe angegeben, die Vf. aber nicht zufriedengestellt hat. Sie empfehlen deshalb folgende Abänderung: 1 g des klar filtrierten Fettes wird in 2 ccm eines Gemisches gleicher Teile CCl_4 u. PAe. (Kp. unter 40°) gel.; 2 ccm dieser Lsg. werden in einem Reagensglase gekühlt und Tropfen bei Tropfen mit einer Lsg. von Br in CCl_4 (gleiche Teile beider) unter beständigem Schütteln versetzt, bis die Färbung durch Br eben bestehen bleibt. Das Reagensglas wird dann verschlossen u. bei Seite gestellt. Ist die Lsg. nach 15 Min. klar, so ist keine Kakaobutter oder weniger als 10% davon vorhanden; zeigt sich eine Trübung, so wird Ggw. von Kakaobutter — mit einer Ausnahme (s. u.) — angezeigt. Diese Prüfung kann annähernd quantitativ gestaltet werden, wenn man zum Vergleiche Gemische von Kakaobutter mit einem festen Fette geringer Jodzahl (wie Cocosnußöl oder Cocosnußstearin, wenn keine „grüne Butter“ zur Hand ist) herstellt und der Probe unterzieht. Ist dieser Vergleich geschehen, so setzt man weiterhin 2 ccm PAe. zu, mischt und läßt über Nacht stehen; dann hat sich die Kakaobuttertrübung als ein sehr feiner, kanariengelber Nd. abgeschieden, der von dem schwach flockigen Nd., den „grüne Butter“ dabei gewöhnlich gibt, leicht zu unterscheiden ist. Es wird hervorgehoben, daß Kakaobutter in dem angegebenen CCl_4 -PAe.-Gemische vollkommen l. ist, während Lsgg. „grüner Butter“ darin fast unmittelbar trübe werden und beim Stehen einen beträchtlichen Nd. abscheiden. — Nur das Fett der Guttanuß gibt bei der Behandlung mit Br eine Trübung wie Kakaobutter. Im durchfallenden Lichte erscheint indes die durch letztere bewirkte

Trübung nicht im geringsten flockig; die geringste Flockenbildung hierbei zeigt Ggw. ersteren Fettes an. Bei Zusatz von 2 ccm Petroleum (Kp. zwischen 90 und 100°) verschwindet jede durch Kakaobutter verursachte Trübung, während die des Fettes der Guttanuß bestehen bleibt. Hiernach sind noch 5% des letzteren Fettes im Gemische mit 95% Kakaobutter oder „grüner Butter“ zu erkennen; 10% geben einen schweren, flockigen Nd., der nicht zu verkennen ist. (The Analyst 38. 201 bis 203. Mai. [2/4.*]) RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Die Unmöglichkeit der analytischen Trennung von Weinstein und freier Weinsäure im Weine*. Da der Wein eine Lsg. darstellt, in der ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen freien und gebundenen SS. besteht, so muß auch der geringste analytische Eingriff, der zum Zwecke der Best. eines Bestandteiles der Lsg. vorgenommen wird, dieses Gleichgewicht verschieben. Es ist somit chemisch-analytisch unmöglich, im Weine Weinstein und Weinsäure voneinander zu trennen; vielmehr lassen sich die Bindungsverhältnisse im Weine nur auf physikochemischem Wege berechnen, wenn entweder alle Basen und alle SS. des Weines quantitativ bestimmt worden sind (VON DER HEIDE u. BARAGIOLA, Landw. Jahrb. 39. 1021; C. 1911. I. 592), oder wenn die Gesamtmenge der fraglichen S. und die H-Ionenkonz. (Säuregrad) des Weines bekannt sind. (DUFOIT u. DUBOUX, L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, Lausanne, 1912. S. 98.) Aus diesen Gründen ist im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ von 1912 die getrennte Best. von Weinstein und freier Weinsäure fallen gelassen, und nur die Best. der Gesamtweinsäure aufgenommen worden, und es gibt ferner die Berechnung des Bindungszustandes der Weinsäure aus der gesamten, der wasserlöslichen und der wasserunl. Alkalität der Asche nach der reichsdeutschen Vorschrift durchaus fehlerhafte Werte. (Vgl. auch BARAGIOLA u. GODET, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 53; C. 1912. II. 139.) (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 289—91. 17/5.)

RÜHLE.

H. D. Dakin, N. W. Janney und A. J. Wakeman, *Studien über die Bedingungen für die Bildung und Ausscheidung von Ameisensäure. Die Bestimmung von Ameisensäure im Harn*. Zwecks Best. von Ameisensäure im Harn versetzt man $\frac{1}{4}$ l Harn mit 50 g NH_4 -Sulfat, filtriert, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure an, extrahiert mit Ä., behandelt die äth. Lsg. mit Sodalsg., säuert die alkal. Lsg. mit Phosphorsäure an, destilliert mit Dampf, macht das Destillat mit NaOH alkal., konz. auf ca. 50 ccm, säuert mit verd. Essigsäure an, versetzt mit überschüssigem HgCl_2 , erhitzt durch Einbringen in ein Bad mit sd. W., filtriert das gebildete HgCl in einen Goochtiigel, trocknet und wägt. 1 g HgCl entspricht 0,0977 g Ameisensäure. — In normalem menschlichem 24-Stdn.-Harn wurden im Durchschnitt 0,06 g Ameisensäure aufgefunden. — Fasten hatte bei Hunden eine Abnahme der im Harn zur Ausscheidung gelangenden Ameisensäuremenge zur Folge. Die Zufuhr von Kohlenhydraten (Kartoffeln) steigerte die Ameisensäureausscheidung; reichliche Fleischzufuhr hatte eine ähnliche, aber weniger ausgesprochene Wrkg. (Journ. of Biol. Chem. 14. 341—53. Mai. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

Ch. Monnet, *Die Sulfitcellulose in den Gerbstoffextrakten*. Es hat sich gezeigt, daß das Verf. von PROCTER u. HIRST (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 293; C. 1909. I. 1612) zum Nachweise von Sulfitcellulose in Gerbextrakten entweder nicht in allen Fällen anwendbar oder verschiedener Deutung fähig ist. Seine Ergebnisse müssen deshalb stets mittels anderer Rkk. nachkontrolliert werden. (Collegium 1913. 224—25. 3/5. [29/3.*]) RÜHLE.

C. Bakker, *Der quantitative Nachweis von Benzin in Terpentinöl*. Man vermischt 10—25 ccm des zu untersuchenden Terpentinöls unter Kühlung mit dem

dreifachen Volumen starker H_2SO_4 , läßt 24 Stdn. stehen, bestimmt das Volumen des durch die S. nicht angegriffenen Anteils, läßt denselben unter Kühlung in das dreifache Volumen rauchender HNO_3 eintropfen, hebt die unangegriffene Schicht ab, wäscht sie mit W. aus, bis die saure Rk. verschwunden ist, destilliert mit Wasserdampf u. liest das Volumen des übergelassenen Benzins direkt ab. (Chemisch Weekblad 10. 420—25. 17/5. Leiden.) HENLE.

C. Grimaldi und L. Prussia, *Die „Thermozahl“ des Terpentins*. Aus der Best. der freiwerdenden Wärmemenge bei der Rk. zwischen *Terpentinölen* u. konz. H_2SO_4 in Isoamylalkohol erhält man eine brauchbare *Thermozahl*, die für diese Öle charakteristisch ist. Die Thermozahl ist der Unterschied zwischen der höchsten beobachteten Temp. u. der Anfangstemp. bei dieser Rk. Für verschiedene Terpentinsöle schwankt sie zwischen etwas weiten Grenzen. Diese Differenz läßt sich wahrscheinlich auf den wechselnden Pinengehalt der Öle zurückführen. Trotzdem lassen sich mittels dieser Thermozahl Verfälschungsmittel wie Kienöle u. Petroleumderivate nachweisen. (Chem.-Ztg. 37. 657. 31/5. Verona.) JUNG.

C. T. Kingzett und R. C. Woodcock, *Die bakteriologische Prüfung von Desinfektionsmitteln: Eine praktische Kritik*. In ihrer früheren Arbeit (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 157; C. 1910. II. 1395) haben Vff. bereits ausgeführt, daß die Prüfung nach RIDEAL-WALKER zwar brauchbar ist zu einer vergleichenden Feststellung der keimtötenden Kraft von Kohlentee-Desinfektionsmitteln unter den besonderen Bedingungen, unter denen diese Prüfung ausgeführt wird, daß sie aber vollkommen wertlos ist zur Best. der desinfizierenden Wrkg. dieser u. anderer in Gebrauch befindlicher Verbb. und Zubereitungen.

Diese Kritik bezieht sich gleicherweise auf die verschiedenen Abänderungen der RIDEAL-WALKERschen Probe, wie sie vom Lancet u. a. befürwortet werden. Vff. haben seitdem mit einer großen Anzahl chemischer Stoffe, die alle teils oxydierende, teils antiseptische, desinfizierende, korrodierende oder giftige Eigenschaften besitzen, die RIDEAL-WALKERsche Probe angestellt u. dabei ihre früheren Erfahrungen damit vollauf bestätigen können. Die erhaltenen Ergebnisse werden tabellarisch geordnet gegeben und kurz besprochen. (The Analyst 38. 190—200. Mai. [5/3.*]) RÜHLE.

H. Kast, *Die Brisanzbestimmung und die Messung der Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen*. Hauptgegenstand der Arbeit ist die Bedeutung der Detonationswelle für die Bewertung der Sprengstoffe und die genaue Ermittlung ihrer Geschwindigkeit. — Von den drei für die Bewertung der Sprengstoffenergie ausschlaggebenden Faktoren — Menge und Konz. der Energie und Geschwindigkeit ihrer Entw. — bildet die Geschwindigkeit der Energieumsetzung auch das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Sprengstoffgruppen. Die Arbeitsleistung eines Sprengstoffs (Brisanz) ist der Energiemenge (E) und -konz. direkt, der Zeit der Energieentw. (t) indirekt proportional; da ferner die Energiekonz. in unmittelbarer Beziehung zur kubischen Dichte des Sprengstoffs (d) steht, so gilt für die Brisanz $B = \frac{E}{t} \cdot d$, oder, wenn V die Detonationsgeschwindigkeit u. l die

