

Apparate.

Franz Michel, *Laugenflaschen mit eingeschliffenem Metallstopfen*. Für die Aufbewahrung von Laugen werden Stopfen für Laugenflaschen aus gestanztem Blech von nicht angreifbaren Metallen empfohlen. Gut bewährt haben sich Stopfen aus Phosphorbronze, Reinnickel und besonders Silber, sowie stark versilberte Stopfen aus Phosphorbronze. Laugenflaschen mit Metallstopfen, ferner Laugenbüretten u. -pipetten mit Metallhähnen sind zu beziehen durch Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 37. 634. 24/5. Luxemburg.) BLOCH.

W. Allner, *Eine Sicherungsvorrichtung für das Junkersche Registriercalorimeter*. Das Prinzip der Sicherung besteht darin, daß ein elektrisch betätigter Hahn bei Ausbleiben des W. oder des Gases die Gaszufuhr zum Calorimeter schließt und gleichzeitig eine Alarmglocke einschaltet, welche auf den Defekt am Calorimeter aufmerksam macht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 438—41. 10/5. Dessau.) LEIMB.

Heyninx, *Präzisionsureometer (Harnstoffmesser) zur Bestimmung des Harnstoffgehaltes im Harn, im Blute und in der Cerebrospinalflüssigkeit*. — Über die Größe der Nieren- und Lebertätigkeit. Beschreibung und Abbildung eines kleinen, handlichen App. zur Best. des Harnstoffs in wenigen Tropfen Harns, sowie in 5 ccm Blutsrum oder Cerebrospinalflüssigkeit. Der App. besteht aus 2 Teilen. Einem unteren kleinen Gefäß, das die Bromlauge enthält, in die ein mit der zu untersuchenden Fl. gefülltes Glasschälchen gesetzt wird, und einem oberen Gefäß, das durch luftdichten Schließ auf das untere aufgesetzt werden kann und aus einem Wasserreservoir nebst kalibrierter Steigröhre besteht. Beide Gefäße kommunizieren mittels einer durch den Boden des oberen Reservoirs geführten Glasröhre. Der im unteren Gefäß entwickelte N erhöht den Druck in dem allseitig geschlossenen System und treibt die Wassersäule im Steigrohr um ein bestimmtes Stück in die Höhe. Die Kalibrierung des Steigrohres gestattet eine Ablesung bis auf 0,005%₀₀ N, entsprechend $\frac{1}{30}$ mg Harnstoff. Da die Steigröhre für einen bestimmten Inhalt des App. an Fl. und Luft geeicht ist, muß stets die gleiche Menge Fl. angewendet werden, eventuell durch Verdünnen.

Für die Messung im Urin genügt $\frac{1}{2}$ ccm, der entsprechend zu verdünnen ist. Der Best. im Serum muß eine Fällung mit Trichloressigsäure oder Phosphorwolframsäure vorausgehen. Da das erstere Fällungsmittel zwar Eiweißstoffe, nicht aber amidierte Stoffwechselprodd. wie Kreatinin, Tyrosin etc. fällt, während durch Phosphorwolframsäure auch diese Substanzen entfernt werden, so ergibt ein Vergleich der nach Vorbehandlung mit diesen Fällungsmitteln gewonnenen N-Werte einen Anhaltspunkt für die Schätzung der Menge jener N-haltigen Abbauprodd. im Blut. Da diese Menge von der Tätigkeit der Leber abhängt, so kann das Verf. vielleicht über die Tätigkeit der Leber Aufschluß geben. (Biochem. Ztschr. 51. 355—68. 12/6. [3/5.] Brüssel. Krankenhauslab.) RIESSER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arnaldo Piutti, *Über eine Darstellungsweise der chemischen Elemente mit Hilfe von Punkten im gewöhnlichen Raum*. Auf die drei rechtwinkligen Achsen werden die Atomgewichte, die Atomvolumina und die spezifischen Wärmen aufgetragen. Wäre das Gesetz von DULONG und PETIT genau richtig, so müßten dann die die Elemente darstellenden Punkte auf einem gleichseitigen hyperbolischen Zylinder liegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 569—75. 4/5.) BYX.

Maurice Chabré, *Das periodische System der Elemente von Mendeljeff heutzutage*. Historischer Überblick. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 153—59. Mai 1913. [27/12. 1912].) SCHÖNFELD.

B. Pohl, *Über einen antiken Beitrag zur Atomtheorie*. Es werden Verse mitgeteilt, in denen LUCREZ vor rund 2000 Jahren seine Leser von der Existenz der Atome zu überzeugen suchte. Die Art, wie er aus dem Gestobenwerden sichtbarer Staubsuspensionen auf die Existenz kleiner, dem Auge unsichtbarer und ständig bewegter Atome schließt, gleicht unserer heutigen Beweisführung erstaunlich. (Die Naturwissenschaften 1. 527—28. 30/5. Berlin.) BLOCH.

Ch. Mauguin, *Orientierung flüssiger Krystalle durch Glimmerlamellen*. Läßt man Azoxyanisol zwischen zwei einander in ihrer ursprünglichen Stellung genäherten Glimmerspaltblättchen schmelzen, so weisen die entstehenden fl. Krystalle die engsten Beziehungen zu den sie tragenden Krystallen auf. Die optische Achse des fl. Krystalls stellt sich an dessen Kontaktfläche mit der unteren Glimmerlamelle parallel zu dem einen und an der Berührungsfäche mit der oberen Glimmerlamelle parallel zum anderen sekundären Druckstrahl des Glimmerkrystalls, dazwischen erfährt jene optische Achse allmählich eine Drillung um 60°. Beobachten läßt sich diese Erscheinung dadurch, daß man die Doppelbrechung jeder der beiden Glimmerlamellen durch Anfügung einer gleich starken, aber entgegengesetzt orientierten Glimmerlamelle kompensiert. Läßt man den Glimmerlamellen, zwischen denen das Azoxyanisol geschmolzen wird, nicht ihre ursprüngliche Orientierung, sondern verdreht sie gegeneinander, so ändert sich um den gleichen Betrag auch die Richtung der optischen Achse oben und unten im fl. Krystall, und letzterer kann homogen erscheinen, wenn die Glimmerblättchen genügend weit gegeneinander verdreht werden. Für den Glimmer beweist die Orientierung des Azoxyanisols, daß die beiden sekundären Druckstrahlrichtungen physikalisch voneinander abweichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1246—47. [21/4.*].) ETZOLD.

R. Détraît, *Über das Gleiten von Flüssigkeiten an Wandungen*. Nach den Verss. von POISEUILLE gleiten die unmittelbar die Wandungen capillarer Röhren berührenden Schichten von benetzenden Fl. an diesen nicht entlang. Die Existenz einer gleitenden Bewegung nichtbenetzender Fl. ist hingegen noch nicht bewiesen worden. Zum Nachweise bestimmt Vf. die *innere Reibung von W., Alkohol und Ligroin* (essence de pétrol) in *Capillarröhrchen aus Glas und aus Schwefel*. W. benetzt nur Glas, die anderen Fl. aber beide Stoffe. Für zwei benetzende Fl., bei denen sich die an den Wandungen der Röhren anliegenden Schichten nicht mitbewegen, muß $\frac{\eta}{\eta'} = \frac{P t}{P' t'}$ sein, wo η der innere Reibungskoeffizient, P der Druck, mit dem die Fl. hindurchgepreßt wird, und t die Zeit des Durchströmens eines gewissen Volumens ist. Bei den benetzenden Fl. A. und Lg. erwies sich

dies Verhältnis der Reibungskoeffizienten in beiden Röhren als gleich. Das Verhältnis der inneren Reibungskoeffizienten für W.-A. und W.-Lg. ist bei den beiden Röhren merklich verschieden. Bei einer nichtbenetzenden Fl. muß, wenn sich auch die an den Wandungen befindlichen Schichten infolge ihrer Gleitfähigkeit an der Strömung beteiligen, der Durchmesser der Capillare R um eine Strecke ε größer angenommen werden, die der Dicke der bei benetzenden Fl. ruhenden Schicht entspricht. Aus den Verss. mit W., A. und Lg. in den Glas- und Schwefelröhren ergab sich nach der POISEUILLESchen Methode für W.-Lg. die Beziehung

$$\left(\frac{R + \varepsilon}{R}\right)^4 = 1,0461, \text{ für W.-A.} = 1,0419. \text{ Daraus folgt } \varepsilon = 0,97 \mu. \text{ (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1670—73. [2/6.*])}$$

MEYER.

J. I. Crabbtree, *Die Natur der Überspannung*. Es wird der Begriff der *elektrolytischen Überspannung* an Metallelektroden erläutert und die Abhängigkeit der Größe der Überspannung von der Natur des Elektrodenmetalles, seiner Härte, Vorgeschichte und Dicke erörtert. Es wurde versucht, Elektroden geringer Dicke darzustellen, indem eine Glaselektrode in einer Kathodenröhre der Anode gegenübergestellt wurde. Beim Durchgang starker Entladungen wurde das Metall zerstäubt und schlug sich in mkr. Dicke auf der Glaselektrode nieder. Bei der Elektrolyse schälten sich aber diese Metallhäutchen stets ab. Es wird dann weiter die *Anwendung der Überspannung zur Oxydation und Reduktion* u. zu ähnlichen Vorgängen besprochen. Auch bei der *Korrosion* von Metallen scheint sie von Bedeutung zu sein, indem die Abscheidung von H_2 oder O_2 , welche die Korrosion unterstützt oder erschwert, auf der Oberfläche erschwert wird. Ferner kann durch die Überspannung eine hohe elektromotorische Gegenkraft hervorgerufen werden, welche die Wrkg. eines Zersetzungsstromes verringert, und schließlich kann sie die Lag. eines Metalles unterstützen oder erschweren. Der Einfluß eines Metalles auf ein anderes läßt sich ebenfalls häufig durch Überspannung deuten. So wird amalgamiertes Zink infolge der hohen Überspannung des Quecksilbers durch SS. nur wenig angegriffen, während platinirtes Zn stürmisch gelöst wird, weil Pt keine Überspannung besitzt. Aus gleichen Gründen rostet verzinktes oder verzinttes Eisen nicht, weil seine Überspannung gewachsen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 521. 31/5. [4/4.*] Manchester.)

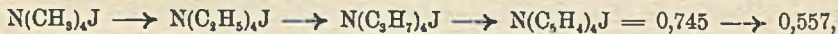
MEYER.

P. Walden, *Neue Materialien über den Zusammenhang zwischen den Grenzwerten der Molekularleitfähigkeit und der inneren Reibung in nichtwässrigen und wässrigen Lösungen*. Bereits früher konnte der Vf. zeigen, daß unter Benutzung des binären Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ folgende Gesetzmäßigkeit besteht: $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.}$, d. h. das Prod. aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit λ_∞ und der Viscosität η_∞ des Lösungsmittels eine nahezu konstante Größe ist (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 12. 77; C. 1906. I. 731). Obige experimentell gefundene Regel erhielt durch die Arbeiten von R. O. HERZOG, sowie HARTLEY, THOMAS und APPLEBEY den Wert einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit. Der Vf. hat sich angelegen sein lassen, weiteres experimentelles Material zu erbringen. Insbesondere sollte dargelegt werden, ob die Regel: $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.}$ auch bei binären Salzen, die hochmolekular sind, zutrifft, und, ferner, ob die Natur des Kations und des Anions für diese Konstanz von wesentlichem Einflusse sind. Zufälligerweise sind die bisherigen Prüfsteine der genannten Regel Jodide der tetraalkylierten Ammoniumbasen, sowie des Ra u. Na gewesen. Es galt nun, erstens das Kation zu ändern, einen anderen Typus der Base zu wählen, und zweitens ein anders gebautes Anion an Stelle des Jodions zu untersuchen. Folgende sechs Salze sind untersucht worden: *Tetramethylammoniumjodid*, $N(CH_3)_4J$; *Tetraamylammoniumjodid*, $N(C_5H_{11})_4J$, welches

insofern interessant ist, als es sich in W. sehr wenig löst, dagegen löst es sich sogar in solchen organischen Medien, welche binäre Salze vom Typus der tetraalkylierten Ammoniumsalze nicht lösen können; außerdem ist dieses Salz durch ein ungemein komplexes Kation (65 Atome) charakterisiert; *pikrinsaures Piperidin*, $C_3H_{10}NH \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$; *pikrinsaures Triamylamin*, $N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, Tetramethylammoniumnitrat, $N(CH_3)_4NO_3$, und Tetramethylammoniumrhodanat, $N(CH_3)_4CNS$. Für die Wahl der Lösungsmittel war sowohl die Löslichkeit der benutzten Salze, als auch die Zugänglichkeit ausreichender Mengen der Lösungsmittel maßgebend. Die Reinigung der Solvenzien geschah nach den in früheren Mitteilungen des Vfs. angegebenen Verfahren. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Werte des Prod. $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$, sowie diejenigen der Viscosität für die sechs erwähnten Salze zusammengestellt:

Solvenzien	Innere Reibung η_{∞}	$N(CH_3)_4J$	$N(C_5H_{11})_4J$	Piperidin-pikrat	Triamylamin-pikrat	$N(CH_3)_4NO_3$	$N(CH_3)_4CNS$
		$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$	$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$
Aceton	0,003 16	—	0,562	0,626	—	—	0,755
Acetonitril	0,003 45	0,731	0,567	0,631	0,517	0,759	0,769
Propionitril	0,004 14	0,764	—	0,628	—	—	—
Methylalkohol	0,005 88	0,758	0,565	0,627	0,505	0,750	0,770
Nitromethan	0,006 19	—	—	0,644	—	0,774	—
Methylrhodanid	0,007 19	0,755	—	0,624	—	—	—
Acetylaceton	0,007 88	0,725	—	0,635	—	—	—
Epichlorhydrin	0,010 3	0,752	—	—	—	—	—
Äthylalkohol	0,011 15	0,736	0,524	0,602	0,507	—	—
Benzonitril	0,012 2	—	—	0,622	—	—	—
Furfurol	0,014 9	—	—	0,636	—	—	—
Nitrobenzol	0,018 2	—	—	—	0,510	—	—
Benzylcyanid	0,019 3	0,743	—	—	—	—	—
Cyanessigsäure-äthylester	0,025 0	0,738	0,567	0,628	0,500	0,758	0,775
		0,745	0,557			0,762	0,767
Wasser	0,089 1	1,099	—	0,641	0,512	—	—
				0,632	0,509		

Das gesamte mannigfaltige Versuchsmaterial zeigt übereinstimmend die Gültigkeit der Regelmäßigkeit $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{konst.}$, sowohl bei einfacher gebauten, als auch bei hochkomplexen binären Salzmolekeln in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Die Zahlenwerte des Prod., abhängig von der Konstitution des Salzes, betragen in homologen Salzreihen z. B.:



während andererseits bei verschiedenen gebauten Salzen im Falle einer gleichen Atomzahl im Mol. nahezu ein gleicher Zahlenwert für $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ resultiert. An den Pikraten konnte erstmalig die Gültigkeit der Regel $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{konst.}$ auch für wss. Lsgg. dargetan werden. Wenn man in einem geeigneten, leicht zugänglichen und guten Ionisierungs- und Lösungsmittel — als solches empfiehlt Vf. z. B. *Methylalkohol* — das Prod. $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ für ein gegebenes Salz ermittelt hat, so läßt sich aus diesem Zahlenwerte rückwärts für ein anderes Lösungsmittel, mit Hilfe von dessen innerer Reibung η'_{∞} , der zugehörige Grenzwert der Molekularleitfähigkeit λ'_{∞} , un-

schwer und genügend genau ableiten, da: $\lambda'_{\infty} = \frac{\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}}{\eta'_{\infty}} = \frac{\text{konst.}}{\eta'_{\infty}}$ ist, was für praktische Zwecke wertvoll ist, namentlich wenn es sich darum handelt, für schlecht dissoziierende Salze überhaupt, bezw. für gute Elektrolyte (Salze) in schwachen Ionisierungsmitteln, den Dissoziationsgrad bei der Verdünnung $V/\gamma = \frac{\lambda'_v}{\lambda'_{\infty}}$ zu erfahren. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1913. 559—82. 1/6. [7/5.] Riga. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

A. Perot, *Über die Bewegung der leuchtenden Zentren bei den elektrischen Entladungen.* Im Anschluß an die früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 310—12; C. 1913. I. 989) über die Bewegung der leuchtenden Zentren in Wasserstoffröhren, die durch einen kontinuierlichen Strom erregt werden, wurden Verss. mit Röhren angestellt, die mit *Wasserstoff und Helium* gefüllt waren. Helium beeinflußt die Geschwindigkeit der Wasserstofflinie C nicht. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser Wasserstofflinie zur D₂-Linie des Heliums ist 2,3. Es wurden dann Verss. über die Geschwindigkeit der leuchtenden Zentren in *Natrium-* und in *Lithiumflammen* angestellt, die mittels eines kontinuierlichen elektrischen Stromes in atmosphärischer Luft bei 15 mm Länge erzeugt wurden. Die leuchtenden Zentren bewegen sich hier wie in den Gasröhren von der Kathode zur Anode. Der Strom wird auch hier von negativen Elektronen weitergeführt. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Li- und Na-Teilchen ist 3,1, also fast dasselbe wie das ihrer Atomgewichte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1679—81. [2/6*.] MEYER.

W. Gaede, *Die äußere Reibung der Gase.* Bei Strömungen von Gasen durch enge Röhren überwiegt bekanntlich die äußere Reibung so, daß für die Geschwindigkeit der Strömung nur die innere maßgebend ist. Bei niederen Drucken nimmt die äußere Reibung ab, während die innere konstant bleibt, und es tritt schließlich Gleitung ein. Zur weiteren Unters. der äußeren Reibung wird das Strömen von Gasen und Gasgemischen sowohl durch einen engen Spalt zwischen zwei Glasplatten, wie durch enge Röhren untersucht. Die Einzelheiten der Theorie und der experimentellen Anordnung sind im Referat nicht wiederzugeben. Es ergab sich, daß für *Wasserstoff* zwischen 1 und 0,02 Atm. Abweichungen von der KNUDSENSchen Theorie auftreten (Ann. der Physik [4] 28. 75; C. 1909. I. 713), bei Drucken unterhalb 0,001 mm gilt diese Theorie jedoch streng. Es bildet sich nämlich an der Glaswand bei größeren Drucken eine Gashaut aus, die die molekularen Unebenheiten verdeckt. Diese Haut beeinflußt die Richtung der reflektierten Gasmolekeln so, daß die senkrechte Austrittsrichtung begünstigt und die regellose Anordnung der Molekeln gestört wird.

Besondere Erwähnung mag eine Methode finden, *elektrolytisch reinen Wasserstoff oder Sauerstoff zu entwickeln.* Gewöhnlich enthalten die elektrolytisch entwickelten Gase Beimengungen des an der anderen Elektrode entstehenden Gases, welches durch Diffusion oder Konvektion von einer Elektrode zur anderen gelangt. Um dies zu vermeiden, verwendet der Vf. ein U-förmiges Elektrolysisgefäß mit drei Elektroden. Die dritte Elektrode befindet sich in dem einen Schenkel im unteren Ende und ist mit der im anderen Ende des Schenkels befindlichen Elektrode durch einen Widerstand verbunden. Wird an diesen beiden Elektroden z. B. H₂ entwickelt, so spült der an der dritten Elektrode entwickelte H₂ den durch die Lsg. diffundierenden O₂ aus und verhindert also seinen Zutritt zur anderen Kathode. (Ann. der Physik [4] 41. 289—336. 3/6. [16/3.] Freiburg. Techn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

W. Gaede, *Die Molekularluftpumpe*. (Vgl. vorsteh. Referat, sowie Physikal. Ztschr. 13. 864; C. 1912. II. 1515.) Ausführliche Beschreibung der bereits referierten Molekularluftpumpe und ihrer Theorie. Die Saugwrkg. der Pumpe beruht darauf, daß die ungeordnete Geschwindigkeit der Molekeln durch die Rotation eines Ankers eine gerichtete Zusatzkomponente erhält. Durch die Erhöhung der Geschwindigkeit muß nach der kinetischen Theorie auch die Temp. des Gases erhöht werden. Tatsächlich gelang es, diesen Effekt mittels eines Thermoelementes nachzuweisen. Dieser kinetische Wärmeeffekt besitzt Bedeutung für die Erklärung der Sternschnuppen und für die Berechnung ihrer Temp., da in den obersten Schichten der Atmosphäre ähnliche kleine Drucke herrschen wie in der Molekularluftpumpe. (Ann. der Physik [4] 41. 337—80. 3/6. [16/3.] Freiburg i/B. Techn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. Partzsch und W. Hallwachs, *Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität*. (Ann. der Physik [4] 41. 247—72. 3/6. — C. 1913. I. 877.) SACKUR.

Ernst Wagner, *Über die Reflexion von Wasserstoffkanalstrahlen*. Über diesen Gegenstand sind schon mehrfach Verss. angestellt worden, doch sind dieselben nicht fehlerfrei, zum Teil weil die diffuse Spiegelung nicht vermieden war. Der Vf. arbeitet daher eine Methode aus, bei welcher er die wahre Spiegelung beobachten konnte, und zwar durch Beobachtung von der den primären Strahlen abgewandten Seite her. Die Metalle erhielten einen dünnen Schlitz, durch den das reflektierte Licht schief unter einem Winkel beobachtet wurde. Es ergab sich, daß Glas und Aluminium ein fast gleiches Reflexionsvermögen für Wasserstoffkanalstrahlen, Gold ein nur wenig größeres besitzt. (Ann. der Physik [4] 41. 209—29. 3/6. [6/2.] München. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

H. Rubens, *Über die Absorption des Wasserdampfes und über neue Reststrahlengruppen im Gebiete der großen Wellenlängen*. Die Absorption des Wasserdampfes der Zimmerluft beeinflußt die Energieverteilung der Reststrahlen in erheblichem Maße; die Zweiteilung der Reststrahlen von Steinsalz, Sylvin und KBr wird dadurch bewirkt. Die mittlere Wellenlänge der Reststrahlen zeigt dagegen nur geringe Abhängigkeit von dem Wasserdampfgehalt der Zimmerluft.

Es wurden die Reststrahlen von $AgCl$, $PbCl_2$, $HgCl$, $AgBr$ untersucht, deren mittlere Wellenlängen sich unter den angewandten Erzeugungsbedingungen zu 81,5, 91,0, 98,8 und 112,7 μ ergaben. Diese Messungen wurden in Gemeinschaft mit v. Wartenberg ausgeführt.

Auch in den Energiekurven einiger dieser Reststrahlenarten, insbesondere in denjenigen von $AgCl$ und $PbCl_2$, treten, wie aus den beobachteten Interferenzkurven geschlossen werden muß, Eigentümlichkeiten hervor, welche auf die Wrkg. der Wasserdampfabsorption zurückzuführen sind. Dieselben Eigentümlichkeiten zeigen sich auch in der Energieverteilung der mittels Quarzlinen isolierten langwelligen Strahlung. Der Wasserdampf übt in dem ganzen Spektralgebiet zwischen 45 und 120 μ starke Absorption aus. Besonders intensive Absorption findet bei den Wellenlängen 50, 66 und 79 μ und wahrscheinlich auch bei den Wellenlängen 58 und 103 μ statt. Relativ hohe Durchlässigkeit ist dagegen bei den Wellenlängen 47, 54, 62, 75, 91 und 115 μ anzunehmen. Der Quarz zeigt in dem untersuchten Spektralgebiet zwischen 53 und 113 μ deutlich ausgesprochenen Dichroismus in dem Sinne, daß die Strahlung stärker absorbiert wird, wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Achse schwingt, als wenn er ihr parallel gerichtet ist.

(Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 513—49. 5/6. [13/2.] Berlin. Physikal. u. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) Byk.

A. van den Broek, *Eine quantitative Beziehung zwischen der Reichweite der α -Teilchen und der Zahl der während des Zerfalls emittierten Ladungen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 32; C. 1913. I. 870.) Zwischen der Anfangsgeschwindigkeit (V_a) der α -Strahlen und der Zahl der Ladungen (n), die während des Zerfalls emittiert werden, scheint die Beziehung: $\log V_a = A + nB$ zu bestehen. Die Umwandlungsperiode (λ) und die Zahl der abgegebenen Ladungen verknüpft die Gleichung: $\log \lambda = C + nD$. Hierbei sind B und D allgemeine Konstanten, A u. C spezielle Konstanten für jede Zerfallsreihe. (Philos. Magazine [6] 25. 740—42. Mai. [Febr.] Noordwyk-Zee, Duinhoeve.) BUGGE.

R. A. Houstoun, *Die relative Sichtbarkeit der verschiedenen Farben des Spektrums.* Vf. ermittelte aus der Kurve für die Lichtstärke der verschiedenen Teile des Spektrums (Lichtquelle: Kohleglühlampe) und aus der Verteilung der Energie innerhalb des Spektrums die relative Sichtbarkeit der verschiedenen Spektralbezirke, d. h. den Quotienten aus der Helligkeit jedes Teils des Spektrums (in Kerzen/qcm) und der Intensität der Strahlung (in Erg/qcm Sek.). Bezüglich der Ergebnisse der Unters. muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 25. 715—22. Mai. Glasgow. Univ.) BUGGE.

de Forcrand, *Über die Troutonsche Regel.* Die TROUTONSche Regel $\frac{L}{T} = 22$, wo L die Verdampfungswärme und T die Siedetemperatur ist, versagt in vielen Fällen, wie z. B. beim Helium und beim Kupfer, wo sich die Werte 4,5 und 27 ergeben. NERNST hat deshalb im Anschluß an sein Wärmetheorem die Form: $\frac{L}{T} = 9,5 \cdot \lg T - 0,007 T$ vorgeschlagen, die revidierte Regel von TROUTON. Da aber auch diese Formel für höhere Temp. versagt und fallende Werte für $\frac{L}{T}$ liefert, während die jenseits 1000° beobachteten Werte ansteigen, so wird der NERNSTSchen Formel noch ein Glied hinzugefügt:

$$\frac{L}{T} = 10,1 \cdot \lg T - 0,009 T + 0,000\,002\,6 T^2.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1439—43. [13/5.*])

MEYER.

L. Gay, *Über die Berechnung der latenten Verdampfungswärmen.* Aus der CLAPEYRONSchen Formel $(v_1 - v_2) dP = \frac{E L}{T} \cdot dT$, wo L die molekulare Verdampfungswärme bei der absol. Temp. T , v_1 und v_2 die Molekularvolumina des Dampfes und der Fl. sind, läßt sich die *Verdampfungswärme berechnen*, wenn man die Tensionskurve des Dampfes und die DD. der Fl. und ihres Dampfes kennt. Man kann nun die CLAPEYRONSche Gleichung umformen in:

$$\left(\frac{P \cdot v_1}{R T} - \frac{P \cdot v_2}{R T} \right) d \lg P = \frac{E L}{R T^2} \cdot dT.$$

Nach AMAGAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 843; C. 1913. I. 1646) stimmen die Kurven, welche $\frac{P v_1}{T}$ und $\frac{P v_2}{T}$ als Funktion des reduzierten Druckes $\frac{P}{\pi}$, wo

π der kritische Druck ist, darstellen, für verschiedene Körper gut überein. Wenn die Übereinstimmung nur angenähert ist, so liegen die Abweichungen für beide Kurven nach derselben Seite. Demnach darf man erwarten, daß die Übereinstimmung der Differenz $\frac{P \cdot v_1}{R T} - \frac{P \cdot v_2}{R T}$ für die verschiedenen Stoffe noch besser rein wird, als bei der AMAGATschen Kurve. Es wurden deshalb die Kurven berechnet, die die Abhängigkeit von $\frac{P v_1}{R T} - \frac{P v_2}{R T}$ vom reduzierten Drucke $\frac{P}{\pi}$ beim Fluorbenzol darstellen. Man erhält auch beim CO_2 u. SnCl_4 fast dieselben Werte, während beim CH_3OH wohl infolge der Polymerisation Abweichungen vorhanden sind. Man kann demnach mit Hilfe der berechneten Werte $\frac{P \cdot v_1}{R T} - \frac{P \cdot v_2}{R T}$ die Verdampfungswärme nichtpolymerisierter Stoffe bestimmen. (C r. d. l'Acad. des sciences 156. 1464—66. [13/5.*]) MEYER.

Anorganische Chemie.

A. Occhialini und E. Bodareu, *Die Dielektrizitätskonstante der Luft bis zu 350 Atmosphären*. Zur Unters. der Veränderlichkeit der DE. der Luft müssen sehr hohe Drucke angewandt werden, da sie sich mit dem Druck nur wenig ändert. Die Messungen bestätigen die Beziehung von MAXWELL, wonach das Quadrat des Brechungsexponenten gleich der DE. ist, und zeigen, daß die Formel von CLAUDIUS-MOSSOTTI $\frac{k-1}{k+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$ ($k = \text{DE.}$, $d = \text{D.}$) die Veränderlichkeit mit dem Druck besser darstellt als die Formel von GLADSTONE $\frac{k-1}{d} = \text{konst.}$ (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 597—603. 4/5.) BYK.

A. Smits, *Über das System Schwefel*. Es wird bezweckt, an der Hand der Theorie der Allotropie (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 657; C. 1913. I. 2016) eine vorläufige schematische Tx-Figur für das System Schwefel aufzustellen. Die Ansicht von BAKHUIS-ROOZEBOOM u. KRUYT (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 513; C. 1909. I. 127), daß die B. zweier Schichten bei plötzlichem Abkühlen des über 170° erhitzten Schwefels auf einen Entmischungspunkt im fl. Gebiet des Pseudosystems des Schwefels zurückzuführen ist, wird vom Vf. bekämpft. Die Schichtenbildung hat nichts mit der Erscheinung der Entmischung zu tun, sondern ist auf Differenzen im spezifischen Gewicht der verschiedenen Teile des geschmolzenen Schwefels zurückzuführen, welche ihre Ursache in Temperaturunterschieden haben (vgl. auch SMITH u. CARSON, Ztschr. f. physik. Ch. 77. 661; C. 1911. II. 1904). Die Schichtenbildung tritt nicht auf, wenn das Fließen längs der Wand ausgeschlossen, und wenn bis zu 170° gerührt wird. Entgegen KRUYT läßt sich die Schichtenbildung auch bei dem durch NH_3 katalysierten Schwefel schön hervorbringen. Auch die Erstarrungserscheinungen weisen keine Tatsache auf, welche auf das Bestehen eines Entmischungsgebietes hinweist. — In einer theoretischen Auseinandersetzung wird gezeigt, daß das System Schwefel mindestens ternär ist, weil es mindestens drei Molekelarten enthält, welche bei unärem Verhalten miteinander im Gleichgewicht sind, und daß die verschiedenen Modifikationen sich durch eine verschiedene Lage des inneren Gleichgewichts voneinander unterscheiden. Diese durch die Theorie der Allotropie verlangte Existenzmöglichkeit von mindestens drei verschiedenen Molekelarten des Schwefels wird durch experimentelle Befunde zu stützen versucht (vgl. auch DE LEEUW, das nachstehende Referat). Dann wird

eine vorläufige Tx-Figur für das System Schwefel aufgestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 221—41. 29/4. [1/3.] Anorg. Chem. Lab. Univ. Amsterdam.) BLOCH.

H. L. de Leeuw, *Die Beziehungen zwischen den Schwefelmodifikationen*. Es werden die letzten Abhandlungen von KRUYT über die Allotropie des Schwefels (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 581; Ztschr. f. physik. Ch. 81. 726; C. 1913. I. 1177) auf Grund eigener Verss. einer Kritik unterzogen (vgl. auch SMITS, vorsteh. Ref.). Die erhaltenen Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die von KRUYT in der älteren Figur von SMITS gemachten Änderungen sind unrichtig. Zufügen von S_n erniedrigt die Übergangstemp. $SM \rightleftharpoons SRh$. Die von KRUYT herrührende Figur stimmt nicht zu den beobachteten Erscheinungen; selbst KRUYTs eigene Verss. widersprechen derselben. Schwefel ist kein pseudobinäres, sondern mindestens ein pseudoternäres System. Es existiert kein Grund für die Annahme beschränkter Mischbarkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 245—55. 29/4. [1/2.]) BLOCH.

H. Leitmeier, *Zur Kenntnis der Schmelzpunkte von Silicaten, der Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt. Bestimmung des Schmelzpunktes einiger Silicate längeres Erhitzen*. Der Schmelzbeginn und die Verflüssigung der Silicate hängen sehr stark von der Korngröße ab. Wie folgende Tabelle zeigt, sind die Differenzen beim Schmelzbeginn stets größer als beim Verflüssigungspunkte.

	Schmelzbeginn		Verflüssigung	
	fein. Korn	grob. Korn	fein. Korn	grob. Korn
Adular vom St. Gotthardt	1240°	1300°	1350°	1370°
Ägirin von Nordmarken	980°	990°	1000°	1005°
Hornblende von Lukow, Böhmen	1130°	1180°	1180°	1200°
Augit aus dem böhmischen Mittelgebirge	1210°	1270°	1250°	1320°
Labrador von der Küste Labrador	1350°	1430°	1390°	—
Calciummetasilicat	1350°	1420°	1410°	—

Für den Schmelzbeginn beträgt die Differenz durchschnittlich 60—70°; bei einem Mineral mit verhältnismäßig hoher Schmelzgeschwindigkeit und verhältnismäßig scharfem F., sie ist geringer (Ägirin).