Länge der Sprengstoffstrecke vom Ort der Zündung ab ist, $B = E \cdot \frac{V}{l} \cdot d$. Die Gleichung gilt nur näherungsweise, da Nebenrkk. stattfinden, die Zers. den Sprengstoff in Form einer Wellenbewegung durchschreitet und die Kraft nicht nach allen Seiten gleichmäßig, sondern in ihrer Hauptkomponente in der Richtung der fortschreitenden Detonationswelle wirkt. — Die praktische Best. der Brisanz er-

folgt durch die sogen. Stauchprobe. — Die Detonationsgeschwindigkeit wurde im wesentlichen an einheitlichen aromatischen Nitroverb. (Tetranitromethylanilin, Pikrinsäure, Trinitrochlorbenzol, Hexanitrodiphenylamin, Trinitrobenzol, Trinitrokresol, Trinitrotoluol, Dinitrobenzol), ferner an Dynamiten, Sicherheitsprengstoffen (Monachit, Aldorfit etc.) u. Macarit (Bleinitrat + Trinitrotoluol) etc. bestimmt, wobei die exaktesten Messungen mit dem SIEMENSschen Funkenchronographen erzielt werden konnten. — Bis zu einer gewissen Grenze nimmt die Detonationsgeschwindigkeit mit dem Durchmesser, der Festigkeit des Einschusses u. der Dichte zu. Bei den einheitlichen Nitrosprengstoffen tritt bei 10 mm übersteigenden Durchmessern keine wesentliche Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit mehr ein; die Annahme, daß eine Detonationswelle von konstanter Geschwindigkeit sich nur in engen Röhren ausbilden können, trifft demnach nicht zu. Bei Ammonsalpetersprengstoffen von niedriger Dichte wurde eine Zunahme der Detonationsgeschwindigkeit bis zu 40—50 mm Durchmesser festgestellt. Die Beobachtung von DAUTRICHE, daß die Detonationsgeschwindigkeit mit der Dichte nicht unbeschränkt zunimmt, sondern bei einer bestimmten Dichte ein Maximum erreicht, um dann wieder rasch abzunehmen, konnte bei den einheitlichen Nitrokörpern in keinem Falle nachgewiesen werden; die Werte für die Detonationsgeschwindigkeit nähern sich mit steigender D. asymptotisch einem gewissen Grenzwert. Dagegen zeigt Monachit bei der Dichte 1,2 ein Maximum der Detonationsgeschwindigkeit. — Gegenüber dem Einfluß der Dichte auf die Detonationsgeschwindigkeit tritt der der chemischen Zus. bei den einheitlichen Nitroverb. vollständig zurück. Detonationsgeschwindigkeiten von Pikrinsäure: z. B. 4670 m (D. 0,81) 7110 (D. 1,60) 7285 (gegossen, D. 1,68—1,70); Trinitrotoluol: 4440 (D. 0,81) 6760 (D. 1,61, gepreßt); 6690 (gegossen, D. 1,57—1,60). Über den Einfluß anderer Faktoren, wie Zündung, Initialdruck etc. vergl. das Original. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 65—68. 15/2. 88—93. 1/3. 133—36. 1/4. 155—57. 15/4. 172—76. 1/5. Berlin. Militärversuchsamst.) HÖHN.

Urbain J. Thuau, *Bemerkungen zur Analyse des Chromleders*. Vf. bespricht kurz die Analyse des Chromleders, insbesondere die Extraktion mit PAe. (Best. des Fettes nach Art u. Menge) u. mit A. (Best. der Seifen), die Best. des freien Schwefels und der Schwefelsäure und der Mineralstoffe, insbesondere des Cr u. Al. (Collegium 1913. 206—9. 3/5. [20/3.*]) RÜHLE.

Technische Chemie.

R. Duchemin, *Der Stand der Frage nach der Verwendung des denaturierten Alkohols zur Erzeugung von bewegender Kraft*. Die Frage der Verwendbarkeit des denaturierten Äthylalkohols beim Betriebe von Explosionsmotoren (Automobilen) im Wettbewerbe mit den bisher dazu verwendeten Stoffen wird eingehend zusammenfassend von technischen und ökonomischen Gesichtspunkten aus besprochen. Es ergibt sich, daß von technischer Seite aus nichts gegen diese Verwendung des A. spricht, daß diese vielmehr allein vom Preise des A. abhängt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 30. 600—18. April. [3. u. 4/4.*]) RÜHLE.

Louis Meunier, *Die Abwässer der Gerbereien und Weißgerbereien und ihre Reinigung*. II. (Vgl. Collegium 1912. 268; C. 1912. II. 2158.) In Fortsetzung der früheren Betrachtungen (l. c.) wird empfohlen, daß nach Vornahme der gegenseitigen Ausfällung vom Nd. abgelassene W., wo angängig, mit reinem W. zu verdünnen, nicht allein, um den Prozentsatz an gel. Stoffen herabzusetzen, sondern

auch, um beim Übergange des Abwassers in den Vorfluter durch die vermehrte Bewegung eine stärkere Lüftung und somit eine stärkere Autoxydation herbeizuführen, und dadurch die B. von der Einw. der Luft entzogenen Ndd., die eine ernste Gefahr bilden, zu vermeiden. Außerdem empfiehlt sich, diese verschiedenen, vereinigten Abwässer vor ihrer Verdünnung möglichst zu neutralisieren, da sie dabei, seien sie alkal. oder sauer, von neuem Ndd. bilden.

Eine neue, noch nicht näher geprüfte Möglichkeit der Reinigung bietet sich dort, wo verschiedene Industrien vorhanden sind, in der Vereinigung dieser verschiedenartigen Abwässer dar.

Als zweite Type betrachtet Vf. ein Abwasser, das in einer zu gleicher Zeit vegetabilisch u. mit Chrom gegerbtes Leder erzeugenden Gerberei entsteht. Das Ergebnis ist, daß zu Zeiten hohen Wasserstandes im Vorfluter jede Reinigung unnötig ist, daß sich bei normalem Wasserstande im Vorfluter dagegen eine tägliche Vereinigung der verschiedenen Abwässer der einzelnen Abteilungen der Gerberei, besonders wenn Chromsalze zugegen sind, u. eine Neutralisierung der stets alkal. Abwässer empfiehlt zur Herbeiführung der gegenseitigen Ausfällung. Die Verdünnung mit reinem W. findet besser nicht in den Mischbottichen statt, sondern es ist das aus diesen abgelassene W. zu verdünnen und dann dem Vorfluter zuzuführen. (Collegium 1913. 214—18. 3/5. [29/3.*]) RÜHLE.

F. König, *Sterilisiertes destilliertes Wasser und die Dauer seiner Haltbarkeit im bakteriologischen Sinne*. Frisch destilliertes W. wird unverzüglich in einen Berkefeldfiltertopf gebracht, dessen Zylinder vollständig sterilisiert ist. Das filtrierte W. wird in sterile Flaschen gebracht, diese mit Watte fest verschlossen u. 1 Stde. im Dampf sterilisiert. Das so erhaltene W. hält sich 14 Tage keimfrei. (Apoth.-Ztg. 28. 383. 28/5. Aschendorf a. Ems.) GRIMME.

Otto Richter, *Eisen und seine Chemie im Hinblick auf die Gewinnung von Wasserstoff im Großbetriebe*. Eingehende Beschreibung des Chemismus des BERGIUSschen Verf. zur Herst. von H aus W. + Fe. Betreffe Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. 28. 405—6. Heidingsfeld.) GRIMME.

Kurd Endell, *Natürliches Quarzglas*. In der Natur kommt Quarzglas in den sog. Blitzröhren vor. Im Elbsandsteingebirge fand der Vf. Sandstein, dessen Oberfläche durch den Blitz unter B. eines teils weißen, teils schwärzlichen Glases geschmolzen war. (Sprechsaal 46. 319—20. 22/5. Berlin.) JUNG.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften von Traß und Traßmörtel*. (Vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 413; C. 1913. I. 1732.) Durch die Veröffentlichung der Ergebnisse der im Materialprüfungsamt in den letzten Jahren untersuchten Trasse und Traßmörtel soll zuverlässiges und grundlegendes Material beschafft werden, um daraus zu ersehen, wie sich die einzelnen Traßsorten nach ihren Eigenschaften (Glühverlust, Raumbgewicht, Mehlfeinheit, Festigkeit usw.) verhalten, u. innerhalb welcher Grenzen die diese ausdrückenden Werte für Traß schwanken. Damit wird gleichzeitig der Beurteilung von Traß mittels der dafür geschaffenen Normen (vgl. GARY, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 155; C. 1910. I. 1645) gedient. Die Frage nach der Art der Stoffe, die beim Trocknen und Erhitzen des Trasses entweichen (Glühverlust), konnte dahin entschieden werden, daß diese aus W. bestehen; es ist wahrscheinlich, daß das im Traß vorhandene W. wenigstens zum Teil chemisch gebunden ist. Die weitere Frage, ob ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Erhärtungsfähigkeit der Trasse und dem sog. Hydratwasser besteht, d. h. ob dieses W. vorhanden sein

muß, um die Erhärtung von Traßmörteln zu gewährleisten, konnte durch Verss. dahin beantwortet werden, daß die Erhärtungsfähigkeit durch das Glühen, d. h. durch das Austreiben des „Hydratwassers“ nicht beeinträchtigt wird. Hiervon bleibt die Tatsache unberührt, daß nur Trasse mit hohem Hydratwassergehalt (7% u. mehr) auch Mörtel mit hoher Festigkeit ergeben, daß also der Gehalt des ungeglühten Materials an „Hydratwasser“ wegweisend ist für die Güte der Masse. (Mitt. K. Materialprüfsg.-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 1—56. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].)

RÜHLE.

O. Ohmann, *Chemische Versuche mit Metallwolle*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2973; C. 1912. II. 1993.) Neu beschrieben werden Zinn- u. Silberwolle; außerdem wird eine Zusammenstellung von qualitativen Verss. über das Verhalten dieser Wollen beim Verbrennen, gegen SS., zum Teil auch gegen Schwefeldampf und Lauge gegeben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 155—59. Mai. Berlin.)

FRANZ.

F. M. Williams, *Die Herstellung der Sulfitcellulose*. Vf. bespricht zusammenfassend die Rohmaterialien, deren Aufbereitung u. Verarbeitung, das Kochen der Pülpe u. weitere Verarbeitung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 457—59. 15/5. [28/2.*].)

RÜHLE.

Otto Bürger, *Kann Ozon zu Desinfektionszwecken in der Brauerei verwendet werden?* Die Arbeiten MOUFANGS über die Löslichkeit des Ozons in W. u. dessen Verwendbarkeit als Desinfektionsmittel im Brauereibetriebe (vgl. Wechschr. f. Brauerei 28. 434—36; Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 77—80. 93—97; C. 1911. II. 1674; 1912. I. 1740) wurden einer Nachprüfung durch Stichproben unterzogen. Die Löslichkeit beträgt bei gewöhnlicher Temp. bis zu 42 mg pro Liter W. Die Löslichkeit, sowie die Wirksamkeit und Haltbarkeit dieser Lsgg. wird durch Ggw. freier S. und durch Abwesenheit reduzierender Substanzen erhöht. Die desinfizierende Kraft ist bereits bei einem Gehalt von 15 mg Ozon im Liter eine sehr große. Die in vorgereinigten Versandfässern verbleibenden Injektionen lassen sich in 30 Sek. durch Ozonwasser zerstören. Die Lsgg. besitzen die für die Sterilisation von Filtermasse erforderliche Tiefenwrkg. Die Befunde MOUFANGS werden durch diese Folgerungen dahin bestätigt, daß Ozonwasser als Desinfektionsmittel in der Brauerei wohl verwendet werden kann. (Wechschr. f. Brauerei 30. 285—87. 17/5. Kirn a. N.)

SCHÖNFELD.

Clemens Grimme, *Über gehärtete Trane*. Vf. schildert die Verwendbarkeit gehärteter Öle vom Gesichtspunkte der Technik und der Nahrungsmittelchemie. Von 2 Proben gehärteter Trane wurden die Konstanten bestimmt u. ihr Verhalten bei den für Trane und Filtrate charakteristischen Farbrrk. geprüft zwecks Feststellung, ob auf Grund letzterer ein Nachweis von gehärtetem Tran möglich ist. Es ergab sich, daß die Proben wohl sehr charakteristische Farbrrk. gaben, daß diese aber mit denen der Literatur für die einzelnen Tranarten nicht übereinstimmten. Vf. wird an Material einwandfreier Herkunft die Farbrrk. weiter studieren. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 129—34. Juni. Hamburg. Lab. für Warenkunde des Inst. für angew. Botanik.)