Der Versuch, die Schmelzpunkte einiger Silicate durch länger anhaltendes Erhitzen feiner Pulver zu bestimmen, führte zu folgenden Zahlen: Adular vom St. Gotthardt 1145°; Augit aus dem böhmischen Mittelgebirge 1145—1150°; Ägirin vom Langesundfjord 940—950°; Labrador von Kamenybrod 1245—1250°; Diopsid vom Zillertal (grün) 1260—1290°; Diopsid vom Rotenkopf im Zillertal (farblos, fast eisenfrei) 1295—1320°; künstlicher Diopsid (eisenfrei) 1305—1320°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 209—32. 22/5. [14/3.] Wien. Mineral. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Frederick E. Carter, *Über die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff*. Eine Reihe von Verbrennungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff unter Minderdruck hat ergeben, daß die Verbrennung des Knallgases nur deswegen praktisch vollständig ist, weil die Dissoziation im Gleichgewicht schon bei hoher Temp. winzig klein ist. Sicherlich geht die Verbrennung bei gewöhnlichem Druck weiter als bei stark vermindertem Druck, und es ist zu vermuten, daß man bei ausreichenden experimentellen Hilfsmitteln auch unter gewöhnlichem Druck noch einen Spaltungszustand des Wasserdampfs in den Rauchgasen finden würde, welcher eine Temp. von 1000° u. mehr entspricht. Man kann die Erscheinung als Folge einer Selbstabschreckung auffassen. Besonders bemerkenswert unter den Ergebnissen der vor-

liegenden Unters. ist die Entstehung von H_2O_2 unter starkem Minderdruck. In gewissem Gegensatz dazu steht nun der Befund, daß von 300 mm Druck abwärts bei dem theoretischen Mischungsverhältnis $H_2 : O_2 = 2$ die Dissoziation der Rauchgase, welche von Atmosphärendruck bis 300 mm wächst, wieder zunimmt. Die Größe der Flammenerscheinung wächst bei konstantem Mischungsverhältnis mit fallendem Druck kontinuierlich selbst dann, wenn wir gleichen Konsum in Litern pro Stunde, bezogen auf den jeweiligen Verbrennungsdruck, zugrunde legen. Noch deutlicher wird die Abnahme der Flammengröße mit steigendem Druck, wenn man den Konsum in Litern Knallgas bei gleichem Druck berechnet.

Die Ausbreitung der Leuchterscheinung unter Minderdruck erinnert an die Ausbreitung der elektrischen Entladungserscheinungen unter demselben Einfluß. Im übrigen liegen die Verhältnisse deswegen verwickelt, weil die Größe der Flamme nicht nach ihrem eigenen Licht, sondern nur nach der Größe des Raumes, in welchem beigefügter Kochsalzdampf leuchtet, beurteilt werden konnte. Ferner ergab sich, daß überschüssiger Wasserstoff u. zum Knallgas beigemengter Stickstoff die Leuchterscheinung vergrößerten, die Dissoziation in den Rauchgasen aber in entgegengesetztem Sinne beeinflussten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 545—48. 7/6. 570—74. 14/6. Dublin [Irland]. Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über die Konstanz der Kaliumaktivität*. Vff. untersuchten *Orthoklas* (aus einem Pegmatitgang, in Kragerö, Südnorwegen), *Muscovit* (Le Brugeron, Auvergne), *Lepidolith* (Rozna, Mähren), *Leuzit* (Vesuv; Albanerberge), *Spodumen* (Sterling Mass.), *Carnallit* (Staßfurt), *Hartsalz* (Staßfurt), *Beryll* (Eftevand Mine bei Kristiansand, Südnorwegen; New Hampshire) und fanden, daß innerhalb weiter Grenzen des Kaliumgehaltes die *Aktivität der β -Strahlung des Kaliums* der M. an diesem Element proportional ist. Die Möglichkeit, die Kaliumaktivität der Urgesteinminerale auf Beimischung eines unbekanntes Alkalimetalles zurückzuführen, dürfte daher auszuschalten sein. Ebenso die Aussicht, auf diesem Wege das hypothetische schwerste Metall der Alkaligruppe aufzufinden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 369—77. 22/5. [25/3.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

M. Amadori, *Über das gegenseitige Verhalten der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate der Alkalien bei niedriger und hoher Temperatur*. III. (Vgl. S. 19.) K_2SO_4 - K_2WO_4 . Die Krystallisationskurve ist kontinuierlich u. hat ein schwaches Minimum 10° unterhalb des F. des Wolframats. Die Umwandlung des Wolframats läßt sich in Gemischen schlecht verfolgen. K_2CrO_4 - K_2WO_4 . Die Krystallisationskurve liegt vollständig zwischen den FF. der Komponenten. Das gleiche gilt für das Paar K_2MoO_4 - K_2WO_4 . Aus den gesamten Unters. geht hervor, daß die Sulfate und Chromate einerseits, die Molybdate und Wolframate andererseits zueinander die größere physikalische u. chemische Affinität besitzen. Die thermische Analyse der drei Salzpaare, die aus *Kaliumbichromat*, *-bimolybdat* und *-biwolframat* aufgebaut werden können, zeigt vollständige Mischbarkeit derselben im fl. Zustand. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 609—16. 4/5.) BYK.

C. Sandonnini, *Die binären Systeme aus Lithiumchlorid und den Chloriden der Erdalkalimetalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 524. 634; C. 1913. I. 62. 224.) $LiCl$ bildet mit $MgCl_2$ feste Lsgg. in jedem Verhältnis, die auch bei niedriger Temp. noch stabil sind, mit $CaCl_2$ feste Lsgg., die sich beim Abkühlen entmischen, mit $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ einfache Eutektica. Die besonders nahe Verwandtschaft zum $MgCl_2$ entspricht dem periodischen System. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 629—36. 4/5.) BYK.

U. Sborgi, *Das System $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 30° . Erste Mitteilung.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 855; 22. I. 90; C. 1913. I. 1086. 1327.) Ausgegangen wird von Gemischen CaO , H_3BO_3 , H_2O , wobei in einzelnen Fällen an Stelle von Borsäure auch ein fertiges Calciumborat trat. Die Gemische werden bis zur Einstellung des Gleichgewichts in einem Kolben digeriert. Die Einstellung ist eine sehr langsame. Ihr zeitlicher Verlauf wird durch fortwährende Analysen der Fl. und des Bodenkörpers kontrolliert. Die Zus. der Lsg. ändert sich in der Weise regelmäßig, daß dabei auf dem Dreiecksdiagramm der Konzentrationen eine regelmäßige und kontinuierliche Kurve beschrieben wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 636—42. 4/5.) BYK.

U. Sborgi, *Über Borate. Das System $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 30° . Zweite Mitteilung.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Vf. teilt nunmehr die Zus. von Lsgg. und Bodenkörpern im Gleichgewicht mit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 715—19. 18/5. Pisa. Univ.-Lab. f. allg. Chem.) BYK.

U. Sborgi, *Über Borate. Das System $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 30° . Dritte Mitteilung.* (Vgl. vorstehende Referate.) Die Deutung der Zahlen vom Standpunkte der Phasenlehre macht die Existenz folgender Verb. wahrscheinlich: $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-1CaO-xH}_2\text{O}$; $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-2CaO-xH}_2\text{O}$; $1\text{B}_2\text{O}_3\text{-1CaO-xH}_2\text{O}$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 798—801. 31/5. Pisa. Univ.-Lab. f. allg. Chem.) BYK.

J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, *Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Aluminiums in den Kanalstrahlen.* STARK hat kürzlich gezeigt (Ann. der Physik [4] 40. 499; C. 1913. I. 1570), daß in dem Serienspektrum des Heliums ein- und zweiwertige He-Ionen auftreten, und daß diese die verschiedenen Serien erzeugen. Es ist den Vf. nach der früher benutzten Methode gelungen, nachzuweisen, daß in den Kanalstrahlen des Aluminiums drei verschiedenwertige Al-Ionen vorhanden sind, und zwar 1-, 2- und 3-fach geladene Al-Atome. Bei einem Kathodenfall von weniger als 8000 Volt überwiegen in dem Kanalstrahlenbündel hinter der Kathode die 1- und 2-wertigen Ionen, oberhalb 8000 Volt treten jedoch auch die 3-wertigen in merklicher Zahl auf. Diese drei Ionengruppen sind die Träger der verschiedenen Linienspektren. Zum Spektrum des einwertigen Al gehört das Duplet 3961,7 bis 3944,2 Å., zum Spektrum des 2-wertigen die Linie 4663,5, und zum Spektrum des 3-wertigen die Linien 4529,7, 4513,0 und 4480,0 Å. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 430—41. [17/4.]) SACKUR.

Lothar Wöhler und M. Grünzweig, *Die Sulfattensionen und die Affinität der seltenen Erden.* Es werden die Möglichkeiten einer Trennung der seltenen Erden mit Hilfe der Zersetzungsgleichgewichte ihrer Sulfate untersucht und die Tensionen der Sulfate bestimmt. Der Ähnlichkeit der seltenen Erden entsprechend gehen die Druckkurven fast einander parallel. Die interpolierten Werte zwischen 800 und 1020° zeigt umstehende Tabelle.

Bei der Auswertung der Schwefelsäureanhydridpartialdrucke aus den Gesamtdrucken nach der graphischen Interpolation (vgl. S. 123) ergibt sich für 900° der Wert P_{SO_2} der Tabelle und zugleich damit das Maß der Affinität der Erden zur Schwefelsäure, ihre Basizität. Allen voran steht die Ceroerde. Die Dissoziationswärme, die sich hieraus nach dem NERNSTschen Wärmethorem angenähert ergibt, ist als Q' dazu verzeichnet; für Cerosulfat beträgt sie, entsprechend der Gleichung: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{CeO}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{SO}_3$, für 1SO_3 52,4 Cal. Die Werte zeigen die nahe Verwandtschaft der Edelerden zueinander und zeigen zugleich, daß sie zu den stärksten Basenbildnern, ähnlich den alkal. Erden gehören; ihre Wärmen sind

von allen bisher untersuchten dreiwertigen Sulfaten am größten. Die bisher angenommene Reihenfolge der Basizität ist dagegen eine ganz andere. Das Cerooxyd rückt vom positiven Ende der Reihe als negativstes an die Spitze.

Temp.	Sc	Sa	Gd	Nd	Pr	Er	Ald. (Yttb.)	Cp	Y	La
800	30	19	16	14						
820	48	29	25	21	18					
840	77	44	39	34	28	23	19	17	14	10
860	125	66	58	51	43	35	30	26	22	16
900	285	145	128	110	98	81	69	62	55	41
940	623	305	270	238	205	177	150	136	123	97
980		620	536	470	410	345	300	274	247	196
1000			738	650	564	480	420	382	341	270
1020					780	665	505	520	470	369
P _{SO₂} . .	11	8	7	6	5,5	5	4	3,5	3	2 mm Hg
Q'	54,5	56,6	56,9	57,2	57,4	57,6	58,2	58,5	58,9	59,8 Cal.

Vor kleinen Mengen sauren Sulfats braucht man sich nur zu Anfang der Tensionsmessung dadurch zu schützen, daß Druckkonstanz beim Heraussaugen von SO₂ festgestellt wird, was bei Vorerhitzung des Sulfats auf 550° stets der Fall ist. Feste Lsg., d. h. Druckerniedrigung durch teilweise Zers. wurde bei der Dissoziation nicht beobachtet, bevor die Zers. nicht bis zum basischen Sulfat, R₂O₃·SO₃, gediehen war, wo der Druck sich aber sprunghaft ändert, um von da ab wieder konstant zu bleiben. Auch diese Gleichartigkeit des Verhaltens bei allen Edelerdsulfaten rechtfertigt es, den Dissoziationsdruck für das zweite und dritte Molekül Schwefelsäureanhydrid als allgemeinen Maßstab der Basizität der seltenen Erden anzusehen, ihn also mit Vorbehalt proportional dem des ersten Moleküls zu setzen. Diese *basischen Sulfate* lassen sich leicht als Rückstand gewinnen beim zersetzenden Erhitzen der Sulfate an der Luft auf 800–850°. Nur das Scandiumoxyd scheint diese Druckdifferenzierung der letzten Schwefelsäureanhydridmolekel nicht aufzuweisen, das Sulfat zers. sich vielmehr schon bei 780° mit völlig gleichbleibender Geschwindigkeit bis zum Oxyd, so daß *Scandium* auch hierin in Übereinstimmung mit seinen sonstigen Eigenschaften nicht zu den seltenen Erdmetallen im engeren Sinne zu zählen ist. — Die bisher nicht beschriebenen *basischen Sulfate des Neodyms und Praseodyms* entsprechen ebenfalls der allgemeinen Formel R₂O₃·1SO₃. Von den normalen Sulfaten unterscheiden sie sich durch einen Stich ins Bläuliche (Nd), bzw. ins Braune (Pr), den charakteristischen Farben ihrer dreiwertigen Oxyde. Sie sind in W. unl., in verd. SS. nahezu unl. Das *basische Erbiumsulfat* ist rein rosa wie das neutrale Salz.

Zum Schluß wird die auf diese Bestst. sich gründende Möglichkeit der Trennung einzelner dieser Erden von einander besprochen und als besonders empfindliches Beispiel das Verf. an Neodym- und Praseodymsulfat gezeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1726–32. 7/6. [9/5.] Darmstadt u. Ludwigshafen.) BLOCH.

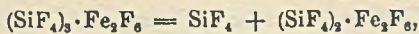
Ernst J. Kohlmeyer, *Über Bleioxyd- und Eisenoxydulferrite.* (Vgl. KOHLMAYER und HILPERT, Metallurgie 7. 289; C. 1910. II. 420.) Die Arbeit verfolgt den Zweck, das hüttenmännische Tatsachenmaterial über das Verhalten von Oxyden und Oxydgemischen bei hohen Temp. zu vermehren und in diesem Sinne die Grenztemp. des schmelzfl., erweichten und festen Zustandes aller Gemische von PbO und Fe₂O₃ zu bestimmen (vgl. Diagramm des Originals) und die Eigenschaften der Schmelzprodd., besonders die magnetischen zu untersuchen. Die Deutung der Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven bereitete bei den Bleiferriten noch größere

Schwierigkeiten, als sie ohnehin schon sich bei Oxydschmelzen ergaben. Es wurde deshalb darauf verzichtet, eine erschöpfende wissenschaftliche Deutung in bezug auf die existierenden Verbb. zu geben.

Vf. beschreibt eine wesentliche *Verbesserung des elektrischen Ofens* von SIMONIS (Figuren s. im Original) und bespricht die Brauchbarkeit von *Magnesiumspinell* als zugleich feuerfestem, fast gasdichtem und gegen PbO-Dämpfe widerstandsfähigem Ofen- und Tiegelmateriale. Die Schmelzen selbst befanden sich in einem Platintiegel, der mittels eines Dreifußes in einem zum Ofen gehörigen Spinelltiegel gestellt wurde. Zum völligen Fernhalten von CO wurde Sauerstoff eingeleitet. Das Thermolement tauchte nackt in die Schmelze. Der Platintiegel verlor bei den Verss. (hauptsächlich durch Lösen in der Schmelze, zum Teil auch durch Verflüchtigung) jedesmal 0,02—0,6 g ($\approx 0,1\text{--}3,0\%$), und zwar beim Schmelzen von PbO am meisten und beim Schmelzen von Fe_2O_3 am wenigsten. *Rotes Eisenoxyd* geht bei 920—950° in die schwarze Modifikation über, sintert stark erst bei 1370°, der Temp. der beginnenden Zers., schmilzt von 1470° ab und erreicht je nach dem Grade der Zers. den völlig fl. Zustand zwischen 1525 und 1600° (den wahrscheinlichen F. des Fe_3O_4). Außer Fe_3O_4 existieren wohl noch andere *Eisenoxydulferrierte* mit höheren Fe_2O_3 -Gehalten. Gepulvertes *magnetisches Eisenoxydulferrit* oxydiert sich wieder beim Erhitzen von 500° ab zu unmagnetischem Fe_2O_3 . Von 450° ab verlieren die Eisenoxydulferrierte an Permeabilität und sind über 530° unmagnetisch. Von *Bleioxydulferrierten* existieren vermutlich folgende Verbb.: $3\text{PbO}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$; $3\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; $1\text{PbO}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$; $2\text{PbO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$; $1\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (bezw. $1\text{PbO}\cdot 1\text{FeO}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$). 12% Fe_2O_3 setzen den F. des PbO (885°) am weitesten herab (bis 752°). Bezüglich der weiteren Eigenschaften (relative Flüchtigkeit des PbO und Zers. des Fe_2O_3 in den Gemischen bei hohen Temp.; Verhalten gegen SS., H_2 , O_2 , SiO_2 ; D.; magnetisches Verhalten) muß auf das Original verwiesen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 447—62. 8/5. 483—91. 22/5. Charlottenburg. Metallhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Recoura, *Über die Unbeständigkeit des Ferrifluorsilicats und seine spontane Umwandlung in ein anderes Siliciumeisendoppelfluorid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 665; C. 1912. I. 1359.) Das Ferrifluorsilicat existiert nicht. Versucht man, das Salz nach den Angaben von BERZELIUS durch Sättigen von H_2SiF_6 mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder durch Umsetzung von Ferrisulfat mit Bariumfluorsilicat darzustellen, so spaltet es sich augenblicklich gemäß der Gleichung:



wobei es unter Verlust von $\frac{1}{3}$ seines Siliciumfluorids in ein anderes, beständigeres Doppelfluorid übergeht. Das abgespaltene SiF_4 wird dabei durch das W. in üblicher Weise in SiO_2 und H_2SiF_6 zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1618 bis 1620. [26/5.*].)

DÜSTERBEHN.

John A. Cranston, *Die Entstehung von Radiothorium aus Mesothorium 2*. Vf. untersuchte die Zunahme der α -Aktivität von reinem Mesothor 2, um festzustellen, ob zwischen Mesothor 2 u. Radiothor noch ein Zwischenkörper existiert. Mesothor 2 wurde hergestellt, indem zu einer Lsg., die Mesothor 1 und ca. 100 g BaCl_2 enthielt, einige Tropfen Thoriumnitrat in saurer Lsg. zugegeben wurden. Durch Fällung des Thoriums mit Ammoniak wurden Mesothor 2, Radiothor und Thorium B und C niedergeschlagen. Th und Radiothor wurden entfernt durch Lösen des Nd. in sehr wenig S., Neutralisieren u. Zugeben von Wasserstoffperoxyd. An Stelle von Wasserstoffperoxyd eignen sich auch noch andere Substanzen zu

dieser Trennung; die Verwendbarkeit verschiedener Substanzen geht aus folgender Tabelle hervor:

Reagens	% des abgetrennten Mesothorium 2	Reagens	% des abgetrennten Mesothorium 2
Ammoniak	16	Ammoniumnitrat . . .	74
Methylamin	11	Wasserstoffperoxyd . .	100
m-Nitrobenzoesäure . .	100		

Die letzten Spuren des Th B und Th C werden entfernt, indem man Pb u. Bi zugibt und mit H₂S mehrmals füllt. Das Filtrat wird dann zur Trockne eingedampft, und beim Glühen der Ammoniumsalze bleibt ein Überzug von reinem Mesothor 2 zurück. Die Kurve, welche die Änderung der α -Strahlenaktivität des Mesothor 2 wiedergibt, stimmt mit Ausnahme des ersten Teiles, der den ersten Stunden entspricht, gut überein mit einer Kurve, die sich theoretisch unter der Voraussetzung ergibt, daß Mesothor 2 unter direkter B. von Radiothor zerfällt. Die geringe anfängliche Abweichung von der theoretischen Kurve läßt die Möglichkeit offen, daß einige der Atome des Mesothor 2 unter Emission eines α -Teilchens zerfallen; die Zahl dieser Atome muß aber kleiner als 3 auf 10000 sein. (Philos. Magazine [6] 25. 712—15. Mai. Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Lab.) BUGGE.

E. Rutherford und H. Richardson, *Die Analyse der γ -Strahlen aus Radium B und Radium C*. Die von den Vff. ausgeführten Verss. ergaben, daß die γ -Strahlen des Radiums B sich aus mindestens zwei bestimmten Gruppen zusammensetzen, die exponential in Aluminium mit Absorptionskoeffizienten $\mu = 40$ u. $\mu = 51$ (cm)⁻¹ absorbiert werden. Die erste γ -Strahlenart ist weniger durchdringend als die in einer gewöhnlichen Fokusröhre erzeugten X-Strahlen. Die γ -Strahlen aus Radium C bestehen im wesentlichen aus einem Typus, der in Al exponential mit einem Koeffizienten $\mu = 0,115$ absorbiert wird. Die beim Ra B beobachteten Strahlungsgruppen konnten beim Ra C nicht wahrgenommen werden. Die Absorption der Strahlen durch Blei folgt keinem Exponentialgesetz. Es scheint, daß die in Frage stehenden Strahlungen als Typen „charakteristischer“ Strahlungen (analog der von X-Strahlen in den Elementen erzeugten charakteristischen Strahlung) aufzufassen sind. (Philos. Magazine [6] 25. 722—34. Mai. [6/3.] Manchester. Univ.) BUGGE.

O. M. Corbino, *Thermocalorimetrische Untersuchungen über Platin bei hoher Temperatur*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 188; C. 1912. I. 1176.)

Die direkte Best. von c_p : $\frac{d\tau}{dt}$ (c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck, τ Widerstand, t Temp.) gestaltet die Auswertung von c_p , sobald der Widerstand als Temperaturfunktion bekannt ist. Der Widerstand des Platins wird bis 1500° zur Kontrolle teilweise neu bestimmt. Von c_p kann man dann mit Hilfe der Formel von NERNST und LINDEMANN zu c_v übergehen. Man erhält für c_v in willkürlichen Einheiten:

t	510°	740°	956°	1210°	1525°
c_v	215	219	225	233	244

Die Zunahme von c_v mit der Temp. ist deutlich. Die Atomwärme wird bei 500° 6,47, bis 1500° 7,37, also wesentlich höher als nach DULONG-PETIT. Eine weitergehende Anwendung der Methode zu Temperaturbestst. ist wegen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme bei höheren Temp. nicht möglich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 684—90. 18/5.) BYK.

Ludwig Ramberg, *Über die Einwirkung von komplexbildenden Säuren oder ihren Salzen auf Platoammoniakverbindungen. I. Reaktionen mit Kaliumxanthogenat.* Verschiedene SS. reagieren mit Platoammoniakverb., besonders mit den in die cis-Reihe gehörenden, glatt unter Abspaltung von Ammoniumsalz und B. von Substanzen, welche ihrer Formel nach Platosalze der betreffenden SS. wären, aber in den meisten Fällen als innere Komplexsalze aufzufassen sind. Diese Rk., welche sich durch die Gleichung $Pt(NH_3)_2X_2 + 2HAc = PtAc_2 + 2NH_4X$ wiedergeben läßt, bietet die Möglichkeit, die Frage nach dem Auftreten von Stellungswechsel bei Substitutionen an komplexen Platinverb. von teilweise neuen Gesichtspunkten anzugreifen.

Bei der *Einwirkung von Kaliumxanthogenat* (2 Mol.) auf *cis-Dinitratodiamminplatin* (Platosemidiamminnitrat, 1 Mol.) entsteht *Platoxanthogenat*, $Pt(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)_2$, neben KCl u. NH_3 u. einem braunen, stickstoffhaltigen, amorphen Pulver, welches mit der bei der Einw. von NH_3 auf Platoxanthogenat in Chloroformlsg. gebildeten Substanz identisch sein dürfte. Wird das von der Platoammoniakverb. abgespaltene NH_3 durch Zusatz von Essigsäure gebunden, so wird nur wenig von dem braunen Nebenprod. gebildet, u. die Ausbeute an Platoxanthogenat steigt auf 90% der theoretischen. Ganz ähnlich verläuft die *Rk. zwischen Kaliumxanthogenat und cis-Dichlorodiamminplatin* („Peyrones Chlorid“, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, in Ggw. von Essigsäure. Wenn man in diesem Falle nur 1 Mol. Xanthogenat auf 1 Mol. des Chlorids einwirken läßt, so tritt nur die Hälfte des Chlorids in Rk., die andere Hälfte bleibt unverändert, u. eine gemischte Verb. $PtCl(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)$ oder $Pt(NH_3)(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)$ wird nicht oder wenigstens nur in sehr kleiner Meuge gebildet. Bei der *Rk. zwischen Kaliumxanthogenat* (2 Mol.) u. *trans-Dinitratodiamminplatin* (Platosamminnitrat, 1 Mol.) erhält man dagegen in fast quantitativer Ausbeute *Dixanthogenatodiamminplatin*, $Pt(NH_3)_2(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)_2$, als fast farbloses, mikrokristallin. Pulver, welches in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zers. l. ist. In diesem Falle wird NH_3 nicht abgespalten, was ein neuer Beleg dafür ist, daß das Ammoniak in trans-Stellung fester gebunden ist, als in cis-Stellung. Indessen gibt die Verb. $Pt(NH_3)_2(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)_2$ leicht NH_3 ab, z. B. beim Lösen in Eg., u. man erhält das bekannte Platoxanthogenat. — Es scheint also, daß beim Xanthogenat nicht zwei stereoisomere Formen wie beim Platoäthylthioglykolat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 580; C. 1910. I. 1124) existieren. Das dürfte so zu erklären sein, daß die gesamte Affinität des Platinatoms von den beiden *Thiolschwefelatomen* in Anspruch genommen wird, so daß keine Nebenvalenzen für die *koordinative Bindung des Thionschwefels* übrig bleiben. In diesem Falle sind stereoisomere Formen offenbar ausgeschlossen. Oder auch die Thionschwefelatome sind durch Nebenvalenzen an das Zentralatom gebunden, aber diese Bindung ist so schwach, daß das System sehr leicht in die bevorzugte Lage „umklappt“, d. h. nur eine der beiden Formen ist existenzfähig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1696—1700. 7/6. [30/4.] Chem. Inst. Univ. Lund.)

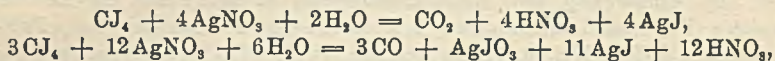
BLOCH.

Organische Chemie.

Marcel Lantenois, *Über einige neue Eigenschaften des Tetrajodkohlenstoffs und dessen Bestimmung in Gegenwart von Jodoform* (vgl. S. 27). CJ_4 wird durch H bereits bei 100° in Jodoform und HJ zerlegt, welch letzterer eine weitere Reduktion zu CH_2J_2 und CH_3J bewirkt. — Alkoh. Kalilauge ruft bereits bei 30 bis 40° gleichfalls eine Reduktion des CJ_4 hervor, die von einer geringen B. von Methan begleitet ist. — Natriumammonium reagiert in Ggw. von fl. NH_3 auf CJ_4 unter B. von ca. $\frac{1}{3}$ der theoretisch zu erwartenden Menge Methan, frei von Äthylen

und Acetylen. $\frac{1}{6}$ des Kohlenstoffs findet sich als NaCN vor; daneben wird eine geringe Menge von Methylamin und einer guanidinartigen Base gebildet. — Durch O wird das CJ_4 selbst im Dunkeln vollständig in Jod und Kohlenstoffoxyd zerlegt, wclch letzteres sich weiter unter Entw. von CO und etwas CO_2 zersetzt. Licht beschleunigt diesen Prozeß. Luft wirkt langsamer ein unter Entw. von Jod und CO; bei 100° ist diese Zers. eine sehr rasche. Die Lsgg. des CJ_4 zers. sich unter der Einw. des O in der gleichen Weise. — CO_2 ist gegen festes oder gel. CJ_4 wirkungslos. — Mit einer gewissen Anzahl von Chlorverbb. der Metalloide reagiert das CJ_4 unter B. der entsprechenden Jodide und eines Chlorjodkohlenstoffs.

Eine 20%ig. wss. $AgNO_3$ -Lsg. reagiert mit CJ_4 in folgendem Sinne:



während Jodoform unter den gleichen Bedingungen CO und AgJ liefert. Da das bei der Zers. durch $AgNO_3$ entstehende Gasvolumen für 1 g CJ_4 42,9 ccm, für 1 g CHJ_3 56,6 ccm beträgt, so läßt sich die obige Rk. gut zur Best. des CJ_4 in Ggw. von Jodoform verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1629—31. [26/5.*])

DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens und J. Aboulenc, *Darstellung vom Octanol sich ableitender Ester durch die Methode der Verfasser; Bemerkungen zu dem Prinzip dieser Methode.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1254; C. 1913. I. 530.) Die Darst. von Octanol-ester gelingt in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man in der l. c. angegebenen Weise das Gemisch aus 1 Mol. Octanol und 1,05 Mol. der organischen S. unter Zusatz von 2—3% H_2SO_4 1 Stde. auf eine 100° nicht übersteigende Temp. erhitzt. dargestellt wurden folgende Ester. Formiat, Kp.₇₄₄ 184°, D.¹⁴ 0,8642, Acetat, Kp.₇₄₄ 194,5°, D.¹⁴ 0,8626, Propionat, Kp.₇₄₄ 211,5°, D.¹⁴ 0,8611, Butyrat, Kp.₇₄₄ 227,5°, D.¹⁴ 0,8592, Isobutyrat, Kp.₇₄₄ 220°, D.¹⁴ 0,8554, Isovalerat, Kp.₇₄₄ 236,5°, D.¹⁴ 0,8540, Phenylacetat, Kp.₃₅ 195°, D.¹⁴ 0,9503. — Im Anschluß hieran legen Vf. dar, daß die obige Methode auf einem ganz anderen Prinzip (Katalyse) beruhe, als das Verf. von E. FISCHER u. SPEIER, bei welchem 30—60% H_2SO_4 in verd. Zustande verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1620—23. [26/5.*]) DÜSTERB.

R. Dionneau, *Über die Hexenäther-1,5, $RO(CH_2)_4CH:CH_2$.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 329; C. 1910. II. 16.) Unters. des Phenoxyhexens. Läßt man auf 1 Mol. *Phenoxyjodpropan-1,3*, $C_6H_5O(CH_2)_3J$, in Ggw. von Ä. in der Kälte 1 Atom Na einwirken, so erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial, Diphenoxyhexan (Hauptprod.) und Phenoxypropan das *Phenoxyhexen-1,5*, $C_{11}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, Kp. 249°, Kp.₃₅ 145°, D.⁰ 0,9553. — *Phenoxydibromhexan-1,5,6*, $C_{12}H_{18}OBr_2$, aus den Komponenten in Chloroformlsg. unter starkem Kühlen, Kp.₃₅ 208° unter Zers. und Polymerisation, D.⁰ 1,5415. — Wird Phenoxyhexen mit überschüssiger, rauchender HJ behandelt, so tritt Spaltung in Phenol u. *Dijodhexan-1,5*, $C_6H_{12}J_2 = J(CH_2)_4CHJ \cdot CH_3$, Kp.₃₅ 160°, erstarrt bei 0° nicht, D.⁰ 2,047, ein, während bei Anwendung der äquimolekularen Menge gasförmiger HJ in der Hauptsache *Phenoxyjodhexan-1,5* $C_{12}H_{17}OJ = C_6H_5O(CH_2)_4 \cdot CHJ \cdot CH_3$, Fl., Kp.₃₅ 205°, D.⁰ 1,4385, entsteht. Wird bei der letzteren Rk. eine Temperatursteigerung möglichst vermieden, so erhält man neben Phenoxyjodhexan als Nebenprodd. *Jodhexen-1,5* (?), $C_6H_{11}J = J(CH_2)_4CH : CH_2$, Kp. 183°, Kp.₃₅ 84°, D.⁰ 1,516, $n_D^{16} = 1,519$, addiert augenblicklich Brom. — Das Mg-Derivat des Phenoxyjodhexans wird durch W. unter B. von *Phenoxyhexan*, $C_{12}H_{18}O$, farblose Fl., Kp. 246°, D.⁰ 0,9427, zers. Beim Erhitzen dieses Phenoxyhexans mit HJ entsteht das n., primäre *Jodhexan*, $C_6H_{13}J$, von FRANCHIMONT u. ZINCKE, Kp. 179—180°, D.⁰ 1,473. — Phenoxyhexen-1,5 liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der Kälte

Ameisensäure und *Phenoxyvaleriansäure*, bei der Oxydation mittels Ozon u. Zers. des gebildeten Ozonids *Phenoxyvaleriansäure*, Ameisensäure u. *Phenoxyvaleraldehyd*, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_4CHO$, Kp.₃₀ 160—180° unter Polymerisation.