GRIMME.

J. T. Donald, *Neue Stiefelwachsen und Lacke*. Vf. gibt die Zus. und Herst. einiger solcher Mittel an. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 459—60. 15/5. [28/3.*].)

RÜHLE.

A. Granger, *Photographie*. Bericht über die Fortschritte 1912. (Moniteur scient. [5] 3. 1. 361—78. Juni.)

FÖRSTER.

W. Herzberg, *Normalpapiere 1912*. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 90; C. 1912. II. 294.) Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Unterss. der im Jahre 1912 seitens der Behörden eingeforderten und geliefert erhaltenen Papiere. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 60—68. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen.]) RÜHLE.

John Harger, *Chemie angewandt auf den Kohlebergbau*. Vf. bespricht zusammenfassend kurz die Zus. der Kohlen und anschließend die Zus. und Unters. der Gase, die von Kohlen abgegeben werden. Die Zus., im besonderen des entflammaren Teiles dieser Gase zu kennen, ist von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Betriebssicherheit in den Kohlegruben. Das vom „Home office“ für die Unters. der brennbaren Gase vorgeschriebene Verf. ist nur richtig, wenn diese aus reinem *Methan* bestehen. Dieses Verf. besteht kurz darin, daß die CO_2 dieser Gase zunächst durch Absorption entfernt, der Rückstand in bekannter Weise verbrannt und die Kontraktion und die gebildete CO_2 gemessen werden. Das Volumen des brennbaren Gases wird gleich der Hälfte der Kontraktion u. gleich dem Volumen der gebildeten CO_2 gesetzt. Die Annahme, auf die sich dieses Verf. gründet, ist aber unrichtig. Denn wenn auch die brennbaren Gase aus Kohlen zum größten Teile aus *Methan* bestehen, so ist *Methan* doch nur in einigen Fällen der einzige Bestandteil dieser Gase. In vielen Fällen hat Vf. große Mengen schwerer KW-stoffe darin gefunden. Vf. bespricht weiter verschiedene Verff. zum Messen der Menge der entflammaren Gase und zur Best. ihrer Zus. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 460—62. 15/5. [12/2.*]) RÜHLE.

O. Dafert und **M. Rebek**, *Notiz über „Gnomin“*. Gnomin, ein Präparat, das dazu bestimmt ist, allzu transparente Massen für Kompositionskerzen undurchsichtig zu machen, besteht aus dem β -Naphthylester der Benzoesäure. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 165—66. April. [Jan.] Wien.) KEMPE.

Ed. Donath, *Bemerkungen zur Bezeichnung „Rohöl“* Der Vf. weist darauf hin, wie verschieden die Bezeichnung „Rohöl“ angewendet wird, u. macht Vorschläge für eine einheitliche Bezeichnung der verschiedenen Prodd. Das ursprüngliche Naturprod. soll ausschließlich die Bezeichnung Erdöl erhalten. Rohprodd., die zum Zwecke ihrer Verw. als Heizmaterial aus Erdöl dargestellt u. benzinfrei gemacht sind, entbenziniertes Erdöl oder entbenziniertes Heizöl. Prodd., bei deren Erzeugung sowohl Bzn. als auch das eigentliche Leuchtpetroleum abdestilliert wurden, sollen die Bezeichnung Erdölrückstände erhalten. Prodd., die von ihrem Paraffingehalt befreit werden, könnten den Namen entparaffinierte Rückstandsheizöle oder entparaffinierte Heizöle führen. (Chem.-Ztg. 37. 661. 3/6. Brünn.) JUNG.

Pippig, *Gasversorgung*. Mitteilung über die Fortschritte im Jahre 1912. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 490—96. 24/5. Kiel.) FÖRSTER.

L. L. Lloyd, *Salzflecken auf Häuten*. Durch Verss. konnte festgestellt werden, daß beim Salzen der Häute eine chemische Umsetzung zwischen der Hautsubstanz und dem NaCl stattfindet, derart, daß einerseits eine Verb. zwischen Hautsubstanz und HCl und andererseits zwischen Hautsubstanz und NaOH entsteht; letztere Verb. ist leichter l. in W. als erstere. Der Umfang, den diese Umsetzung annimmt, scheint von dem Wassergehalte der Haut abzuhängen. Zugleich mit dieser Umsetzung geht eine Verfärbung der Haut in einen gelblichbraunen Ton vor sich. Diese Verfärbung findet auch statt, wenn zugleich mit dem NaCl noch HgCl_2 zugefügt wird, also Bakterienwrkg. ausgeschlossen ist. Ähnlich wie NaCl wirken

Na_2SO_4 und NaCl , das Mg - u. Ca -Salze enthält. Tritt zu dieser Einw. des Salzes noch die Einw. von Bakterien hinzu, so findet die Verfärbung viel schneller und weitgehender statt und wird durch Waschen nur in geringem Maße geschwächt. Hieraus folgt, daß die Hauptursache für die beim Salzen eintretenden Schäden in der Bakterienwrkg. zu liegen scheint, die ihrerseits wahrscheinlich durch die Einw. neutraler Salze unterstützt wird (vgl. ABT, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 220; C. 1912. II. 1318, sowie Collegium 1912. 388 und BECKER, Collegium 1912. 408; C. 1912. II. 1081 u. 1082). Gegenüber YOCUM (Journ. Am. Leather Chem. Assoc. 8. 22), der die Fleckenbildung auf die Ggw. von Hämoglobin (aus nicht völlig abgewaschenem Blut herrührend) und Salz zurückführt, hält Vf. seine Ansicht für die zutreffendere. Ist Schwefelnatrium verwendet worden, so entstehen, im Sommer häufiger als im Winter, graue Flecken, wahrscheinlich infolge B. von Schwefel-eisen, wobei das Fe durch Bakterienwrkg. oder durch Einw. des NaCl in Freiheit gesetzt worden ist. Als wohlfeiler Ersatz für NaCl und HgCl_2 , das die Haut zäh macht, scheinen dem Vf. einige organische fäulnishemmende Stoffe oder eine organische Arsenverb. geeignet zu sein (vgl. nachfolg. Ref.). (Collegium 1913. 188 bis 193. 3/5. [14/4.] Bradford. Technical College.) RÜHLE.

G. Abt, *Über die Rolle eines Bakteriums bei der Entstehung der Salzflecken auf Häuten und Fellen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Bezugnehmend auf seine frühere Arbeit (Collegium 1912. 388; C. 1912. II. 1081) berichtet Vf., daß er aus einem Salz-flecken eine Bakterie gezüchtet hat, die näher beschrieben wird und unter anderem die Eigenschaft besitzt, einen dem *Melanin*, das durch Oxydation des Tyrosins durch die Tyrosinase entsteht, ähnlichen Farbstoff zu erzeugen. Der Farbstoff ist unl. in starkem A., selbst in der Wärme, ll. in W. Die Lsg. des Farbstoffs reagiert schwach sauer und wird durch FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und basisches Chromchlorid gefällt. — Die Ansicht WEBERS (Technikum des Ledermarktes 1912. Nr. 27 u. 34), daß die Salzflecken allein durch CaSO_4 hervorgerufen würden, erscheint nicht haltbar, da WEBER nicht die Färbung der Flecken, die wesentlich ist, in zu-reichender Weise zu erklären vermag. (Collegium 1913. 204—6. 3/5. [29/3.*]) RÜHLE.

Friedrich Tanzer, *Säurebestimmung in dem Farbengange lotharner Leder.* Es werden zunächst die wichtigsten, bisher hierfür gebräuchlichen Vf. kurz besprochen; keines führt zu befriedigenden Ergebnissen. Es fehlt an einem passenden Indicator und an einem Stoffe, der den Gerbstoff quantitativ ausfällt ohne dabei den Säuregehalt zu beeinflussen. Vf. verwendet als Indicator den braunen Farbstoff der Fichte, der, sowie die Neutralisation erreicht ist, in Grün umschlägt. Handelt es sich um reine Fichte oder ist neben dieser noch ein Gerbstoff vorhanden, der die Farbe der Fichte nicht verdeckt, so werden etwa 25 ccm der Brühe in einer Porzellanschale mit $\frac{3}{4}$ l womöglich w. W. (40°) verd. und mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bis zum Grünwerden titriert. Liegt ein Gerbstoff vor, der den Farbumschlag der Fichte verdeckt, fällt Vf. vor der Titration den Gerbstoff mit Aleucin in gesättigter Lsg., das nach KOHNSTEIN jeden Gerbstoff ausfällt. Der Säuregehalt der Aleucinlsg. ist zu berücksichtigen. Das Verf. gibt befriedigende Werte. (Collegium 1913. 194 bis 197. 3/5. [9/3.*]) RÜHLE.

René Madru, *Einige Bemerkungen über künstliches Leder.* Vf. bespricht kurz die verschiedenen Arten künstlichen Leders, ihre Herst. und die dazu verwendeten Rohstoffe, die Art ihrer Unterscheidung von natürlichem Leder, die Unterschiede oder Mängel, die sie gegenüber letzterem aufweisen, und gelangt zu dem Schlusse, daß natürliches Leder von künstlichem nicht in seiner Verwendungsmöglichkeit

erreicht oder in seinem Bestande bedroht werden könne. (Collegium 1913. 209 bis 213. 3/5. [29/3.*] Paris. Lab. à la Chation d'Essais du Cuir.) RÜHLE.

U. J. Thuan, *Die Zunahme der Verwendung von emulsierenden Ölen und von Emulsionen in der Gerberei*. Es werden kurz die Verwendungsarten dieser Emulsionen in der Gerberei besprochen, ihre Zus. und Herst. Man kann 4 Arten unterscheiden, nämlich Emulsionen mittels Sulfofettsäuren, im besonderen mittels Natrium-sulforicinat, ferner mittels Seifen u. anderen Ölen, mittels Fettlösungsmitteln und Fettsäuren und zusammengesetzte Emulsionen. (Collegium 1913. 219—24. 3/5. [29/3.*]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 4b. Nr. 260989 vom 15/12. 1912. [13/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 243278.)

Siegmund Saubermann, Berlin, und Carl Zeiß, Jena, *Verfahren zur Erzeugung eigenartiger Lichteffekte*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die zur Fluorescenz zu erregenden Stoffen außer unsichtbaren Strahlen einer Lichtquelle auch noch Fluorescenzlicht von anderen fluorescierenden Stoffen wirken läßt. Die Mischung von hexagonal krystallisiertem Zinksulfid mit Paraffin leuchtet unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen kanariengelb, die Mischung von gelbrot fluorescierendem Rhodamin auf Paraffin je nach dem Mischungsverhältnis kobaltblau, violett bis burgunderrot.

Kl. 4g. Nr. 260894 vom 10/5. 1912. [10/6. 1913].

Thiem & Töwe, Halle a/S., *Gebläsebrenner für arme Gase, besonders für Luftgas*. Die die Zündflämmchen speisende Leitung wird aus dem das unvermischte Gas führenden Teil des Brenners abgezweigt. Die Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus den Zweigleitungen ist geringer als die Zündgeschwindigkeit des Gases, so daß ein stetiges Wiederentzünden des mit großer Geschwindigkeit austretenden Gas-Luftgemisches gewährleistet ist.

Kl. 6b. Nr. 261305 vom 16/10. 1910. [18/6. 1913].

Hansa-Brauerei, G. m. b. H., Königswusterhausen-Berlin, *Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigem Bier*, dadurch gekennzeichnet, daß durch geeignete Bemessung der Hefegabe bei der Hauptgärung für reichliche Milchsäurebildung gesorgt wird und beim Überfüllen des Bieres von den Gärbottichen auf die Lagerfässer Eisenhydroxyd oder eine andere geeignete Eisenverb. im Überschuß zugesetzt wird, welche mit der bei der Haupt- u. Nachgärung entstandenen Milchsäure milchsäures Eisen bildet.

Kl. 8m. Nr. 260897 vom 27/1. 1911. [11/6. 1913].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn, *Verfahren zum Beizen von Faserstoffen, Leder und ähnlichen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit Antimon und Glykolsäure enthaltenden Verb. als Hilfsbeizen behandelt. Das aus sauren Glykolaten, z. B. saurem Natriumglykolat durch Absättigen mit Antimonoxyd u. Eindampfen der erhaltenen Lsg. gewonnene feste Natriumantimonglykolat ist krystallinisch und enthält etwa 30% Antimon.

Kl. 8m. Nr. 260983 vom 18/11. 1911. [7/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226790; frühere Zus.-Patt. 230630 u. 234307; C. 1911. I. 1617.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen u. dgl.* Die nach dem Hauptpatent u. dessen Zusätzen benutzten p-Diamine werden durch ihre N-mono- oder unsymmetrischen Dialkyl-derivate ersetzt. Man erhält so Färbungen, die sich bei gleich guter Echtheit durch bläuer, blumigere Nuancen auszeichnen.

Kl. 8m. Nr. 261142 vom 2/8. 1912. [13/6. 1913].

Ernst Stern, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zum Beschweren von Seide und anderen Textilfasern.* Es wird die Faser mit den Lsgg. der komplexen SS. oder ihrer l. Salze, die Wolframsäure und Molybdänsäure, z. B. mit Phosphorsäure, Kieselsäure oder Borsäure bildet, imprägniert, und durch nachfolgende Behandlung mit Salzlsgg., z. B. mit l. Zinnsalzen oder Zirkonsalzen, werden die komplexen SS. in unl. Form auf der Faser niedergeschlagen, oder die Bäder werden in umgekehrter Folge verwendet.

Kl. 8m. Nr. 261227 vom 7/1. 1912. [14/6. 1913].

Reinhold von Walther, Dresden, *Verfahren zum Aus- oder Anfärben und Imprägnieren von Stoffen aller Art*, gekennzeichnet durch die Mitbenutzung von *Saponin*. Dieses erteilt sowohl sauren und neutralen als auch alkal. Färbeflochten eine große Benetzungsfähigkeit.

Kl. 8m. Nr. 261410 vom 19/4. 1912. [18/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 258384; C. 1913. I. 1478.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von waschechten, ätzbaren Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß die aus diazotierter 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure durch Behandeln mit Alkalien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Oxy-, Dioxy- oder Aminoxy-naphthalinsulfosäuren entstehenden Farbstoffe verwendet werden.

Kl. 8n. Nr. 260848 vom 31/5. 1912. [7/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253293; frühere Zus.-Patt. Nr. 258989 u. 259253; C. 1913. I. 1739.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung echter Nuancen im Zeugdruck.* Es wurde gefunden, daß auch *Indigo* und seine Derivate, und indigoide Farbstoffe im allgemeinen, die Eigenschaft haben, mit Metallsalzen mit oder ohne Zusatz von Reduktionsmitteln aufgedruckt echte gangbare Nuancen zu geben, welche je nach dem angewandten Farbstoff gelb, bezw. rot bis grau sind.

Kl. 10c. Nr. 260800 vom 25/5. 1911. [7/6. 1913].

Friedrich Bergius, Hannover, *Verfahren zur unmittelbaren Gewinnung von Kohle in Pulverform aus Torf.* Der Torf wird in W. unter Druck über 300° so lange erhitzt, bis sich im geschlossenen Gefäß die Trennung des festen Rückstandes von dem fl. und wss. Anteil vollzieht.

Kl. 12g. Nr. 260804 vom 10/8. 1911. [10/6. 1913].

The Nitrogen Company, Ossining, Westchester, V. St. A., *Verfahren zur Abtrennung gasförmiger Bestandteile aus gasförmigen oder flüssigen Gemischen oder Verbindungen.* Es wird zur Bindung des Sauerstoffs ein geschmolzenes Metall verwendet, das durch Kohle leicht reduzierbar ist, z. B. Blei oder Zinn, mit dem Erfolg, daß die gesamte M. des Metalles dem Prozeß nutzbar gemacht wird. Der

Sauerstoff gelangt ständig mit einer rein metallischen Fl., mit welcher er sich zu Oxyd verbindet, zusammen, da das Oxyd ständig entfernt wird, um an anderer Stelle einem Reduktionsprozeß unterworfen und hierauf dem Prozeß wieder zugeführt zu werden. Der gewonnene *Stickstoff* kann zur Herst. von Stickstoffverb., beispielsweise Cyaniden oder Cyanamiden, verwendet werden.

Kl. 12h. Nr. 261102 vom 11/10. 1911. [12/6. 1913].

Carl Fabian Richert von Koch, Stockholm, *Verfahren zur Gewinnung von Reaktionsprodukten mittels elektrischer Entladungen in Gasen*. Es ist eine höhere Ausbeute an Reaktionsprodd. und eine weit höhere Konzentration derselben als bisher zu erzielen, wenn man die Entladung durch eine in einen Kühlraum führende von Gasen durchströmte Öffnung stattfinden läßt, die so eng ist, daß die hindurchgeführten Gase mit großer Geschwindigkeit in den Kühlraum gelangen. Bei Stickstoffoxydation der Luft ist es zweckmäßig, ein sauerstoffreiches Gas in den Kühlraum einzuführen.

Kl. 12i. Nr. 260991 vom 22/11. 1912. [11/6. 1913].

Traugott Galinowsky, Obersursel b. Frankfurt a. M., *Befestigungs- und Aufhängevorrichtung von Bleiwänden*. Es werden besondere Tragflaschen von an die Bleiwand angelöteten Bleilaschen fest umfaßt und die Tragflaschen selbst mittels Hakenschrauben an tragenden Rundeisen oder Röhren verschiebbar u. drehbar festgeklemmt, während die Rundeisen oder Röhren in mit Schlitzfenstern versehenen Balken oder Schienen ihrerseits verschiebbar gelagert sind.

Kl. 12i. Nr. 261027 vom 18/5. 1911. [17/6. 1913].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, und **Fritz Rothe**, Dessau, *Verfahren zur Erzeugung reiner Nitrite aus nitrosen, luft- oder sauerstoffhaltigen Gasen und Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Einw. auf die Alkalien bestimmten Gasmengen in Gasströme geteilt der Absorptionsanlage zuführt, in einem Teil dieser Gasströme die nitrosen Bestandteile durch Zeit und Abkühlung in Stickstoffdioxyd überführt, in dem anderen dagegen die B. von Stickstoffdioxyd verhindert, bezw. vorhandenes Stickstoffdioxyd durch Einhaltung einer geeigneten Temp., bezw. eines kurzen Weges in Stickoxyd überführt, und diese Gasströme im Augenblick der Absorption derart mischt, daß ein molekulares Verhältnis von $\text{NO} : \text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_5)$ an jeder Stelle des Absorptionssystems vorhanden ist.

Kl. 12k. Nr. 260756 vom 8/11. 1911. [6/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259996; C. 1913. I. 1904.)

Fritz Haber, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel bei der Darst. des Wolframs, bezw. der Wolframstickstoffverb. aus Wolframverb. 600° wesentlich übersteigende Temp. anwendet. Die Anwendung einer höheren Temp. hat den Vorteil, daß die Reduktion, die bei Temp. von etwa 600° — falls man nicht unter hohem Druck arbeitet — nur sehr langsam verläuft, wesentlich schneller ausgeführt werden kann. Das Wolfram läßt sich auch hier auf Träger, z. B. Kieselsäure, Asbest usw., niederschlagen oder auftragen oder im Gemisch oder in Legierung mit indifferenten Stoffen oder anderen Katalysatoren verwenden.

Kl. 12k. Nr. 260992 vom 24/12. 1911. [10/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249447; frühere Zus.-Patt. 254437 und 258146; C. 1913. I. 1479.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar-*

stellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren. Es wurde gefunden, daß das Verf. des Pat. 249447 nebst Zusätzen zur Darst. von Ammoniak in den Fällen, in denen der Katalysator aus zwei oder mehreren Metallen, bzw. aus in solche übergehenden Verbb. oder aus deren Stickstoff- oder Wasserstoffverbb. besteht, und der Katalysator entweder Stickstoff oder Wasserstoff oder beide Gase aufzunehmen vermag, in der Weise abgeändert werden kann, daß man Stickstoff und Wasserstoff nicht gleichzeitig, sondern abwechselnd mit dem Katalysator zusammenbringt. Je nach der Natur des Katalysators, der Temp. und der anderen Reaktionsbedingungen erhält man hierbei das Ammoniak nur in der Periode der Wasserstoffeinw., oder nur in der Periode der Stickstoffeinw. oder in beiden. Über Lithium-Mangannitrid wird z. B. bei 450—550° abwechselnd unter einem Anfangsdruck von je 50 Atm. ein Strom von trockenem, reinem Wasserstoff und Stickstoff geleitet. Die den Kontaktoven verlassenden Gase haben dauernd einen hohen Gehalt an Ammoniak.

Kl. 121. Nr. 260993 vom 9/7. 1912. [11/6. 1913].

Hans Foersterling, Fritz Hoyler und Arthur L. Gardner, Perth Amboy, N. J., V. St. A. *Verfahren zur Aufarbeitung von Soda und Alkaliborate enthaltenden Laugen*. Es gelingt, eine nahezu vollständige Trennung von Borax und Soda zu erzielen, wenn man die Lauge so weit eindampft, daß in der Siedehitze sich Krystalle abscheiden. Diese bestehen aus boraxfreier Soda von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Man dampft so weit ein, bis sich genügend Krystalle abgeschieden haben, und trennt sie heiß, z. B. durch Abschleudern von der Mutterlauge, die dann gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Eindampfprozessen unterworfen wird, bis sich in der Mutterlauge nur noch wenig Soda neben viel Borax befindet. Aus dieser Mutterlauge läßt sich dann, z. B. durch Umkrystallisieren, ganz reiner Borax gewinnen. Bei der Aufarbeitung der Ablaugen von der Perboratherstellung kann man das Verfahren dahin abändern, daß man nicht auf möglichst sodafreien Borax hinarbeitet, sondern daß man bei dem Borax so viel Soda beläßt, als zum Aufschließen der für das Verfahren nötigen Bormineralien, z. B. des Colemanits, $\text{CaB}_4\text{O}_{11}$, gebraucht wird.