Synthese des *Äthoxyhexens-1,5*. *Äthoxyhexen-1,5*, $C_2H_5O(CH_2)_4CH:CH_2$, aus dem Mg-Derivat des Äthoxyjodpropans-1,3 und Allyljodid, Fl., Kp. 143°, identisch mit dem bei der Synthese des Diäthoxyhexans entstehenden Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 519—25. 5/6. [7/5.]) DÜSTERBEHN.

Georges Dupont, *Katalytische Hydrierung der γ -Acetylen glykole in Gegenwart von Palladiumschwarz*. Während bei der Hydrierung der γ -Acetylen glykole in Ggw. von Platinschwarz in den meisten Fällen ein Gemisch des gesättigten Glykols mit dem gesättigten Alkohol, aber niemals der gesättigte KW-stoff gebildet wird, entsteht als Hauptprod., bisweilen auch als einziges Reaktionsprod. der gesättigte KW-stoff, wenn das Pt durch Palladiumschwarz ersetzt wird. — I. Aliphatische Glykole. Die Hydrierung ist hier eine begrenzte u. liefert ein Gemisch der drei möglichen Prodd. Aus s. *Dimethylbutindol* erhält man eine größere Menge *Hexan*, eine geringere Menge *Hexanol* u. wenig s. *Dimethylbutandiol*, Kp. 215°. — s. *Tetra-methylbutindiol* liefert nahezu gleiche Mengen von *Dimethyl-2,5-hexan*, Kp. 109 bis 110°, $n_D = 1,3936$, und *Dimethyl-2,5-hexanol-2*, Kp. 152—154°, $n_D = 1,4206$. Aus s. *Dimethyldiäthylbutindiol* erhält man fast ausschließlich *Dimethyl-3,6-octan*, Kp. 159 bis 160°, $D_{15} 0,7402$, $n_D = 1,4145$, neben einer geringen Menge des gesättigten Alkohols. Die Hydrierung des s. *Tetraäthyl-* und *Diisobutylbutindiols* führt zu einem Gemisch des gesättigten KW-stoffes, Alkohols und Glykols. Das s. *Tetra-propylbutindiol* endlich liefert fast ausschließlich *Tetrapropylbutandiol*, F. 43°.

II. Aromatische Glykole. Hier entsteht ausschließlich der gesättigte KW-stoff. So erhält man aus s. *Diphenylbutindiol* quantitativ *Diphenylbutan*, F. 52°, aus s. *Dimethyldiphenylbutindiol* quantitativ *Diphenyl-2,5-hexan*, farblose Fl., Kp.₁₂ 185, $D_{15} 0,9634$, $n_D = 1,5440$, Mol.-Refr. 78,0, ber. 78,38. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1623—25. [26/5.*]) DÜSTERBEHN.

Jean Nivière, *Einwirkung des α -Monochlorhydrins und des Epichlorhydrins auf die Mononatriumverbindung des Glycerins*. Ein bequemes Verf. zur Darst. des α -Monochlorhydrins besteht darin, technisches Glycerin bei 120—130° mit HCl-Gas zu sättigen; Ausbeute 660 g aus 1 kg Glycerin. Bei der Einw. von α -Monochlorhydrin auf das Mononatriumderivat des Glycerins entsteht in der Hauptsache *Glycid* neben Glycerin und 2—3% *Diglycerinalkohol*. — Zur Darst. des *Epichlorhydrins* löst man die 1,5- bis 2-fach theoretische Menge KOH in möglichst wenig W., hängt den Kolben in ein sd. Wasserbad, evakuiert auf 120 mm Druck u. läßt das Dichlorhydrin zutropfen, wobei das Epichlorhydrin in dem Maße seiner B. zusammen mit dem W. abdestilliert; Ausbeute 95%. Mit dem Mononatriumderivat des Glycerins reagiert das Epichlorhydrin unter B. eines *Polymeren des Anhydrids des Diglycerinalkohols*, weiße, amorphe, schwach elastische M., unl. in W., A., Ä., Pyridin. Diacetylderivat, wl. in sd. Pyridin, gleicht im Äußeren dem nicht acetylierten Prod., zers. sich wie dieses beim Erhitzen, ohne zu schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1628—29. [26/5.*]) DÜSTERBEHN.

Félix Bidet, *Begrenzte Verdrängung des Monoäthylamins durch Ammoniakgas*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 315; C. 1913. I. 1003.) Studiert wurde das System NH_3 -Gas + Äthylaminchlorhydrat fest und die Umkehrung dieser Rk.: Äthylamin fl. + NH_4Cl fest. Es ergab sich, daß das System NH_3 + Äthylaminchlorhydrat den bereits untersuchten Systemen mit Amylamin, Isoamylamin und Äthylendiamin hinsichtlich des Reaktionsmechanismus vollkommen gleicht. Die

l. e. aufgestellte Theorie ist also auch hier zutreffend, und man kann annehmen, daß mehrere basische Salze existieren, welche durch Einw. des vom NH_3 verdrängten Amins teils auf das ursprüngliche neutrale Chlorhydrat, teils auf ein anderes, bereits entstandenes basisches Salz gebildet worden sind. Diese gemischten Salze entsprechen der allgemeinen Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$. Die graphische Wiedergabe der Resultate zeigt für eine gegebene Temp. eine Reihe von Absätzen an, welche einem bestimmten Salz entsprechen, das um so basischer ist, je größer die NH_3 -Konzentration war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1613—15. [26/5.*]) DÜSTERBEHN.

V. Grignard, *Das Magnesium in der organischen Chemie*. Vortrag über die Geschichte, Darst., Konstitution u. Rkk. der Organomagnesiumverb., gehalten am 11. Febr. 1913 in der Soc. chim. de France zu Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. I—XXXVII. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Versuche über die bei der Fäulnis von l-Asparaginsäure entstehenden Abbaustufen. Eine neue Methode zum Nachweis von β -Alanin*. Übereinstimmend mit NEUBERG u. CAPPEZZUOLI (Biochem. Ztschr. 18. 424; C. 1909. II. 512) konnten bei der Fäulnis der Asparaginsäure in Lsgg., die einmal eine Pseudodiphtherieart (vorherrschend), eine Art aus dem Colistamm, und eine Kokkenart, ein anderes Mal den Kartoffelbacillus (vorherrschend), Proteus und eine Kokkenart enthielten, die B. von Bernsteinsäure, Propionsäure u. Ameisensäure nachgewiesen werden. Zum Nachweis wurde die Estermethode benutzt. Sie bietet ein ausgezeichnetes Trennungsmittel von Säuren, die als Abbaustufen bei der Fäulnis von Aminosäuren entstehen u. a., weil die unveränderten Aminosäuren bei der Veresterung Esterchlorhydrate bilden, während die desaminierten Säuren die freien Ester geben, so daß sie leicht mittels Ä. getrennt werden können. Eine B. von β -Alanin bei Fäulnis von Asparaginsäure, die ACKERMANN (Ztschr. f. Biologie 56. 87; C. 1911. II. 374) angegeben hat, konnte nicht nachgewiesen werden. Aus den Resultaten ergibt sich die Notwendigkeit einer genauen Angabe der in der Fäulnisflüssigkeit vorhandenen Mikroorganismen.

β -Alaninäthylesterchlorhydrat, erhalten durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Suspension von β -Alanin (F. 200°) in der 3-fachen Menge A.; F. 64°; blieb nach 2-monatigem Aufbewahren im Exsiccator über H_2SO_4 unverändert; gibt in Lsg. mit der berechneten Menge Natriummethylat β -Alaninäthylester vom Kp.₁₄ 58°, der sich bei der Dest. teilweise in Ammoniak und Acrylsäureester zers. nach der Gleichung: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$. Diese Zers. kann als scharfer Nachweis des β -Alaninäthylesters benutzt werden wegen des Auftretens der stechend riechenden Acrylsäuredämpfe. — Reines β -Alanin gibt beim gelinden Erwärmen mit Alkali oder Bleioxyd B. von Ammoniak; die erhaltene Lsg. reduziert momentan KMnO_4 -Lsg. in der Kälte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 112—30. 15/5. [12/4.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Emil Abderhalden, Georg Fromme und Paul Hirsch, *Die Bildung von γ -Aminobuttersäure aus d-Glutaminsäure unter dem Einfluß von Mikroorganismen*. Nachdem bei nochmaliger öfterer Wiederholung des Vers. von ACKERMANN (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 273; C. 1911. I. 474) unter den von ihm angegebenen Bedingungen bei einer Temp. von 37° (vgl. auch ABDERHALDEN, KAUTZSCH, Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 294; C. 1913. I. 513) ein Abbau von Glutaminsäure zu γ -Aminobuttersäure nicht erhalten werden konnte, gelang es bei Anwesenheit von verschiedenen Hefen u. grampositiven Kokken (teils Diplokokken, teils Staphylokokken) in der Fäulnisflüssigkeit schließlich, bei der Fäulnis von Glutaminsäure,

die bei alkal. Rk. mit verfaultem Pankreasgewebe durchgeführt wurde, γ -Aminobuttersäure zu erhalten. Die ganz ungleichen Befunde werden auf eine verschiedenartige Bakterienflora zurückgeführt; sie lassen gleichzeitig schließen, daß die γ -Aminobuttersäure kein regelmäßig auftretendes Abbauprod. der Glutaminsäure ist, oder daß sie immer nur in Spuren gebildet und gleich weiter zers. wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 131—35. 15/5. [12/4.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

E. W. Dean, *Über die Hydrolyse der Ester substituierter aliphatischer Säuren. 6. Verseifung von Hydroxy- und Alkoxyacetaten und -propionaten durch Natriumhydroxyd.* (Vgl. S. 135.) In Fortsetzung der Unters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 69—74; C. 1912. II. 704) über die saure Verseifung substituierter Fettsäureester wird jetzt die alkalische Verseifung kinetisch untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten, in der K die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung u. k die Affinitätskonstante der betreffenden Säure bedeutet:

Ester	K_0	K_{25}	k
Äthylacetat	1,17	6,56	0,001 8
Äthylglykolat	12,9	65,3	0,015 2
Äthylmethoxyacetat	36,4	128	0,033 5
Äthyläthoxyacetat	15,9	64,8	0,023 4
Äthylpropoxyacetat	12,7	52,1	—
Äthylpropionat	1,14	5,94	0,001 34
Äthyllactat	14,6	63,7	0,013 8
Äthylglycerat	9,02	57,3	0,022 8
Äthyl- α -äthoxypropionat.	2,07	9,29	—
Äthyl- β -äthoxypropionat.	1,07	5,02	—

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in aliphatischen Estern erhöht die Verseifungsgeschwindigkeit, allerdings in verschiedenem Maße. Alkoxygruppen vermögen sowohl beschleunigend wie auch verzögernd zu wirken, wobei auch die Stellung der Gruppe im Molekül von Bedeutung ist. Die β -substituierten Ester zersetzen sich weniger rasch als die α -substituierten, was auch bei der sauren Verseifung beobachtet wurde. Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit und der Affinitätskonstanten der entsprechenden Säure besteht ein gewisser Parallelismus. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 605—10. Juni. Chem. Kent Lab. d. YALE Univ.)

MEYER.

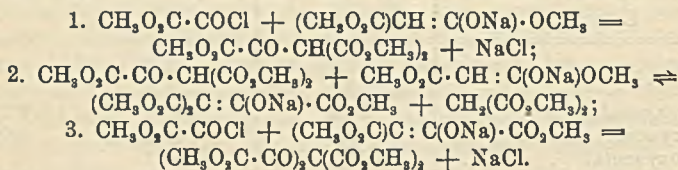
Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* 25. Mitteilung. *Autoxydationen.* IV. (Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 127; C. 1913. I. 1413.) Der Inhalt dieser Abhandlung ist identisch mit dem Inhalt des gleichnamigen Referats auf S. 136. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 539—47. 4/5.)

CZENSNY.

Roland Scholl und Wilhelm Egerer, *Über vermeintlichen und wirklichen Oxalmalonsäureester und die synthetische Verwendbarkeit des Methantricarbonsäureesters.* Die Angaben von KURREIN (Monatshefte f. Chemie 26. 373; C. 1905. I. 1375) über Oxalmalonsäuretriäthylester, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, sind durchwegs irrtümlich. Nach BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 78; C. 98. I. 440) entsteht dieser Ester aus Natriummalonester und Äthylaldehydchlorid und soll von dem beigemengten Malonester durch Vakuumdest. getrennt u. als Fl. vom Kp_{10} 220° erhalten werden können. Bei dieser Dest. beginnt indes eine Entw. von CO schon bei ca. 60°, erreicht bei 170—180° ihren Höhepunkt und ist bei 200° beendet, so

daß das von BOUVEAULT bei 220° erhaltene Destillat nicht aus obigem Ester bestanden haben kann. Die Aufklärung der in Frage kommenden Rkk. gelang, als die Verss. aus der Äthylester- in die Methylsterreihe übertragen wurden. — Aus Natriummalonsäuredimethylester in k. Ä. und *Methyloxalylichlorid* (Oxalmethylestersäurechlorid), $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{COCl}$ — für dessen Darst. aus Methylidichlorglykolsäuremethylster, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CCl}_2\text{OCH}_3$, durch Abspaltung von Methylchlorid im fein verteilten Platin ein wirksamer Katalysator gefunden wurde —, entsteht nicht der erwartete Oxalmalonsäuretrimethylester, sondern *Dioxalmalonsäuretetramethylester*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, der beim Erhitzen CO abspaltet unter B. von Oxalmethantricarbonsäuretetramethylester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$.

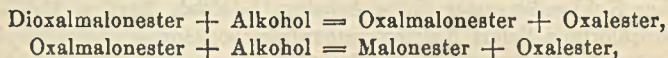
Die B. des Dioxalmalonsäuretetramethylesters verläuft in 3 Phasen, deren erste in der B. von Oxalmalonsäuretrimethylester, die 2. in der Umsetzung dieses Esters mit Natriummalonsäureester als dem Salz der schwächeren S. unter B. von Natriumoxalmalonsäureester und freiem Malonsäureester, die 3. in der B. des Dioxalmalonsäuretetramethylesters aus Natriumoxalmalonsäuretrimethylester und Oxalmethylestersäurechlorid besteht:



Der Dioxalmalonsäuretetramethylester entsteht als Hauptprod., einerlei ob das Oxalmethylestersäurechlorid im Unter- und Überschuß zur Verwendung gelangt, ob es zum Natriummalonsäureester hinzugefügt wird oder umgekehrt, selbst dann, wenn der Natriummalonsäureester in einen großen Überschuß von unverd. Oxalmethylestersäurechlorid eingetragen wird (wobei das NaCl in kolloidaler Lsg. bleibt). Diese unter allen Umständen überwiegende B. von Dioxalmalonsäuretetramethylester ist nur ein Grenzfall der Tatsache, daß die Umsetzung von Natriummalonester mit Halogenalkylen in der Regel und mit Halogenverb. negativer Reste immer unter gleichzeitiger B. von Mono- u. Diderivaten verläuft. Die Umsetzung von Natriummalonsäureester mit Oxalmalonsäureester (Phase 2) vollzieht sich also viel rascher als mit Oxalesterchlorid (Phase 1); das entspricht der Feststellung, daß Oxalmalonsäureester nicht nur in kristallisierter Form reines Enol, sondern auch in Lsg. ganz (Benzol) oder weitgehend enolisiert ist. Ganz allgemein ist anzunehmen, daß mit zunehmender Acidität der in den Malonsäureester einzuführenden Gruppen das Ausbeuteverhältnis von Mono- zu Diacylderivat sich zugunsten des letzteren verschiebt.

Dioxalmalonsäuretetramethylester wird durch Wasser, Alkohol, Ammoniak, Phenylhydrazin u. Anilin schon bei gewöhnlicher Temp. leicht in Oxalsäure, bzw. deren Derivate und Malonsäureester gespalten. Dieses Verhalten erklärt sowohl seine Leichtlöslichkeit in verd. NaOH als auch die Farbenreaktion mit alkoh. FeCl_3 , indem im letzteren Fall der nicht enolisierbare Dioxalmalonsäuretetramethylester durch den A. über den enolisierbaren, die Färbung verursachenden Oxalmalonsäuretrimethylester zu Oxalsäure- und Malonsäureester abgebaut wird; dementsprechend wird die alkoh. Lsg. des Tetramethylesters mit einem Tropfen FeCl_3 gelb, nach 5–10 Min. kräftig rot und in einigen Stunden wieder farblos. — Der aus Dioxalmalonester durch Kohlenoxydspaltung erhältliche Oxalmethantricarbonsäuretetramethylester erleidet durch h. CH_3OH alkoholysische Spaltung in Methantricarbonsäureester und Oxalsäuremethylster. Bemerkenswert ist seine Beständigkeit beim Erhitzen. — Zur Darst. von Oxalmalonsäureester wurden äquimolekulare Mengen

Dioxalmalonsäuretetramethylester und CH_3OH in Benzollsg. bis zum Verschwinden des CH_3OH , gemessen am Nichtmehrwachsen der Ausbeute, in Rk. gebracht. Oxalmalonsäuretrimethylester ist in benzolischer Lsg. reines Enol (Oxyäthyltricarbonsäureester); die Menge des entstandenen Esters läßt sich demnach nach MEYERS titrimetrischer Brommethode zur Enolbest. ermitteln. Die Rk. ist unter obigen Bedingungen bei Zimmertemp. (ca. 18°) nach 30 Tagen, bei 50° nach 7 Tagen praktisch beendet; in beiden Fällen entsteht annähernd gleich viel Oxalmalonsäuretrimethylester (0,7146, bzw. 0,6563 Mol. aus 1 Mol. Dioxalmalonsäureester). Mit wachsender Zeit nähern sich die Ausbeuten einem Grenzwert, der in beiden Fällen ungefähr der gleiche zu sein und bei ca. 0,72 Mol. Oxalmalonsäureester zu liegen scheint. Diese Maximalausbeute ist bei gegebenen Anfangskonzentrationen bedingt durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden aufeinanderfolgenden Vorgänge:



das ungefähr 7 : 1 beträgt. — In kürzerer Zeit und mit etwa derselben Ausbeute ermöglicht Natriummalonsäureester die Spaltung des Dioxalmalonsäuretetramethylesters und Darst. des Oxalmalonsäuretrimethylesters. Man kann die Spaltung des Dioxalmalonsäureesters durch Natriummalonester auch mit seiner Darst. aus Natriummalonester und Oxalesterchlorid in einer Operation vereinigen und den Oxalmalonsäuretrimethylester so scheinbar unmittelbar aus 2 Mol. Natriummalonester und 1 Mol. Oxalesterchlorid erhalten; daß es sich dabei in Wirklichkeit, jedenfalls zur Hauptsache, um eine aus wenigstens 4 Phasen zusammengesetzte Rk. handelt, erhellt daraus, daß sie erst bei ca. 50° zu faßbaren Mengen Oxalmalonsäuretrimethylester führt, während Dioxalmalonsäureester schon unter 0° entsteht. — Oxalmalonsäuretrimethylester ist l. in verd. Na_2CO_3 und wird von Na in absol. Ä. nicht angegriffen. — In fester Form ist er reines Enol; dasselbe gilt für die benzolische Lsg., die höchstens 0,04%, vielleicht gar kein Keton enthält. Enolgehalt 2%iger Lsgg. bei 18° : Chlf. 92,65%; Aceton 78,7%; Eg. 6,2% (?). Im Schmelzfluß muß der Ester, wenigstens oberhalb 120° , etwas Keton enthalten, da er bei 120 – 130° beginnt, sich unter Entw. von CO und B. von Methantricarbonsäureester zu zers.

Äthylesterreihe. *Oxaläthylestersäurechlorid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{C}\cdot\text{COCl}$, wird analog wie das Methylesterchlorid dargestellt. Mit Natriummalonsäurediäthylester liefert es *Oxalmalonsäuretriäthylester* und *Dioxalmalonsäuretetraäthylester*, letzteren in weit überwiegender Menge. Beim Dest. unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum unterliegt das Gemisch in beiden Anteilen der Kohlenoxydspaltung, wobei der Oxalmalonsäuretriäthylester in Methantricarbonsäuretriäthylester, der Dioxalmalonsäuretetraäthylester in Oxalmethantricarbonsäuretetraäthylester übergeht; der von BOUVEAULT durch Dest. herausgeholt vermeintliche Oxalmalonsäureester war *Oxalmethantricarbonsäureäthylester*, dessen prozentische Zus. von der des Oxalmalonsäuretriäthylesters nur ganz wenig verschieden ist. Oxalmalonsäuretriäthylester u. Dioxalmalonsäuretetraäthylester lassen sich auch im Kathodenvakuum nicht unzers. destillieren. — Oxalmalonsäuretriäthylester (Oxyäthyltricarbonsäuretriäthylester) ließ sich durch stufenweisen Zusatz von Na zum Estergemisch in Form seines Na-Salzes abscheiden; Dioxalmalonsäureester wird dabei unmittelbar nicht, Malonsäureester infolge seiner geringeren Acidität erst nach dem Oxalmalonsäureester angegriffen. — Dioxalmalonsäuretetraäthylester ließ sich aus dem BOUVEAULTSchen Estergemisch nicht direkt absondern, ist aber leicht aus Natriumoxalmalonsäuretriäthylester u. Äthyl-oxalylchlorid synthetisierbar.

Über die synthetische Verwendbarkeit des Methantricarbonsäure-

esters. Bei früheren Verss. von Synthesen mit dem Methantricarbonsäureester ist unter Bedingungen gearbeitet worden — Ggw. von Alkohol, also auch von Na-Alkoholat —, unter denen der Ester zu Malonsäureester abgebaut wird. Bei Ausschluß von A. können typische Synthesen mit Na-Acetessigester und Na-Malonsäureester auch mit Na-Methantricarbonsäureester ausgeführt werden. Allerdings verlaufen bei diesem die Umsetzungen bedeutend langsamer, und die Reaktionstemp. müssen erheblich höher genommen werden, aber man erhält infolge der Unmöglichkeit des Eintritts von mehr als einer Gruppe leicht reine Verb. — Aus Natriummethantricarbonsäureester u. Halogenalkylen entstehen die Alkylmethantricarbonsäureester (Paraffin- α, α, α -tricarbonsäureester). Na-Alkoholat spaltet diese schon bei gewöhnlicher Temp. in Kohlensäureester u. Na-Alkylmalonsäureester. Der Abbau des Methantricarbonsäureesters selbst zu Malonsäure durch verseifende Mittel führt wahrscheinlich nicht über die Methantricarbonsäure, sondern über Kohlensäureester (beim Arbeiten in alkoh. Lsg.) u. Malonsäureester. — Mit Säurechloriden liefert Natriummethantricarbonsäureester die Acylmethantricarbonsäureester, z. B. Acetmethantricarbonsäureester, die durch äquimolekulare Mengen von Na-Alkoholat anscheinend nach 2 Richtungen gespalten werden: einerseits unter B. der dem angewandten Säurechlorid entsprechende Ester u. von Na-Methantricarbonsäureester, andererseits in derselben Richtung wie die Alkylmethantricarbonsäureester unter B. von Kohlensäureester u. Acylmalonsäureester. — Die aus Na-Methantricarbonsäureester und Oxalestersäurechloriden dargestellte Oxalmethantricarbonsäuremethyl- und -äthylester sind mit den Prodd. der Kohlenoxydspaltung der Dioxalmalonsäureester identisch. — Chlorameisensäureester reagieren mit Na-Methantricarbonsäureestern unter B. der *Methantetracarbonsäureester*, die für sich ganz beständige, unzers. sd. Verb. sind. Durch Lauge oder Alkoholat werden sie zunächst zu Methantricarbonsäureestern, durch verd. H_2SO_4 zu Malonsäure abgebaut. Von Br werden sie ebensowenig angegriffen wie Dioxalmalonsäureester, auch nicht von BAEYERS Reagens auf Äthylendoppelbindungen.

Experimenteller Teil. I. Synthesen in der Reihe der Oxalmalonsäureester. A) Methylesterreihe. (Teilweise mitbearbeitet von Emil Heuser.) Bei der Darst. des *Methyldichlorglykolsäuremethylesters* (*Dichlorglykolsäuredimethylesters*) durch 12—18-stdg. Erhitzen molekularer Mengen von Oxalsäuredimethylester und PCl_5 auf 130—135° bleiben beträchtliche Mengen Oxalsäureester unangegriffen und sind aus dem Reaktionsgemisch nur schwer vollkommen zu entfernen; Ausbeute nicht über 35% der Theorie. Besser erhitzt man 1 Mol. Oxalsäureester mit $1\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 30 Stdn. auf 130—135°; Ausbeute 80—90% der Theorie. Bei höherer Temp. werden leicht größere Mengen von Methylchlorid abgespalten unter B. von Methyloxalsäurechlorid. — Die Abspaltung von Methylchlorid erfolgt aus reinem Dichlorester außerordentlich langsam; sehr viel rascher, aber nicht in allen Fällen, erfolgt sie, wenn man dem reinen Ester etwas von der ihm vorausgehenden Fraktion beimischt, insbesondere bei Ggw. scharfkantiger Materialien. Der hier wirksame Katalysator ließ sich nicht isolieren; er entsteht anscheinend in umso größerer Menge, je höher man bei der Darst. des Dichloresters erhitzt. Bei Ggw. von fein verteilter Pt läßt sich die Abspaltung von Methylchlorid beim Kp. des Dichloresters (ca. 180°) in wenigen Stunden zu Ende führen (Dichlorester mit einer minimalen Menge Platinmohr im Ölbad von 200°); Ausbeute an einem *Oxalmethylestersäurechlorid* 60% der Theorie.

Dioxalmalonsäuretetramethylester (α, γ -Diketopropan- $\alpha, \beta, \beta, \gamma$ -tetracarbonsäuretetramethylester, $C_{11}H_{12}O_{10} = (CH_3O_2C \cdot CO)_2C(CO_2CH_3)_2$, aus Na-Malonsäuredimethylester u. 1 At. Na in Ä.) mit 1 Mol. Oxalmethylestersäurechlorid in Eis-Kochsalzmischung; Ausbeute bis zu 70% der Theorie. Geringer ist die Ausbeute bei Verwendung von „Dinatriummalonsäureester“. Dioxalmalonsäuretetramethylester bildet farblose Nadeln

oder Prismen (aus Bzl. oder Chlf.), F. 97,5–98°; kaum l. in Lg., wl. in Ä., ll. in Bzl., noch leichter in Chlf.; wird von Br oder KMnO_4 in Sodalsg. nicht angegriffen. Eisenchloridrk. s. o. Unverändert l. in farbloser HNO_3 (D. 1,52); konz. H_2SO_4 löst etwas schwerer u. scheidet ihn nur bei sofortigem Eingießen in Eiswasser wieder unverändert aus. An feuchter Luft verflüssigt sich der Ester nach einiger Zeit unter B. von Oxalsäure und einem nach Malonester riechenden Öl; dieselbe Umwandlung erfolgt mit 25 Tln. W. bei Zimmertemp. in wenigen Stdn., beim Erhitzen sofort. Unter der Einw. von W. oder Alkalien fällt sowohl Dioxal- als auch der zunächst entstehende Monoxal-malonsäureester quantitativ der „Säurespaltung“ der β -Ketosäureester anheim, wobei keine Zwischenbildung von Oxallessigester erfolgt. Bei mehrstdg. Stehen von Dioxal-malonsäuretetramethylester mit wasserfreiem CH_3OH nach vorherigem Aufkochen entsteht Oxalsäuredimethylester. Trockenes NH_3 erzeugt in der äth. Lsg. des Esters sofort einen hauptsächlich aus Oxamid bestehenden Nd.; mit Phenylhydrazin entsteht Oxalsäurediphenylhydrazid, mit Anilin Oxanilid und Oxanilsäuremethylester.

Beim Erhitzen von Dioxal-malonsäuretetramethylester unter gewöhnlichem Druck beginnt Abspaltung von CO bei ca. 140°, wird bei 175–180° sehr lebhaft, bei allmählicher Steigerung auf 200° fast quantitativ (für 1 Mol. CO); der Rückstand ist *Oxal-methantricarbonsäuretetramethylester* (β -Ketoäthan- α, α, β -tetracarbonsäuretetramethylester), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_9 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$; Täfelchen (aus Ä.), F. 91–92°, Kp. 285–286°, Kp.₁₅ 179–180°; wl. in Ä., ll. in Bzl. und Chlf.; spaltet beim Kp. kein CO ab, dagegen etwas CO_2 u. erleidet langsam eine tiefere Zers.; von den Spaltprodd. konnte nur Oxalsäuredimethylester gefaßt werden. Reiner Oxal-methantricarbonsäuretetramethylester gibt in A. mit FeCl_3 keine Farbenrk.; durch sd. W. wird er unter Abspaltung von Oxalsäure zers. Wasserfreier CH_3OH wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur langsam auf den Ester ein; bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen erfolgt anscheinend vollständige Zers. unter B. von Methantricarbonsäuretrimethylester und Oxalsäuredimethylester. — Um den Dioxal-malonsäuretetramethylester zu Oxal-malonsäuretrimethylester abzubauen, läßt man eine Lsg. in 10 Tln. Bzl. mit der äquimolekularen Menge wasserfreiem CH_3OH wenigstens 30 Tage bei Zimmertemp. stehen oder erwärmt wenigstens 4 Tage auf 50°; Ausbeute ca. 50% der titrimetrisch nachweisbaren Menge. Ferner kann man 2 Mol. Na-Malonsäuredimethylester in benzolischer Suspension ca. 1 Stde. bei 50° einwirken lassen, wobei ein gelber, zu mehr als 90% aus Natriumoxal-malonsäureester bestehender Rückstand erhalten wird. — *Oxal-malonsäuretrimethylester* (β -Ketoäthan- α, α, β -tricarbonsäuretrimethylester \rightleftharpoons *Oxyäthylentricarbonsäuretrimethylester*), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, bildet farblose Nadeln (aus Ä.), F. 49 bis 50°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., in reinem Zustand farblos l. in NaOH und Na_2CO_3 ; l. in ca. 100 Tln. A. von –7°. Gibt mit konz. alkoh. Kupferacetatlsg. eine grüne Färbung. — Die direkte Darst. des Oxal-malonsäuretrimethylesters aus Na-Malonsäuredimethylester (4 At. Na) und Methyloxalylchlorid (2 Mol.) erfolgt in Toluol-suspension des ersteren zunächst unter Kühlung, dann 1-stdg. Rühren bei 55°; die Ausbeute ist dabei geringer als bei dem getrennten Verf. — Die Abspaltung von CO aus dem Ester beginnt unter gewöhnlichem Druck bei 120–130° und ist am stärksten bei 160–170°; aus dem Rückstand konnte Methantricarbonsäuretrimethylester gewonnen werden. — Na-Oxal-malonsäureester gibt in äth. Suspension mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Oxal-methylestersäurechlorid unter Kühlung Dioxal-malonsäuretetramethylester.

B. Äthylesterreihe. Bei der Darst. von *Oxaläthylestersäurechlorid* bewirkt Platinmohr dieselbe Vereinfachung wie bei der Methylverb. Über den vermeintlichen Oxal-malonsäuretriäthylester BOUVEAULTS s. a. o. Das Destillationsprod. besteht im wesentlichen aus Oxal-methantricarbonsäuretetraäthylester. — Na-Malon-

säurediäthylester liefert mit 1 Mol. Oxaläthylestersäurechlorid in wasserfreiem Ä. unter Kühlung mit Eis-Kochsalz ein zu ca. 30% aus Monooxal- und zu 70% aus Dioxalmalonsäureester bestehendes Gemisch, aus dessen äth. Lsg. sich durch Zusatz von Na bis zum Auftreten eines gelben Salzes Oxalmalonsäureäthylester als reines Na-Salz isolieren läßt. — *Natriumoxalmalonsäuretriäthylester*, $\text{Na} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$, ist weiß, hygroskopisch, wird an feuchter Luft bald klebrig, ist aber über H_2SO_4 monatelang haltbar; beginnt gegen 100° zu sintern, ist bei ca. 140° geschm. und verändert sich bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 200° nicht wesentlich; Auftreten eines geringen Destillats bei ca. 160° ist auf Ggw. eines Nebenprod. zurückzuführen. — Freier *Oxalmalonsäuretriäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$, aus dem Na-Salz mit k., verd. H_2SO_4 und Ä.; farb- und fast geruchloses Öl, D.¹⁷₄ 1,1147, etwas l. in W., ll. in Ä., Bzl., A., wl. in Lg.; löst sich leicht in verd. NaOH und Na_2CO_3 , mit schwach gelblicher Farbe infolge einer nicht ganz entfernbaren Verunreinigung, und wird dabei unter Abspaltung von Oxalsäure rasch zers. FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. sofort lebhaft rot. Na wirkt auf ganz reinen Ester wahrscheinlich ebensowenig ein wie auf den Trimethylester, leicht dagegen bei Ggw. von etwas Malonsäureester. Die Kohlenoxydabspaltung beginnt bei 60 – 70° , erreicht ihren Höhepunkt bei 175° und ist nahezu quantitativ; zurück bleibt Methantricarbonsäuretriäthylester, weiße Nadeln. — Oxalmalonsäuretriäthylester geht in W. schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich in Lsg. und wird unter B. von Oxalsäure und Malonsäureester zers. Gegen konz. H_2SO_4 und reine HNO_3 verhält er sich wie Dioxalmalonsäuretetraäthylester, konz. HCl von Zimmertemp. oder h. verd. H_2SO_4 wirken wie W. Phenylhydrazin liefert in Ä. hauptsächlich Oxalphenylhydrazidsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (weiße Blättchen aus CH_3OH , F. 119°), ohne Verdünnungsmittel unter Wasserkühlung im wesentlichen Oxalsäurediphenylhydrazid; Krystalle (aus Eg.), F. 273° bei raschem Erhitzen unter Schäumen. — Dioxalmalonsäuretetraäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, läßt sich in reiner Form aus Na-Oxalmalonsäuretriäthylester und 1 Mol. Oxaläthylestersäurechlorid in wasserfreiem Ä. gewinnen; Öl; die Kohlenoxydabspaltung beginnt bei 70° und erreicht zwischen 160 und 170° ihren Höhepunkt.