Kl. 121. Nr. 261099 vom 24/5. 1911. [13/6. 1913].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Gewinnung der Alkalien aus alkalihaltigen Gesteinen in Form der Nitrate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gesteine, und zwar insbesondere jungvulkanische und sich ähnlich verhaltende Gesteine, in Pulverform mit alkal. Lsgg. von Calciumnitrat oder anderer geeigneter Nitrate kocht. Freier Ätzkalk, wie er z. B. im käuflichen basischen Calciumnitrat vorhanden ist, wirkt günstig auf die Rk. ein. Die Rk. verläuft bei Siedehitze sehr langsam, schneller jedoch im Autoklaven unter Druck bei erhöhter Temp.

Kl. 121. Nr. 261103 vom 4/7. 1912. [14/6. 1913].

Aktien-Gesellschaft „Weser“, Bremen, *Natronkessel aus Nickelstahl oder ähnlichem hochwertigen Stahl*. In der Natronlaugenabteilung ist ein leicht zu ersetzender Teil aus Schmiedeeisen so angeordnet, daß die Natronlauge zunächst in enge Berührung mit dem Schmiedeeisen kommt, und hierbei die das Eisen angreifenden Bestandteile der Lauge mit dem Schmiedeeisen Verbb. eingehen, so daß der Nickelstahlkessel möglichst unverändert bleibt.

Kl. 121. Nr. 261210 vom 18/10. 1911. [14/6. 1913].

Emil Thie, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Zersetzen, Lösen und Decken von Kaliumsalzen u. dgl.* Die fortschreitende Bewegung

des Lösegutes in der Trommel wird im Verhältnis seiner Löslichkeit durch unabhängig vom Trommelumlauf erfolgende Änderung der Winkelstellung der transportierenden Organe vermehrt oder vermindert. Auf diese Weise können beispielsweise in den Kalifabriken die verschiedensten Rohsalze, wie Carnallite, Hartsalze, Sylvinit in demselben Apparat mit gleich gutem Erfolge zersetzt oder aufgelöst werden.

Kl. 12i. Nr. 261397 vom 19/3. 1912. [19/6. 1913].

Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien, *Apparat für Chloralkali-elektrolyse mit durch Druckluft bewegter Quecksilberkathode* (insbesondere nach KELLNER), dadurch gekennzeichnet, daß jeder Kathodenraum durch eine oder mehrere über die ganze Breite des Bades reichende Zwischenwände, die einen Quecksilberverschluß bilden, in zwei oder mehrere Abteilungen geteilt ist.

Kl. 12n. Nr. 260849 vom 23/1. 1912. [9/6. 1913].

Christian Kelber und Anton Schwarz, Erlangen, *Verfahren zur Darstellung Silber in kolloider und beständiger Form enthaltender Präparate*, dadurch gekennzeichnet, daß man Silber bei Ggw. von Spaltungs- und Abbauprodukt des Glutins in organisch saurer Lsg. mit Ameisensäure reduziert und die erhaltene Kolloidlg. zur Trockne eindampft. Das Kolloid bildet braunschwarze, glänzende Körner, ll. in k. W. zu einer tiefbraunen Fl. Der Silbergehalt läßt sich je nach der Menge des angewandten Silbersalzes beliebig verändern. Die Lsgg. sind im Gegensatz zu den unter Zuhilfenahme alkal. Spaltungsprodukt. von Eiweiß hergestellten Kolloiden, wie überhaupt zu allen in alkal. Lsg. gebildeten Silbersolen gegen SS. beständig. Die Präparate sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 260885 vom 3/2. 1911. [7/6. 1913].

Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken“, Oss, Holland, *Verfahren zur Erzeugung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus den entsprechenden ungesättigten Verbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserstoffanlagerung unter Zusatz kleiner Mengen von ungelösten Salzen der Platinmetalle unter eventuellem Zusatz von ungelösten Neutralisationsmitteln bei Temp. unter 100° bewirkt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Hydrierung von Ricinusöl u. von Ölsäure unter Anwendung von trockenem, pulverförmigem Palladiumchlorür als Katalysator.

Kl. 12o. Nr. 260934 vom 13/1. 1911. [10/6. 1913].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Isopren*. Beim Erhitzen von Nopinin erhält man ganz erheblich höhere Ausbeuten an Isopren, als z. B. beim Erhitzen von Pinen.

Kl. 12o. Nr. 260984 vom 14/2. 1912. [11/6. 1913].

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsau b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung von neutralen Celluloseacetatlösungen*. Die bei der Acetylierung der Cellulose (Hydrat-, Hydro-, Oxycellulose) entstehenden primären Reaktionslsgg. lassen sich durch eine Anzahl von Fl. klar verdünnen, welche das durch Ausfällen aus der primären Lsg. und darauffolgendes Waschen u. Trocknen gewonnene Fertigprodukt (die Acetylcellulose) nicht oder höchst unvollkommen zu lösen vermögen. So läßt sich die primäre Reaktionslsg. solcher Acetylierungen, aus denen bei normaler Aufarbeitung sogenannte chloroformlösliche Acetylivate der Cellulose erhalten werden, durch Aceton, Essigester, Dichloräthylen usw. beliebig verdünnen, ohne daß eine Ausfällung des Acetats oder nur eine Trübung der klaren Lsg.

eintritt. Neutralisiert man diese Lsg. mit kohlensauen Alkalien, kohlensaurem oder gebranntem Kalk oder Magnesia, so erhält man nach Abnutschen von dem gefällten essigsauen Salz und Ausziehen des letzteren mit dem angewandten Verdünnungsmittel das gesamte im Primärgemisch vorhandenen gewesene Celluloseacetat in neutraler organischer Lsg. Die Lsgg. zeigen die Eigenschaft, auch bei verhältnismäßig großer Verdünnung leicht zu gelatinieren. So bildet die Acetonlsg. des chloroformlöslichen Acetats schon bei wenigen Prozent Gehalt an Acetat bei Zimmertemp. eine steife Gallerte, die jedoch schon bei gelindem Erwärmen flüssig wird.

Kl. 12o. Nr. 261211 vom 10/7. 1909. [17/6. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Taririnsäuredijodid*, dadurch gekennzeichnet, daß man wss. alkal. Lsgg. von Taririnsäure mit geeigneten Mengen Jodjodkaliumlsg. versetzt, das Reaktionsprod. durch Zusatz von Mineralsäure ausfällt und dasselbe direkt oder nach Reinigung über die Alkalisalze umkristallisiert. Das therapeutisch verwendbare Taririnsäuredijodid kristallisiert in feinen, weißen Nadeln, F. 48,5°.

Kl. 12o. Nr. 261228 vom 14/7. 1911. [14/6. 1913].

Robert Meyer, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Mentholesters*. darin bestehend, daß man Menthol in üblicher Weise in den Aminoessigsäureester überführt. Die Darst. geschieht, indem man Glykokoll oder dessen Derivate mit Menthol verestert, oder indem man Ammoniak auf Halogenessigsäurementhylester einwirken läßt. Zur Reinigung eignet sich das Esterchlorhydrat, das fest und geruchlos und sowohl in organischen Lösungsmitteln wie in W. l. ist. — Glykokollmenthylesterchlorhydrat scheidet sich in feinen Nadeln ab. Es ist zu etwa 4% in k. W. l. Aus der Lsg. fällt HgCl₂ eine schwer lösliche Hg-Verb. Alkalien setzen die Base in Freiheit als ölige Tropfen von piperidinähnlichem Geruch. NaOH spaltet beim Erwärmen Menthol ab.

Kl. 12p. Nr. 260898 vom 16/4. 1912. [11/6. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monosulfosäuren des Carbazols und seiner N-alkylierten Derivate*, darin bestehend, daß man Carbazol oder N-Alkylcarbazole in geeigneten Verdünnungs- oder Lösungsmitteln bei niedriger Temp. mit Chlorsulfosäure behandelt. Die Carbazolmonosulfosäure ist in W. ll., Na-Salz farblose, glänzende Blättchen aus W., sl. in W. Ba-Salz, glänzende Schuppen aus W., sl. in W. N-Äthylcarbazolmonosulfosäure, feine Nadeln, ll. in W.; Na-Salz, ll. in W.

Kl. 12p. Nr. 261028 vom 12/11. 1911. [10/6. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Estern arylierter Chinolincarbonensäuren mit Salicylsäure*, ihren Derivaten und Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man arylierte Chinolincarbonensäuren oder ihre Derivate mit Salicylsäure, ihren Derivaten oder Homologen verestert. — 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure wird, in Bzl. suspendiert, mit Thionylchlorid erwärmt, der Überschuß von Bzl. und Thionylchlorid abdestilliert und der trockne Rückstand mit Salicylsäure und Bzl. erhitzt. Der Ester bildet, aus A. umkristallisiert, farblose Blättchen, F. 188°, ll. in organischen Fl., FeCl₃ gibt keine Färbung. Aus der Lsg. in Soda wird er durch SS. unverändert ausgefällt. Bei längerem Erhitzen mit Alkalien wird der Ester in Salicylsäure und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure gespalten. Der gleiche Zerfall tritt im Organismus ein. Der o-Kresotinsäureester der 2,3-Diphenylchinolincarbonensäure kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln, F. 250°. Der Salicylsäureester der 2-p-Anisylchinolin-

4-carbonsäure bildet farblose Nadeln, F. 132°; das durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-*p*-Anisylchinolin-4-carbonsäure erhaltliche Chlorid ist eine feste M., die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Der Salicylsäureglykolester der 2-Phenylchinolincarbonsäure, erhalten aus dem Chlorid und Salicylsäureglykolester, bildet farblose Nadeln, F. 120°. Die neuen Verb. besitzen vor der freien, arylierten Chinolincarbonsäure den Vorzug der Geschmacklosigkeit bei leichter Spaltbarkeit.

Kl. 12p. Nr. 261081 vom 21/12. 1911. [14/6. 1913].

Leon Givaudan, Genf, und Emil Scheitlin, Basel, *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung der Pyrazolonreihe*, darin bestehend, daß man Quecksilberoxyd u. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon in wss. Lsg. oder Suspension so lange in der Wärme einwirken läßt, bis das Quecksilberoxyd nahezu ganz in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen der heißen Lsg. scheidet sich die neue Verb. krystallinisch ab, wl. in organischen Fl., beim Erhitzen zers. sie sich unter Abscheidung von Kohle. Sie besitzt einen Hg-Gehalt von 41%. Beim Behandeln mit Alkalien fällt ein Teil des Hg als Oxydul aus, während ein quecksilberhaltiger Körper mit 24% Hg-Gehalt in Lsg. geht. Die neue Verb. besitzt bei sehr geringer Giftigkeit eine ausgezeichnete spirilloclide Wrkg.

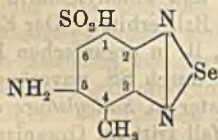
Kl. 12p. Nr. 261082 vom 12/5. 1912. [14/6. 1913].

Zus.-Pat. zu Nr. 261081 (s. vorst. Ref.)

Leon Givaudan, Genf, und Emil Scheitlin, Basel, *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung der Pyrazolonreihe*, darin bestehend, daß man wasserlösliche Salze des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolons mit zweiwertigen Quecksilbersalzen in der Wärme behandelt. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolnatrium und Quecksilberacetat in wss. Lsg. erhält man beim Abkühlen ein grünlichweißes Pulver mit einem Hg-Gehalt von 67–68%. Beim Behandeln mit wss. Alkalien wird der größte Teil des Hg als Oxydul abgespalten, und in der Lsg. bleibt eine Verb. mit 24% Hg, wie nach dem Beispiel des Hauptpatents.