II. Synthetische Verwendung des Methantricarbonsäureesters. Zur Darst. von *Methantricarbonsäuretrimethylester*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$, kocht man das aus Malonsäuredimethylester und Na in Ä. erhaltene Salz in benzolischer Suspension 4 Stdn. mit Chlorameisensäuremethylester und versetzt dann mit W. und überschüssiger HCl; farblose Prismen (aus CH_3OH), F. 45 – 46° , Kp. $242,7^\circ$ (korr.), Kp.₁₅ 128° , ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., l. in verd. NaOH und Sodalsg. In kristallinischem Zustand entspricht er obiger Formel; in alkoh. Lsg. bildet sich ein Gleichgewicht mit wenig Enol, denn sie gibt mit FeCl_3 nach einigen Sekunden eine allmählich etwas stärker werdende rotbraune Eisenchloridrk. Na wirkt auf den gel. oder geschm. Ester nicht ein; dagegen entsteht mit Na-Methylat in CH_3OH das Salz $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6$; farblose, nicht hygroskopische Nadelchen (aus h., wasserfreiem CH_3OH). — *Methantricarbonsäuredimethyläthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus Na-Malonsäuredimethylester und Chlorameisensäureäthylester; farbloses, fast geruchloses Öl, Kp. 240 – 241° , Kp.₁₅ 138 – 139° ; gibt mit Na-Äthylat ein weißes, pulveriges Na-Salz. — *Methylmethantricarbonsäuretriäthylester* (*Äthan- α, α, α -tricarbonsäuretriäthylester*), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, aus Na-Methantricarbonsäuretriäthylester und CH_3J im Rohr bei 140° (2 Stdn.); farbloses, fast geruchloses Öl, Kp. 250° , Kp.₁₁ 130° . — *Na-Methantricarbonsäuretriäthylester*, aus dem Ester in Ä. mit Na-Äthylat in Ä., Nadelchen (aus h. A.); der freie Ester schmeckt bitter. — *Äthylmethantricarbonsäuretriäthylester* (*Propan- α, α, α -tricarbonsäuretriäthylester*), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$, wird analog der Methylverb. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ erhalten; farb- und geruchloses, bitter schmeckendes Öl, erstarrt in CO_2 -Äthermischung kristallinisch und ist bei -10° wieder geschm.; Kp. 258° (unkorr.), Kp.₁₇ 146° . — Gibt mit Na-Äthylat

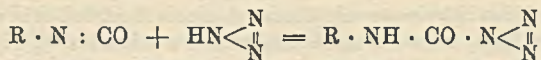
in wasserfreiem A. unter Auftreten von Geruch nach Diäthylcarbonat den in A. ll. Na-Äthylmalonsäurediäthylester. — *Acetylmethantricarbonsäuretriäthylester* (β -*Ketopropan α, α, α -tricarbonsäuretriäthylester*), $C_{12}H_{18}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2C_2H_5)_3$, aus Na-Methantricarbonsäuretriäthylester mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (1 Stde.); farbloses, schwach nach Essigsäure riechendes Öl, Kp. 253° (unkorr.), Kp.₁₄ 147—148°, gibt mit der äquimolekularen Menge Na-Äthylat in A. Geruch nach Essigester und wahrscheinlich Acetylmalonsäureester (rote Eisenchloridrk.) in Form des Na-Salzes. — *Benzoylmethantricarbonsäuretriäthylester*, $C_{17}H_{20}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2C_2H_5)_3$, aus Na-Methantricarbonsäureester mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (3 Stdn.); dickes, stark lichtbrechendes, schwach aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₄ 214°, erstarrt in CO₂-Äthermischung glasartig. Mit alkoh. Na-Äthylat entsteht Benzoessäureester (Geruch) und Benzoylmalonsäureester (rote Eisenchloridrk.).

Durch 3-stdg. Erhitzen von 9 g Na-Methantricarbonsäuretrimethylester mit 25 g Chlorameisensäuremethylester auf 120° im Rohr erhält man *Methantetracarbonsäuretetramethylester*, $C_9H_{12}O_8 = C(CO_2CH_3)_4$; Ausbeute 69% der Theorie. Farblose, geschmacklose, spießförmige Nadeln (aus CH₃OH), zerrieben stark elektrisch, F. 74—75°, Kp.₇₃₅ 295° (korr.), Kp.₁₂ 163°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe. (ca. 1:150). Wird durch verd. H₂SO₄ zu Malonsäure, durch methylalkoh. Na-Methylat zu Na-Methantricarbonsäuretrimethylester abgebaut. — *Methantetracarbonsäuredimethyldiäthylester*, $C_{11}H_{16}O_8 = C(CO_2CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus Na-Methantricarbonsäuredimethyläthylester und Chlorameisensäureäthylester im Rohr bei 120°; farbloses, bitter schmeckendes Öl, Kp. 293° (unkorr.), Kp.₁₁ 167°. — *Methantetracarbonsäuretetraäthylester*, $C_{13}H_{20}O_8 = C(CO_2C_2H_5)_4$, aus Na-Methantricarbonsäuretriäthylester und Chlorameisensäureäthylester auf dem Wasserbad (3 Stdn.); farbloses, bitter schmeckendes Öl, bezw. farnkrautähnliche Krystalle, F. 13,5°, Kp.₇₃₅ 304° (korr.), Kp.₁₂ 173,5°, D.¹⁷₄ 1,0886; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — Methantricarbonsäuretriäthylester hat F. 29°, D.¹⁹₁₅ 1,10; gibt bei ca. 9-stdg. Kochen mit verd. H₂SO₄ Malonsäure. Wird von verd. NaOH oder KOH bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich angegriffen, geht aber beim Erwärmen rasch in Lsg. unter B. von Carbonat. Beim Eintragen in 50%ig. KOH scheidet sich sofort *K-Methantricarbonsäuretriäthylester*, $K \cdot C_{10}H_{15}O_6$, aus; kleine, nicht hygroskopische Prismen (aus h. absol. A.). Analog wirken alkoh. K- und Na-Äthylat ein.

Mit Äthylalylchlorid gibt Na-Methantricarbonsäuretriäthylester in Benzol-suspension (1 Stde. auf dem Wasserbad) *Oxalmethantricarbonsäuretetraäthylester*, $C_{14}H_{20}O_9 = C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot C(CO_2C_2H_5)_3$; dickfl. Öl, Kp. 293—294° (unkorr.) unter merklicher Zers., Kp.₁₅ 191—192°; erstarrt in CO₂-Äthermischung krystallinisch, ist bei —16° wieder geschmolzen; indifferent gegen unverd. Br oder Permanganat und Soda. Gibt mit Na-Äthylatlg. Na-Methantricarbonsäuretriäthylester. — *Oxal-methantricarbonsäuretetramethylester*, $CH_3O_2C \cdot CO \cdot C(CO_2CH_3)_3$, wird wie der Äthylester dargestellt; identisch mit dem bei der Kohlenoxydspaltung des Dioxal-malonsäuretetramethylesters erhaltenen Prod. (LIEBIGS Ann. 397. 301—66. 6/5. [10/2.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
HÖHN.

Wm. E. Cross und W. G. Taggart, *Der Einfluß von Harnstoff und Betain auf die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch Salzsäure*. Der verzögernde Einfluß von Betain und Harnstoff auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers bei 28° und selbst bei 20° ist nur gering, und es können deshalb Untersuchungsverff., die sich auf diese verzögernde Wrkg. gründen, nicht mit Sicherheit angewendet werden. (Investigations on methods of analysis of cane products. Louisiana Univ. Bulletin Nr. 135. 1912. Dez.; Ztschr. Ver. Dtsch. Zucker-ind. 1913. 560—65. Juni.)
RÜHLE.

E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, *Über einige Azide der Carbaminsäure*.
6. Mitteilung. (Vgl. dazu auch Gazz. chim. ital. 43. I. 304; C. 1913. I. 2024.)
Vf. haben nach der Rk.:



eine Reihe neuer Carbaminsäureazide dargestellt. So wurden gewonnen: das *Azid der Methylcarbaminsäure* — bereits früher von einem der Vf. und CALDERARO aus *Keten* erhalten —, das der *Chlormethylcarbaminsäure*, $N_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot Cl$, das entsprechende Bromderivat, $N_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot Br$, sowie die *Azide der Propyl-, Isopropyl- und Isobutylcarbaminsäure*. Durch alkoh. Ammoniak wird die Azidgruppe in glatter Rk. gegen die NH_2 -Gruppe ausgetauscht, u. man erhält die entsprechenden Harnstoffe; jedoch wurden nicht die erwarteten Monomolekularen, sondern die entsprechenden Trimolekularen erhalten. Dagegen lieferte Einw. von Anilin glatt die monomolekularen *Phenylharnstoffe*. Die benötigten Isocyanate wurden zum Teil neu dargestellt.

Experimenteller Teil. *Methylisocyanat*, $CH_3 \cdot N : CO$, B. aus Methyljodid und Silbercyanat. Liefert mit $H \cdot N_3$ in absol. Ä. das *Azid der Methylcarbaminsäure* (R in obiger Formel = CH_3), Krystalle aus Lg.; F. 46°. *Azid der Chlormethylcarbaminsäure* (R = $\cdot CH_2Cl$), B. aus *Chlormethylisocyanat* — dargestellt nach der Methode von SCHROETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3356; C. 1909. II. 1429) aus Chloracetyl bromid und Natriumazid in Toluol bei 70–80°, Kp. 80–81° — und $H \cdot N_3$ in Bzl.-Ä. Zers. sich alsbald an der Luft unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure; ist auf Tonscherben, sowie im Vakuum über H_2SO_4 einige Zeit haltbar. Beim Zufügen von alkoh. NH_3 zur alkoh. Lsg. des Azids entsteht *trimolekularer Chlormethylharnstoff*, $(C_2H_5ON_2Cl)_3$. Zers. sich oberhalb 300°, ohne zu schm., sll. in W., wl. in A., sonst fast unl. *Brommethylisocyanat*, $CH_2Br \cdot N : CO$, B. aus Bromacetyl bromid u. $Na \cdot N_3$ in Bzl. bei 60°. Polymerisiert sich beim Vers., es zu fraktionieren, unter Abscheidung eines festen Körpers. Daher wurde die benzolische Lsg. direkt mit Stickstoffwasserstoffsäure versetzt. Das so entstandene *Azid der Brommethylcarbaminsäure* bildet dünne Plättchen, die ebenso wie das Chlorderivat sich an der Luft sofort zers. Mit Ammoniak entsteht *trimolekularer Brommethylharnstoff*, $(C_2H_5ON_2Br)_3$, Zersetzungspunkt oberhalb 300°; sll. in W., fast unl. in A. u. Ä., beträchtlich löslicher in diesen Solvenzien auf Zusatz von wenig W., swl. in Chlf. u. Essigsäure in der Wärme. *Propylisocyanat*, $C_3H_7 \cdot N : CO$, B. aus Silbercyanat und Propyljodid in Ä. bei 30–40°. Kp. 82–85°. Daraus das *Azid der Propylcarbaminsäure* (R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ —), $C_4H_9ON_4$, Fl. schwerer als W.; Kp.₃₃ 85–86°, Kp.₃₃ 87–88°; wl. in W., ll. in A. und Ä. Durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade mit Anilin (2 Mol.) in wenig absol. A. entsteht α -*Phenyl- β -propylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_7$, Krystalle aus 60-grädigem A., F. 114–116°; ll. in absol. A., Ä., Chlf., Essigester, weniger l. in verd. A. u. Bzl., fast unl. in PAe. *Azid der Isopropylcarbaminsäure* [R = $\cdot CH(CH_3)_2$], $C_4H_9ON_4$, Nadeln aus PAe., F. 144°; wl. in W., l. in allen niedrigsiedenden Lösungsmitteln. α -*Phenyl- β -isopropylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$, Nadeln aus viel wss. A., F. 142–143°; unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Essigester, Chlf. und CS_2 , fast unl. in k. PAe., wl. in w. *Azid der Isobutylcarbaminsäure* [R = $\cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$], $C_5H_{10}ON_4$, Fl., Kp.₃₃ 94°; l. in A. u. Ä. α -*Phenyl- β -isobutylharnstoff*, $C_{11}H_{16}ON_4$, Nadeln aus wss. A., F. 158°; Tafeln aus Bzl., unl. in Lg., wl. in Ä., CCl_4 , l. auch in A., Chlf., Essigester. (Aus der Tabelle am Schlusse der Arbeit.) *Azid der Äthylcarbaminsäure*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$, F. 12°; *Azid der Diphenylmethylcarbaminsäure*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$, F. 122°. (Gazz. chim. ital. 43. I. 514–20. 24/5. Palermo. Allg. Chem. Univ.-Lab.)

Marcel Godchot und Félix Taboury, *Untersuchungen in der Reihe des Cyclopentans*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 535—41. 5/6. — C. 1912. II. 496.)

DÜSTERBEHN.

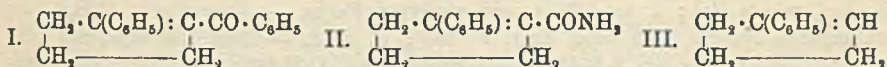
Marcel Godchot und Félix Taboury, *Über einige Bromderivate des Cyclopentanons*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 542—45. 5/6. — C. 1913. I. 606.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Godchot und Félix Taboury, *Über die Chlorierung des Cyclopentanons; Synthese eines Cyclopentanols*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1913. I. 1014.) Nachzutragen ist folgendes: α -Chlorcyclopentanon, Kp_{10} 77—79°. — Cyclopentenon, C_5H_8O , D_{15} 0,989, $n_D^{16} = 1,4629$, Mol.-Refr. 23,00, ber. 22,80, ll. in A. u. Ä. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 545—49. 5/6. Montpellier. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

Edouard Bauer, *Über das 1-Benzoyl-2-phenyl- Δ_1 -cyclopenten*. Das durch Einw. von Na-Äthylat oder Na-Amid auf 1,4-Dibenzoylbutan erhältliche 1-Benzoyl-2-phenyl- Δ_1 -cyclopenten (I.) (S. 32) wird durch Na-Amid in sd. Benzollsg. einerseits in Benzamid und 1-Phenyl- Δ_1 -cyclopenten, andererseits in Bzl. und 2-Phenyl- Δ_1 -cyclopenten-1-carbonsäureamid gespalten. — 2-Phenyl- Δ_1 -cyclopenten-1-carbonsäureamid, $C_{11}H_{13}ON$ (II.), Nadeln aus Ä., benzamidähnliche Blättchen aus sd. ammoniakalischem W., F. 135—136°, unl. in PAe., wl. in k. Ä., Bzl. und A., leichter l. in der Hitze, reduziert alkal. $KMnO_4$ -Lsg., addiert Brom, wird durch sd. 40%ig. verd.



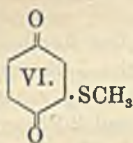
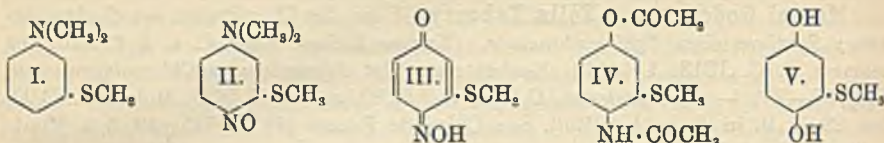
alkoh. Kalilauge erst im Laufe von ca. 30 Stdn. verseift. Bei dieser Verseifung entstehen 2 isomere Phenylcyclopentencarbonsäuren, $C_{12}H_{12}O_2$, große Prismen aus Ä., F. 125°, neben parallelepipedischen Tafeln vom F. 157°, l. in A. und Ä., entfärben $KMnO_4$ in der Kälte u. addieren Brom. Die Phenylcyclopentencarbonsäure vom F. 157° wird in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ zu γ -Benzoylbuttersäure, F. 125°, oxydiert. Bei der Behandlung mit Thionylchlorid geht die S. vom F. 157° in ein Chlorid über, welches bei der Einw. von NH_3 das obige Phenylcyclopentencarbonsäureamid vom F. 135° regeneriert, während die isomere Phenylcyclopentencarbonsäure vom F. 124—125° unter den gleichen Bedingungen ein isomeres Amid vom F. 178—179°, mkr. Nadeln aus ammoniakalischem W., swl. in Ä., bildet und bei der Oxydation durch $KMnO_4$ nur Benzoesäure, aber keine γ -Benzoylbuttersäure liefert. Wahrscheinlich liegt in der S. vom F. 124—125° (Amid, F. 178—179°) die 2-Phenyl- Δ_1 -cyclopenten-1-carbonsäure vor.