Kl. 12p. Nr. 261412 vom 28/2. 1912. [21/6. 1913].

Felix Heinemann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von alkalilöslichen Derivaten des Piaseleolens*, darin bestehend, daß man auf die sauren Derivate der aromatischen o-Diamine, insbesondere die Oxyderivate, Carboxylderivate und Sulfosäuren, selenige Säure oder deren Salze einwirken läßt. *p*-Oxypiaseleol, C₆H₄ON₂Se, aus 1,2-Diamino-4-oxybenzol und Natriumhydroselenid oder seleniger Säure in wss. Lsg., gelbbraune Nadeln aus h. W., sintert bei ca. 200° u. schm. gegen 209° (Gasentw.). — 2,3-Piaseleol-1-carbonsäure, C₇H₄O₂N₂Se, aus 2,3-Diaminobenzoesäure u. seleniger Säure in wss. Lsg., Krystalle aus h. W. F. nach vorherigem Sintern bei 222–223° (korr.). Die Alkalisalze sind ll. — 3,4-Piaseleol-1-carbonsäure, aus 3,4-Diaminobenzoesäure und seleniger Säure, krystallinisches Pulver; beim Erhitzen färbt sie sich unter Sintern von 260° an und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 290° unter Zers. — 2,3-Piaseleol-4-methyl-5-amino-1-sulfosäure (s. nebenstehende Formel), aus 2,3,5-Triamino-4-methylbenzol-1-sulfosäure, hellgelbe Nadeln, die nach kurzer Zeit in einen schmutziggelben, fein krystallisierten Nd. übergehen; swl. in den meisten Lösungsmitteln; Natriumsalz, Na·C₇H₆O₂·N₃SSe, rotgelbe Nadeln aus W., enthält Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° entweicht. — Die 2,3,5-Triamino-4-methylbenzol-1-sulfosäure erhält man durch Reduktion des in der Patentschrift 241677 (C. 1912. I. 179) beschriebenen



Azofarbstoffs aus diazotierter *4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfosäure* und *2,6-Diamino-1-methylbenzol-4-sulfosäure*, feine Nadeln, swl. in h. W., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten. — *1,2-Naphthopiaselenol-5,7-disulfosäure* aus *1,2-Diaminonaphthalin-5,7-disulfosäure* und saurem Natriumselenit und Fällen mit Bariumchlorid, das Bariumsalz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$, enthält ca. 9% Krystallwasser, das bei 100° und 10 mm Druck völlig entweicht. — Die freie Sulfosäure u. das Natriumsalz sind ll. in W.

Kl. 12 q. Nr. 260899 vom 11/1. 1912. [14/6. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von 1,4-Diaminoanthrachinon und seinen Derivaten oder von Sulfosäuren dieser Verbindungen*, darin bestehend, daß man die *2-Amino-5-acidylaminobenzoyl-o-benzoessäuren* oder ihre Derivate oder die entsprechenden Diaminoverbb. oder deren Lactame mit wasserentziehenden Mitteln, vorzugsweise mit konz. Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfosäure oder Chlorzink, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, erhitzt. *2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoessäure*, erhalten durch Nitrieren der *3-Acetylaminobenzoyl-o-benzoessäure* und nachfolgende Reduktion, liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *1,4-Diaminoanthrachinon*, krystallinisch, F. 268°. Die gleiche Verb. entsteht beim Erhitzen von *2,5-Diaminobenzoyl-o-benzoessäure* (erhalten durch Kochen des Lactams mit Natronlauge, Krystalle aus A., die bei 185° wieder in das Lactam übergehen, l. in W.) mit Monohydrat. Das gleiche Ergebnis erzielt man bei Verwendung des Lactams der *2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoessäure*, erhalten durch Erhitzen der S. mit 30%ig. Schwefelsäure, F. 265°. Das Lactam der *2,5-Diamino-4-methylbenzoyl-o-benzoessäure* liefert das *1,4-Diamino-2-methylanthrachinon*, dunkelviolette, bronzeglänzende Nadeln aus A., F. 252°, die *2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoessäure* das *1,4-Diamino-2-chloranthrachinon*, dunkelviolette Nadeln aus A., F. 234°.

Kl. 12 q. Nr. 261212 vom 18/10. 1911. [13/6. 1913].

Heinrich Buer, Cöln, *Verfahren zur Gewinnung von geschmack- und geruchlosem Lecithin aus pflanzlichen und tierischen lecithinhaltigen Rohstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die fein gepulverten und getrockneten lecithinhaltigen Rohstoffe mit k. 96%ig. A. längere Zeit, zweckmäßig unter ständigem Verrühren, extrahiert, den so erhaltenen alkoh. Auszug mit 33—35 Vol.-% einer k., wss., 1—2%ig. Kochsalzlg. versetzt, alsdann das nach längerem Stehen ausgeschiedene *Lecithin* von den in Lsg. verbleibenden Fetten, Farbstoffen und (bei Anwendung pflanzlicher Rohstoffe) Bitterstoffen durch Filtration befreit und schließlich das *Lecithin* im Vakuum oder anderen geeigneten Trockenapparaten bei einer Temp. unterhalb 30° trocknet.

Kl. 12 q. Nr. 261229 vom 26/3. 1912. [19/6. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von im Kern durch Quecksilber substituierten Aryloxyfettsäuren und deren Salzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryloxyfettsäuren mit Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalzen oder die Quecksilbersalze der genannten SS., in An- oder Abwesenheit von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln, erhitzt und die so erhaltenen mercurierten Säureanhydride gegebenenfalls nach den üblichen Methoden in die Salze der zugehörigen SS., vorzugsweise die Alkalisalze, überführt. *Quecksilberthymoxylessigsäureanhydrid*, erhalten durch Erhitzen einer Suspension von *Thymoxylessigsäure* in W. mit Quecksilberacetat, ist ein sandiges Pulver, l. in organischen Fl., ll. in Alkalien, diäthylbarbitursäurem Natrium oder Glykokollnatrium. Beim Erhitzen mit verd. HCl wird es in Quecksilberchlorid und *Thymoxylessigsäure* gespalten. *α -Guajacolpropionsäures Queck-*

silber (die S. wird erhalten durch Umsetzen von Guajacolnatrium mit α -Brompropionsäure, F. 55°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., W.) liefert beim Erhitzen Quecksilber- α -guajacolpropionsäure, die Verb. zeigt ähnliche Eigenschaften wie die mercurierte Thymoxyllessigsäure. An Stelle der genannten SS. können α -Carvacroxylpropionsäure, *o*-Chlorphenylglykolsäure, Naphtholfettsäuren, Salicyloxyessigsäure oder ihre Derivate mercuriert werden.

Kl. 12 q. Nr. 261270 vom 29/8. 1911. [14/6. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von β -Bromaminoanthrachinonen, in denen je ein Bromatom benachbart zu der (den) Aminogruppe(n) steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Brom- α oder - β -aminoanthrachinone, die auf je eine Aminogruppe in demselben Kern wie diese mindestens 2 Bromatome enthalten, mit den entsprechenden nicht bromierten Aminoanthrachinonen, zweckmäßig unter Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, erhitzt. Hierbei wandert das α -ständige Bromatom aus dem einen Molekül in die β -Stellung des anderen Moleküls. Beim Erhitzen von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon in konz. H_2SO_4 auf 160° erhält man das Sulfat des 3-Brom-2-aminoanthrachinons, das nach dem Zersetzen mit W. das 3-Brom-2-aminoanthrachinon, F. 305°, liefert. Aus 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon erhält man 1-Amino-2-bromanthrachinon. — 1,3,5,7-Tetrabrom-2,6-diaminoanthrachinon (erhalten durch Bromieren von 2,6-Diaminoanthrachinon, gelbbraune Nadeln aus Nitrobenzol, die bei 360° noch nicht schmelzen) gibt mit 2,6-Diaminoanthrachinon das 3,7-Dibrom-2,6-diaminoanthrachinon, es schmilzt noch nicht bei 360°. Aus 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinon und 1,5-Diaminoanthrachinon entsteht 2,6-Dibrom-1,5-diaminoanthrachinon, Krystalle aus organischen Fl., F. 274°.

Kl. 12 q. Nr. 261271 vom 29/8. 1911. [14/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261270; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von β -Bromaminoanthrachinonen, in denen je ein Bromatom benachbart zu der (den) Aminogruppe(n) steht, darin bestehend, daß man β -Aminoanthrachinone, zweckmäßig unter Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, mit 1 Molekül Brom (berechnet für je eine Aminogruppe) zunächst bei gewöhnlicher Temp. oder bei mäßiger Wärme behandelt und das rohe Bromierungsgemisch alsdann auf höhere Temp. erhitzt. Die gebildeten Prodd. enthalten das Brom ausschließlich in β -Stellung. 2-Aminoanthrachinon liefert 3-Brom-2-aminoanthrachinon, 2,7-Diaminoanthrachinon das 3,6-Dibrom-2,7-diaminoanthrachinon, es verhält sich wie das im Hauptpatent beschriebene 3,7-Dibrom-2,6-diaminoanthrachinon u. unterscheidet sich von diesem durch seine größere Löslichkeit in organischen Fl.

Kl. 12 q. Nr. 261542 vom 19/10. 1912. [25/6. 1913].

Anton Dering, Fürth, Bayern, Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, haltbaren Verbindungen des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols, dadurch gekennzeichnet, daß man Säuresalze des Dioxidiaminoarsenobenzols mit Alkalisalzen der Eiweißspaltungsprodukte, wie der Lysalbin- oder Protalbinsäure, der Nucleinsäuren oder des Caseins umsetzt, die so erhaltenen wasserunlöslichen Additionsprodukte in Alkalilauge löst und aus der Lösung der Alkalisalze entweder durch Fällung mit Alkoholäther oder durch Eindampfen im Vakuum in fester Form abscheidet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von nucleinsäurem, protalbinsäurem, lysalbinsäurem und dem Caseinat des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols. Die Verb. sind hellgelbe Niederschläge, nach dem Trocknen amorphe

gelbe Massen. Die Alkalisalze sind in W. II. mit neutraler bis ganz schwach alkalischer Reaktion.

Kl. 12_q. Nr. 261643 vom 23/12. 1911. [26/6. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure*, darin bestehend, daß man die 3-Oxalylaminobenzol-1-arsinsäure mit nitrierenden Mitteln behandelt und alsdann den Oxalsäurerest abspaltet. 3-Oxalylaminobenzol-1-arsinsäure, $C_6H_4 \cdot (AsO_3H_2)NHCO \cdot COOH$ -Nadeln aus W., werden in Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit Salpeterschwefelsäure nitriert u. dann verseift. Die neue 6-Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure kristallisiert in hellgelben Nadeln, u. gibt beim Erhitzen mit Kalilauge 6-Nitro-3-oxylaminobenzol-1-arsinsäure, die beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfit das 6,6'-Diamino-3,3'-dioxarsenobenzol liefert. In der bei der Nitrierung erhaltenen Mutterlauge ist eine sehr geringe Menge der 2-Nitro-3-aminobenzol-1-arsinsäure enthalten.

Kl. 16. Nr. 260994 vom 26/7. 1911. [11/6. 1913].

Joseph Ciselet und Paul Noblet, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Düngemitteln mit einem Gehalt an löslicher Phosphorsäure und Stickstoff oder Alkali*, gekennzeichnet durch die Aufschließung des Rohphosphats mit Salzsäure unter Hinzufügung einer solchen Menge von Ammonium- oder einem anderen Alkalisulfat oder -bisulfat, daß das gesamte Chlorcalcium, welches bei der Aufschließung mit Salzsäure gebildet wird, in Calciumsulfat umgesetzt wird.

Kl. 17_g. Nr. 260758 vom 7/5. 1911. [11/6. 1913].

Emmanuel Felix Aumont, Paris, *Einrichtung zur Zerlegung der atmosphärischen Luft in ihre Bestandteile durch Verflüssigung unter Druck, Entspannung und Rektifikation der Flüssigkeit*. Zwischen das Entspannungsorgan am Verflüssiger und die Rektifikationssäule ist ein Kühler eingeschaltet, der durch stark gekühlten Wasserstoff gespeist wird. In diesem Kühler werden die gasförmigen Teilchen der flüssigen Luft, die nach dem Verlassen des Verflüssigers entstanden sind, von neuem verflüssigt, so daß der Rektifikationssäule überhaupt keine gasförmige Luft zugeführt wird, die sich dem Arbeitsvorgange in der Säule entziehen könnte.

Kl. 17_g. Nr. 260948 vom 8/12. 1911 [12/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255488; C. 1913. I. 479.)

Julius Edgar Lilienfeld, Leipzig, *Vorrichtung zum Trennen von Gasgemischen*. Die vorgekühlte Preßluft erhält ihre endgültige Vorkühlung nicht mehr wie in dem Hauptpatent in einer in dem unten sich ansammelnden Sauerstoff gelegenen Spirale, sondern in einem Röhrenaggregat, welches in der Kolonne nach Art eines Wärmeaustauschers untergebracht ist, d. h. die unten im Trennungsapparat sich ansammelnde, höher siedende verflüssigte Komponente ist räumlich von dem das Gasgemisch zuführenden Rohr getrennt.

Kl. 21_b. Nr. 261179 vom 24/8. 1912. [18/6. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 6/9. 1911 ist anerkannt.)

Emile Fauvin, Eugène Amiot und Edouard Cheneaux, Paris, *Für elektrische Meßzwecke dienende Thermosäule* mit stabförmigen Elementen, deren erwärmte Lötstellen in einer geraden Linie liegen, dadurch gekennzeichnet, daß um diese Gerade als Achse jedes Element gegen das benachbarte um einen gewissen Winkel derart gedreht ist, daß die Aufeinanderfolge der kalten Lötstellen eine Schraubenlinie bildet, u. daß die so gebildete Säule von einem beiderseits offenen

Robr umschlossen ist, das die Thermobatterie äußeren Temperatureinflüssen möglichst entzieht.

Kl. 21b. Nr. 261233 vom 20/6. 1912. [13/6. 1913].

Pascal Marino, London, *Verfahren zum Herstellen von Aluminiumgittern oder anderen Trägern, die mit einer säurebeständigen Masse bedeckt sind, für elektrische Sammler*, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitter oder Träger zuerst mit einer Schicht überzogen werden, die ölsaures Blei, das entweder in Terpentin, Bzl. oder Schwefelkohlenstoff gel. wurde, und kohlenstoffhaltige Körper enthält, worauf nach Erhitzen zur Dunkelrotglut eine weitere Schicht aufgetragen wird, die aus Gutta-percha, Gummi oder syrischem Asphalt und sehr feinem Bleipulver besteht.

Kl. 21r. Nr. 261084 vom 7/8. 1912. [13/6. 1913].

J. E. Lilienfeld, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Vakuum mittels tiefer Temperaturen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff in dem zu evakuierenden Raum durch Einführung von Gasen in leichter kondensierbare Verb. übergeführt und diese verdichtet werden. Führt man z. B. Sauerstoff ein, so wird einfach W. gebildet, wenn jedoch selbst Spuren von Sauerstoff unerwünscht sind, so kann man Kohlendioxyd verwenden.

Kl. 21r. Nr. 261130 vom 10/4. 1910. [14/6. 1913].

Karl Schwab, Berlin, *Gezogener Wolframdraht für Leuchtkörper elektrischer Glühlampen*, dadurch gekennzeichnet, daß er sehr geringe Mengen (z. B. $\frac{1}{60}\%$) Phosphor enthält, zum Zwecke, den durch den Betrieb mit Wechselstrom bedingten Strukturänderungen entgegenzuwirken.

Kl. 22a. Nr. 260998 vom 15/5. 1912. [10/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251233; C. 1912. II. 1320.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man behufs Darst. von Disazofarbstoffen aus 2,3-Oxynaphthoesäurearylamiden die Tetrazoverbb. aus Diaminodiphenyldialkyläthern durch die Tetrazoverbb. aus anderen p-Diaminen ersetzt. Man erhält so blaue bis schwärzliche Nuancen, welche sich vor den entsprechenden Kombinationen aus β -Naphthol durch Verschiebung des Farbtones nach Blau und größere Lebhaftigkeit, vor denen aus 2,3-Oxynaphthoesäure durch größere Waschechtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 2,3-Oxynaphthoesäureanilid.

Kl. 22a. Nr. 260999 vom 30/11. 1911. [14/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231109; C. 1911. I. 697.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von diazotierbaren Baumwollfarbstoffen*, darin bestehend, daß man in den durch Kombination von 2 Mol. einer Diazoverb. der Benzol- oder Naphthalinreihe mit 1 Mol. symm. 3,3'-Diaminodiphenylharnstoff oder dessen Homologen entstandenen und mit Nitroarylcabonsäurehalogeniden acidylierten Diazofarbstoffen die Nitrogruppen reduziert. Die Farbstoffe färben die Baumwolle direkt gelb bis orange; sie lassen sich auf der Faser diazotieren und mit passenden Azokomponenten kuppeln. Mit 2-Naphthol entwickelt entstehen vorzugsweise lebhafte orange-farbene bis rote Töne von guten Echtheitseigenschaften.

Kl. 22a. Nr. 261047 vom 2/2. 1912. [11/6. 1913].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*. Viele Azofarbstoffe, welche als Kompo-

nente Phenol enthalten, sind so alkaliempfindlich, daß ihre Verwendbarkeit in der Färberei unmöglich ist. Diese Alkaliempfindlichkeit kann beseitigt werden, wenn man den Wasserstoff in den Phenolhydroxylgruppen derselben durch einen Arylsulfostoff ersetzt. Geht man hierbei von Prodd. aus, welche den Charakter saurer Wollfarbstoffe besitzen, so wird durch den Eintritt der Arylsulfogruppe dieser Charakter nicht geändert u. nur unter entsprechender Verschiebung der ursprünglichen Nuance eine vollkommene Alkaliechtheit erzielt. Sind die Ausgangsmaterialien direktziehende Baumwollfarbstoffe, so wird in den meisten Fällen im Gegensatz zur Alkylierung durch den Eintritt der Arylsulfogruppen die Affinität der neuen Farbstoffe zur Baumwolle sehr geschwächt. Sie eignen sich hingegen vorzüglich zum Färben von Wolle u. Seide u. zeigen gegenüber den entsprechenden alkylierten Prodd. eine erhöhte Walk- und Wasserechtheit. In manchen Fällen, beispielsweise bei der Einführung einer Arylsulfogruppe in das *Nitrosostilbendisulfosäureazophenol* (*Arnicagelb*) erhält man einen Farbstoff, welcher gegenüber dem alkylierten keinen Rückgang bezüglich der Affinität zur Baumwolle zeigt. Die Einführung der Arylsulfogruppe geschieht am besten in der Weise, daß man in die soda- oder schwach natronalkal. Lsg. oder Suspension der Ausgangsfarbstoffe unter gutem Rühren allmählich ein Arylsulfochlorid einträgt, bis eine Probe keine Alkaliempfindlichkeit mehr zeigt. Die zu behandelnden Farbstoffe können auch sofort nach ihrer Herst., ohne vorher isoliert zu werden, mit dem Arylsulfochlorid in Rk. gebracht werden.

Kl. 22b. Nr. 260905 vom 15/11. 1911. [7/6. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinondithiazolen und deren Hydrostufen, dadurch gekennzeichnet, daß man α, α -Dimercapto- β, β -diaminoanthrachinone, in welchen sich je eine Aminogruppe in o-Stellung zu einer Mercaptogruppe befindet, mit Carbonsäuren oder deren Derivaten oder mit Aldehyden oder den entsprechenden ω -Dihalogenmethylverbindungen der Benzol-, Naphthalin- oder Anthrachinonreihe oder von anderen Ringsystemen kondensiert, und die gewonnenen Hydrothiazole gewünschtenfalls durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in die Thiazole überführt. Anstatt der genannten Ortho- α, α -dimercapto- β, β -diaminoanthrachinone kann man auch die entsprechenden Ortho- α, α -dihalogen- β, β -diaminoanthrachinone bei Ggw. von Verbh., welche Halogen gegen Schwefel oder die Mercaptogruppe auszutauschen vermögen, verwenden. 2,6-Diaminoanthrachinon-1,5-dimercaptan, erhalten durch Erhitzen von 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon mit wss.-alkoh. Natriumpolysulfidlösung unter Druck und Ausfällen des Aminomercaptans mittels Natriumbisulfits, wird in Ggw. von Pyridin mit Benzaldehyd, Benzalchlorid, Benzotrichlorid oder Benzoylchlorid erhitzt. Der so erhaltene gelbe Küpenfarbstoff krystallisiert aus h. Nitrobenzol; unl. in verd. SS. und Alkalien, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rötlichgelb. Der Farbstoff, der durch Nachbehandeln mit Natriumbhypochlorit in noch reinerer Form erhalten werden kann, färbt Baumwolle aus der alkal. Hydrosulfitküpe in echten gelben Tönen an. 2,6-Diaminoanthrachinon-1,5-dimercaptan liefert als Alkalisalz beim Erhitzen mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von Pyridin einen Baumwolle violett färbenden Küpenfarbstoff. Aus Anthrachinon-2-aldehyd und 2,6-Diaminoanthrachinon-1,5-dimercaptanalkalisalz entsteht ein Küpenfarbstoff, der aus Nitrobenzol krystallisiert, schmilzt bei 350° noch nicht. Analog reagiert 2,7-Diaminoanthrachinon-1,8-dimercaptan mit Anthrachinon-2-aldehyd, ω -Dichlor-2-methylanthrachinon oder Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid.

Zur Gewinnung des Hydrothiazolderivats aus 2,6-Diaminoanthrachinon-1,5-dimercaptan u. Benzaldehyd muß die Kondensation rechtzeitig unterbrochen werden. Das braune Rk.-Prod. gibt mit konz. H_2SO_4 eine grüne Lsg., die augenblicklich

gelb wird. In gleicher Weise reagiert *2,7-Diaminoanthrachinon-1,8-dimercaptan*. Die erhaltenen *Hydrothiazole* gehen beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Nitrobenzol oder anderen sauerstoffabgebenden Mitteln in die entsprechenden Thiazole über. Beim Erhitzen von *2,6-Diamino-1,5-dichloranthrachinon* oder *2,7-Diamino-1,8-dichloranthrachinon* mit Benzaldehyd und Natriumpolysulfid erhält man Farbstoffe, die identisch sind mit den aus den entsprechenden Aminomercaptanen hergestellten.

Kl. 22b. Nr. 261556 vom 5/11. 1911. [23/6. 1913].

August von Wassermann, Berlin, und **Ernst Wassermann**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung selen- oder tellurhaltiger Farbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Phthaleinreihe oder deren Derivate, insbesondere die halogenierten oder alkylierten Derivate, und wasserlösliche *selen- oder tellurcyanwasserstoffsaurer Salze* aufeinander einwirken läßt. Durch Einw. von *Selencyanalkalium* auf *Eosinatrium* in wss. Lsg. erhält man einen dunkelroten Nd. Die neue Verb. färbt, in die Blutbahn weißer Mäuse gebracht, Geschwülste rot an und bringen sie zum Zerfall.

Kl. 22f. Nr. 260906 vom 28/4. 1912. [10/6. 1913].

Peder Farup, Drontheim, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung einer gelben Körperfarbe*. Es werden titanhaltige Eisenerze, insbesondere *Ilmenit*, in zerkleinertem Zustande mit Schwefelsäure gemischt und sodann zweckmäßig bei Ggw. von Luft, Schwefeldioxyd oder anderen Gasen oder Dämpfen erhitzt.

Kl. 22f. Nr. 261000 vom 11/6. 1912. [13/6. 1913].

Christian Johan Henrik Madsen, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung einer Farbe aus erschöpfter, gegebenenfalls entschwefelter Gasreinigungsmasse*. Die M. wird unter Vermeidung einer vorgängigen chemischen Behandlung durch eine mechanische Behandlung (Schlämmung, feinste Vermahlung o. dgl.) einheitlich auf Farbstoff verarbeitet.

Kl. 22g. Nr. 261150 vom 22/12. 1912. [17/6. 1913].

Augustinus Cerne, Laibach, Krain, *Verfahren zur Herstellung von Malerfarben für Ölgemälde aller Art*, dadurch gekennzeichnet, daß die gebräuchlichen Pigmente mit Öl, Balsam o. dgl. gemischt, in h. Zustande getrocknet, dann zerbröckelt und schließlich vermahlen werden.

Kl. 22g. Nr. 261151 vom 29/10. 1912. [17/6. 1913].

Heinrich Schroer, Düsseldorf, *Reinigungsflüssigkeit für Glasdächer, Fenster, Bogenlampen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Schwefelsäure und den wss. Auszügen saponinhaltiger Pflanzen, wie Quillaja o. dgl., noch Kupfersalze enthält, zu dem Zwecke, vorhandene Metallteile, wie Kittfalze, zu verkupfern und dadurch vor dem Angriff der S. zu schützen.

Kl. 22g. Nr. 261203 vom 24/8. 1912. [17/6. 1913].

Wilhelm Wentzel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung eines Reinigungsmittels für Tapeten, Zimmerdecken und -wände, Gobelins usw.* Es wird Mehl, vorteilhaft Weißmehl, mit W. unter Zusatz von Hefe o. dgl. zu einem Teig verarbeitet, zu einem dicken und großen Kuchen geformt, gebacken und nach starkem Austrocknen fein pulverisiert, worauf dem Erzeugnis vorteilhaft etwas Bläue und Desinfektions- und Konservierungsmittel (Alaun, Borax) zugesetzt werden.

Kl. 23b. Nr. 260858 vom 27/10. 1911. [10/6. 1913].

John Laing, Musselburgh (Schottl.), *Verfahren zum Destillieren von Mineralölen u. dgl. unter Druck in einer mehrkammerigen Blase* mit in die Verbindungsleitungen der einzelnen Kammern eingeschalteten Kondensatoren und Kondensatableitungen nach der nächsten Kammer der Blase, dadurch gekennzeichnet, daß die Befreiung der Kondensate von W. in einer jeden Stufe erfolgt, und daß sich sodann die Kondensate unter Erwärmung durch das Öl der nächsten Blaskammer auf ungefähr den Wärmegrad desselben über seinen Spiegel ergießen.

Kl. 23c. Nr. 260748 vom 29/3. 1911. [6/6. 1913].

Adolf Grün, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung hochwertiger Türkischrotöle*. Es werden *Ricinusöl* oder andere Ester der *Ricinolsäure* in Lsg. oder Suspension mit Chlorsulfosäure behandelt, worauf das Reaktionsprod. in W. gel. und neutralisiert wird. Es entstehen Schwefelsäureester des Triricinoleins. Sind die Öle in organischen Lösungsmitteln gel. oder suspendiert, so bewirkt die Chlorsulfosäure auch eine partielle Spaltung der Triglyceride, Abbau derselben zu Mono- u. Diglyceriden.

Kl. 23c. Nr. 261070 vom 16/3. 1910. [12/6. 1913].

Leo Ubbelohde, Karlsruhe, Baden, *Verfahren zur Herstellung von schmierfähigen, metallschützenden und die Elektrizität leitenden Ölen*. Es werden Erd- oder Schwermetallsalze der *Naphthensäuren* in schweren *Mineralölen* gel.

Kl. 26a. Nr. 260766 vom 25/3. 1911. [10/6. 1913].

John Burdon, William Murray Burdon und Matthew Murray Burdon, Bellshill, Schottl., *Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von Ölgas*. Ein großes Luftvolumen strömt unter Niederdruck durch einen Ölzerstäuber hindurch in eine beheizte kurze, am Ende offene Retorte, wobei die Luft in Kreisbewegung versetzt, und das Öl aus einer in die Retorte reichenden Ölröhre angesaugt wird.

Kl. 39b. Nr. 260916 vom 21/9. 1912. [19/6. 1913].

Hans Klopstock, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Ölen und deren Derivaten*, gekennzeichnet durch die Behandlung dieser Stoffe mit Selen- oder Tellurhalogenen. Selen- u. Tellurhalogene lagern sich an Doppelbindungen an; so gibt *Selenchlorür* mit *Kautschuk*lagg. eine Fällung. Ebenso lassen sich aus dem *Rüböl* mit Selen- oder Tellurhalogenen entsprechende Faktis darstellen. Auch die Derivate der ungesättigten *Fette*, *Lecithine* usw. lassen sich vulkanisieren. Werden die durch Behandlung mit Selenchlorür oder Tellurchlorid entstandenen Verbb. verseift, so erhält man Seifen mit gebundenem Selen oder Tellur, die beispielweise für pharmazeutische Zwecke, z. B. bei Krebsbehandlung, von Bedeutung sind.

Kl. 39b. Nr. 261241 vom 20/1. 1912. [19/6. 1913].

Willi Ernst Reeser, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe von den Eigenschaften des Kautschuks*, dadurch gekennzeichnet, daß man pflanzliche oder tierische Öle oder Fette bei normaler oder höherer Temp. mit Halogenen behandelt, die gebildeten Halogenwasserstoffsäuren gegebenenfalls entfernt, hierauf die halogenisierten Öle oder Fette mit Schwefel erhitzt u. das erhaltene Prod. gegebenenfalls mit W. wäscht. Die Prodd. unterscheiden sich wesentlich von denen, die durch Einw. von Chlorschwefel auf vegetabilische und animalische Öle oder Fette erhalten werden.

Kl. 40 a. Nr. 260749 vom 11/12. 1909. [11/6. 1913].

Wilhelm Troeller, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Destillation von Zink und anderen durch Destillation gewinnbaren Metallen aus Erzen o. dgl. mittels Hindurchblasens eines Windstroms durch eine in einem diskontinuierlich arbeitenden Ofen entzündete Mischung der Erze oder Hüttenprodukte mit Brennstoff und unter Zusammen-sinternlassen des Rückstandes*. In einem nach unten hin zweckmäßig sich verjüngenden Ofen befindet sich die Mischung in einer so starken Schichthöhe, daß der dieser Schichthöhe angepaßte, genügend hochgepreßte Windstrom, welcher von oben nach unten durch die Beschickung geblasen wird, beim Austreten aus der Beschickung im wesentlichen nur noch Kohlenoxyd und Stickstoff enthält.

Kl. 40 a. Nr. 261187 vom 3/12. 1907. [18/6. 1913].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 26/3. 1907 ist anerkannt.)

The New Delaville Spelter Company Limited, Birmingham, und **Edward Henry Shortman**, Bloxwich, Engl., *Einrichtung zum Trennen des Bleies von Zinkdämpfen mit Hilfe eines in einem Behälter zwischen Retorte (Verdampfungsbereich) und Vorlage (Verdichtungsbereich) enthaltenen Bleidampfauffangmittels*. Es ist ein mit dem Bleiauffangmittel ausgerüsteter, besonderer Behälter vorgesehen, der in die nach der Retorte hin gerichtete Mündung der Vorlage entfernter einge-
setzt ist und aus seiner wirksamen Stellung bewegt werden kann, ohne die Vorlage entfernen oder das Zinkverdichtungsverf. abbrechen zu müssen.

Kl. 40 a. Nr. 261307 vom 31/1. 1911. [19/6. 1913].

Paul Schmidt & Desgraz, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Entzinkung von zinkhaltigen Schlacken*. Die Schlacken werden entweder in dem Flammofen selbst geschmolzen, oder, wenn man sie direkt vom Hochofen verarbeiten will, in den Flammofen flüssig eingebracht. Wenn die geschmolzene M. gut im Fluß ist, wird sie mit den Entzinkungsmitteln versetzt. Diese Entzinkungsmittel bestehen in kohlenstoffhaltigen Körpern, wie Kohle, Koks usw., und metallischem Eisen oder Eisenlegierungen als Reduktionsmittel, und in basischen Körpern, wie Kalk und Kalkstein, als Reaktionsmittel. Es können die Reduktionsmittel für sich, dann der Kalk oder Kalkstein hinterher, oder Reduktions- oder Reaktionsmittel gemischt gleichzeitig angewandt werden. Unter bestimmten Umständen kann man auch von der Anwendung von Reduktionsmitteln Abstand nehmen und nur Kalk oder Kalkstein als Reaktionsmittel allein benutzen. Die Menge des Kalkzuschlages richtet sich nach dem Zinkoxyd- und Kalkgehalt der Schlacke, und es hat sich als günstig für die Ausübung des Verfahrens herausgestellt, die Menge des Zuschlags so zu wählen, daß das Endprodukt, die entzinkte Schlacke, etwa 25—35% CaO enthält.

Kl. 40 c. Nr. 261188 vom 12/3. 1912. [14/6. 1913].

F. Tharaldsen, Drontheim, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung von Zink unter Verwendung eines flüssigen Schlackenbades*, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschickung zwecks Verhinderung einer Flugstaubbildung unterhalb der Oberfläche des Schlackenbades in dasselbe eingeführt wird.

Kl. 42 e. Nr. 261009 vom 19/11. 1912. [13/6. 1913].

Matthias gen. Max Goeller, München, *Gasmesser*, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandungen der Bälge durch Sperrvorrichtungen im Umlaufen der Achse abwechselnd gehemmt werden, damit durch diesen so entstehenden Widerstand das im Balge sich befindende Gas durch die nachdrängende nächste Wandung des sich füllenden nächsten Balges herausgepreßt wird.