1-Phenyl- Δ_1 -cyclopenten, $C_{11}H_{12}$ (III.), flüchtige, leicht krystallisierende Fl. von ziemlich durchdringendem Geruch, Kp_{20} 120—121°, F. 23°, D_{25}^{25} 0,98617, $n_D^{25} = 1,57340$, Mol.Refr. 48,14, ber. 46,73, $M_p - M_a$ 1,58, ber. 1,10, addiert Brom, entfärbt $KMnO_4$ unter B. von γ -Benzoylbuttersäure. Pikrat, $C_{11}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 64,5° (Hg-Bad), krystallisiert leicht aus feuchtem Ä. oder A., dissoziiert in wasserfreiem Ä., PAe. u. Bzl. Durch absol. A. u. Na wird das Phenylcyclopenten zum Phenylcyclopentan, $Kp.$ 214—215°, reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1684—86. [2/6.*])

DÜSTERBEHN.

Th. Zincke und Joh. Müller, *Überführung von [1-Dimethylaminophenyl]-3-methylsulfid in 3-Sulfmethyl-p-benzochinon*. Das [1-Dimethylaminophenyl]-3-methylsulfid (I.) liefert eine Nitroverb. (II.), welche in ihrem Verhalten dem Nitrosodimethylanilin vollständig gleicht. Alkalien spalten sie unter B. von 3-Sulfmethyl-p-nitrosophenol (Oxoniumformel III.). Dieses Nitrosophenol läßt sich leicht reduzieren

zur Aminoverb., welche sich zu einer Diacetylverb. (IV.) acetylieren läßt und SCHIFFSche Basen bildet. Durch Oxydation geht die Aminoverb. in einen blauschwarzen Körper über, wahrscheinlich ein Chinhydron, welches bei der Reduktion ein Hydrochinonderivat (V.) bildet. Aus diesem kann durch Oxydation leicht 3-Sulfmethyl-p-benzochinon (VI.) gewonnen werden. — Ähnlich wie Sulfmethyl- β -naphthochinon spaltet auch Sulfmethylbenzochinon leicht die Gruppe SCH_3 ab.



Experimenteller Teil. *3-Sulfmethyl-4-nitrosodimethylanilin*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); aus 1-Dimethylaminophenyl-3-methylsulfid, HCl und NaNO_2 ; man zers. das HCl-Salz mit Na-Acetat; grüne Nadeln (aus A.); F. 143° ; der Schmelzfluß ist tiefblau; ll. in Eg.; gelbe, wasserhaltige Nadeln (aus A. + W.); gehen beim Trocknen in die grüne wasserfreie Form über. — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$; rote Nadeln; ll. in A., l. in HCl. — Die Nitrosoverb. liefert beim Kochen mit 10 Thn. $\frac{1}{1}$ -n. NaOH Dimethylamin u. *3-Sulfmethyl-4-nitrosophenol*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (III.); ockergelbe Nadeln (aus verd. A.); F. 186° ; ll. in h. Eg., wl. in Bzl.; l. in Alkali mit violetter Farbe. — Acetylverb., $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$; ockergelbe Nadeln (aus verd. Eg.); F. 165° ; ll. in A. — Das Nitrosophenol gibt mit Schwefelammonium *3-Sulfmethyl-4-aminophenol*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ONS}$ (vgl. IV.); fast farblose Nadeln; F. 154° ; im Vakuum sublimierbar; ll. in A. u. b. W.; oxydiert sich an der Luft. — Sulfat; wl. — Diacetylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ (IV.); Kryställchen (aus verd. Eg.) mit $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure; ll. in A. — *Salicylaldehydverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$; bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. A.); F. 134° ; ll. in A. und Eg. — Behandelt man *3-Sulfmethyl-4-aminophenol* mit verd. H_2SO_4 und Bichromat, so bildet sich das Chinhydron (?), fast schwarze Nadelchen (aus Methylalkohol); durch Erwärmen des Chinhydrons mit wss. schwefliger S. und Oxydation des mit Ä. extrahierten Hydrochinons (V.) mittels Bichromatlg. erhält man *3-Sulfmethyl-p-benzochinon*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$ (VI.); rote Nadeln (aus Methylalkohol); F. 148° ; ll. in Chlf. u. A., wl. in Eg.; wird durch konz. Schwefelsäure schwarzgrün; geht, gelöst in Chlf., mit Cl über in *Tetrachlorbenzochinon*, mit Anilin in Eg. in Methylmercaptan und *2,5-Dianilinobenzochinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, bläulichviolette Blättchen (aus Eg.), mit schwefliger S. in *3-Sulfmethylbenzohydrochinon*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$ (V.); entsteht auch aus dem Chinhydron mit schwefliger S.; büschelige Nadeln (aus W.); F. 83° ; färbt sich an der Luft dunkel; ll. in A. und Ä.; oxydiert sich in saurer oder alkal. Lsg. rasch zum Chinon (VI.). — Diacetylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$; Nadeln (aus verd. Eg.); F. 101° ; ll. in Alkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1777—81. 7/7. [16/5.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

Brenans, *Aminoalkohole. Derivate der Äther des Glycerins und der Phenole*. Vf. hat, die Unterss. von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 56; C. 1910. II. 1365) fortsetzend, den Einfluß der verschiedenen Gruppen des aromatischen Kerns auf die anästhesierende u. baktericide Wrkg. studiert. — Derivate des Nitrophenols. *o-Nitrophenoxypropandiol*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus *o-Nitrophenol* gel. in alkoh. Kalilauge, und Monochlorhydrin, gelbliche Blättchen aus Ä., F. 45° , sll. in A. und Essigester, weniger in W., Ä., Pae. und Bzl. — *o-Aminophenoxypropandiol*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, durch Reduktion der Nitroverb. mittels Sn + HCl; Chlorhydrat, Nadeln aus Holzgeist, F. 170° , wl. in k. absol.

A., zl. in Aceton. Die freie Base ist ll. in W. und wird daher aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch NH_3 nicht gefällt. — *o*-Nitrophenoxypropenoxyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, aus *o*-Nitrophenol, gel. in 30%ig. Natronlauge, u. Dichlorhydrin, hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 51—52°, ll. in h. Ä. und A., wl. in Chlf. und Bzl. —

Dinitrodiphenoxypropanol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, bildet sich als Nebenprod. bei der Darst. der vorhergehenden Verb., hellgelbe Nadeln aus A., F. 122°, wl. in k. A., swl. in k. Ä., Chlf., Bzl. FOURNEAU gibt diesen F. für das *p*-Derivat an, welches in Wahrheit bei 144° schm. — *p*-Nitrophenoxypropandiol, weiße Nadeln aus Bzl., F. 58°, ll. in W., A., Essigester, Aceton, wl. in Chlf. und Bzl., swl. in PAe. — *p*-Aminophenoxypropandiol, sich an der Luft rasch bräunende Blättchen aus sd. W., F. 133°, zl. in h. W. Chlorhydrat, weiße Blättchen, F. 166°, zl. in h. Holzgeist und A., wl. in k. A.; die wss. Lsg. wird durch NH_3 gefällt.

Derivate des Dinitro-2,4-phenols-1. *Tetranitrodiphenoxypropanol*, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, aus dem K-Salz, besser noch aus dem Ag-Salz des Dinitrophenols u. Epichlorhydrin, und Entfernen einer geringen Menge von Dinitrophenoxypropenoxyd mittels Dimethylamin bei 100°, dunkelgelbe Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 79°, l. in A. und h. Bzl., wl. in Ä. — *Tetramindiphenoxypropanol*, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$; Tetrachlorhydrat, gelbliche Prismen aus sd. Holzgeist, F. unterhalb 200° unter Zers., wl. in k. A. und Aceton, färbt sich in wss. Lsg. an der Luft.

Derivate des 1-Methyl-3-nitrophenols-4. *p*-Methyl-*o*-nitrophenoxypropenoxyd, $(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, aus dem Nitrokresol, gel. in Natronlauge und Dichlorhydrin, hellgelbe Prismen aus Ä., F. 66—67°, ll. in Bzl., Chlf., A., wl. in Ä. und PAe. — *1-Methyl-3-nitro-4-phenoxydimethylaminopropanol*, $(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus dem vorhergehenden Oxyd u. Dimethylamin in Benzollsg. im Rohr bei 100°, dunkelgelbes, dickliches Öl, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Benzoylderivat, Krystalle, F. 179°, wl. in W. und k. A., swl. in der Hitze.

Derivate des *o*-Jodphenols. *o*-Jodphenoxypropandiol, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus *o*-Jodphenol, gel. in alkoh. Kalilauge, und Monochlorhydrin, weiße Nadeln aus Chlf., F. 95°, l. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — *Jod-1-phenoxy-2-propenoxyd*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, aus *o*-Jodphenol, gel. in Natronlauge, und Dichlorhydrin, Fl., Kp.₂₀ 200—202°. — *Jod-1-phenoxy-2-dimethylaminopropanol*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, farblose, sirupöse Fl., Kp.₂₀ 210° unter teilweiser Zers. Chlorhydrat des Benzoylderivates, farblose, prismatische Nadeln aus Aceton, F. 169—170°, ll. in A., wl. in Aceton.

Derivate des Jod-5-guajacols. *Jod-5-guajacoxypropandiol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus Jod-5-guajacol, gel. in alkoh. Natriumäthylatlg., und Monochlorhydrin, farb- u. geruchlose Nadeln aus h. Bzl., F. 109°, l. in den organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-2-phenoxydimethylaminopropanol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus *o*-Methylphenoxypropenoxyd und überschüssigem Dimethylamin in Benzollsg. im Rohr bei 100°, Kp.₂₈ 175—178°; Chlorhydrat des Benzoylderivates, farblose Nadeln, F. 138°. — *Thymoloxydimethylaminopropanol*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; Chlorhydrat des *p*-Nitrobenzoylderivates, gelbe Oktaeder aus A. + Ä., F. 161°; Chlorhydrat des *m*-Nitrobenzoylderivates, harte Prismen aus A., F. 187°, wl. in k. A., ll. in W. — *m*-Methylphenoxypropenoxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, aus *m*-Kresol, gel. in Natronlauge, und Dichlorhydrin, farblose Fl., Kp.₁₄ 136,5°. — *m*-Methylphenoxydimethylaminopropanol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus dem vorhergehenden Oxyd und Dimethylamin in Benzol-

lsg., farblose, sirupöse Fl., Kp.₁₄ 178—180°; Chlorhydrat des Benzoylderivates, rechtwinklige Tafeln aus Aceton, F. 138—139°, ll. in W., wl. in k. Aceton. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 525—35. 5/6. Inst. PASTEUR, Lab. f. therap. Chem.)

DÜSTERBEHN.

Arthur W. Dox und Ray E. Neidig, *Enzymatische Spaltung von Hippursäure durch Schimmelpilze*. Die Spaltung der Hippursäure durch *Penicillium expansum*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium roqueforti*, *P. camemberti*, *Aspergillus niger* und *Takadiastase* wurde durch Formoltitration nach SÖRENSEN quantitativ ermittelt. Die Enzympräparate stammten aus verschiedenen Wachstumsperioden der Organismen. Die Verss. ergaben in jedem Fall eine unterschiedene Spaltung der Hippursäure; das Alter der Kultur scheint während der ersten 4 Wochen wenig Einfluß auf den Umfang der Spaltung zu haben. *Ammoniak* hatte sich bei den Verss. nur in kleinen Mengen gebildet. (Ztschr. f. physiol. 85. 68—71. 15/5. [26/3.] Iowa. Chem. Abt. der Landwirtsch. Versuchsstation.)

FÖRSTER.

J. Bougault und Mouchel-la-Fosse, *Über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Äthylensäuren*. Ausführlichere Beschreibung der Verss. als früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 396; C. 1913. I. 1114). Besonders eingehend wird die *Eino. von neutralem Sulfit und Bisulfit auf Zimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, sowie die *Trennung von Zimtsäure und Benzoesäure* behandelt. Neutralsalze (NaCl, KCl, KNO₃, NH₄Cl und NH₄Br) vergrößern die Reaktionsgeschwindigkeit. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 473—82. 16/5)

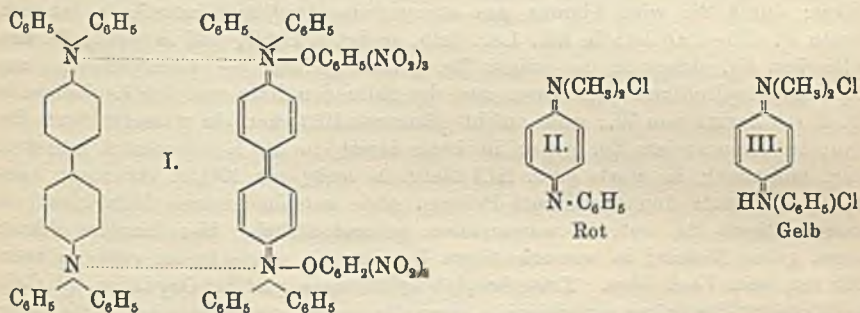
BLOCH.

Jean Piccard, *Über Farben zweiter Ordnung und über holo- und merichinoide Salze*. Die Arbeit bezweckt die genaue Festsetzung der *Gesetzmäßigkeiten der Farbänderung*, die durch Molekülvergrößerung und Übergang von Salzen in die meri- u. holochinoide Form bedingt sind. Es zeigte sich, daß die an eine Vergrößerung der Moleküle gebundene Farbvertiefung, die von Grünlichgelb über Gelb, Rot, Blau, Blaugrün zu Gelblichgrün führt (SCHÜTZE, Ztschr. f. physik. Ch. 9. 114; C. 92. I. 803), bei weiterer Molekülvergrößerung wieder Gelb hervorruft, das als *Gelb zweiter Ordnung* bezeichnet wird. Diese Wiederkehr der Farben nach Durchlaufen der ganzen Farbskala wird in analoger Weise im Wechsel der Interferenzfarben beobachtet, der sich beispielsweise beim Erhitzen des Nickels vollzieht. Hier wie dort entstehen die Farben durch Banden, die sich bei den Farbstoffen bei steigender Molekulargröße über das ganze Spektrum hinziehen. Es ist anzunehmen, daß das Gelb zweiter Ordnung zum Unterschied vom gewöhnlichen Gelb stets nicht nur einseitige Absorption im Blau, sondern auch Absorption im Rot, resp. Ultrarot aufweist. Aus dem Gesagten ergibt sich folgende Definition: Die Farbe einer chemischen Verbindung ist *Absorptionsfarbe zweiter Ordnung* zu nennen, wenn die betreffende Verbindung einer homologen Reihe farbiger Verbindungen angehört, deren vorhergehende Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben.

Die fortschreitende Farbvertiefung wurde auf folgendem Wege beobachtet. Bei Oxydation der *phenylierten p-Phenylendiamine* bestätigte sich die Regel, daß eine Phenylgruppe ein wenig stärker farbvertiefend wirkt als zwei Methylgruppen. Bei Oxydation des *Tetraphenylphenylendiamins* wurde ein grünes Farbsalz erhalten. Durch Oxydation des *Tetraphenylbenzidins*, das in Eisessigsig. durch Oxydationsmittel orangegelb gefärbt wird, gelangte man zu einem Farbstoff mit einer Farbe zweiter Ordnung. Daß sich tatsächlich ein merichinoides Farbsalz gebildet hatte, wurde in folgender Weise ermittelt. Nach Ausföhrung der Oxydation mit einer Oxydationslösung von bekanntem Gehalt wurde die erhaltene Lsg. mit einer auf die Oxydationslg. eingestellten Reduktionslg. auf Farblosigkeit titriert, wozu bei

Ausbleiben von Nebenrkk. bei der Oxydation eine der Oxydationslg. äquivalente Menge Reduktionslg. gebraucht wird. Diese Bedingung wurde im vorliegenden Falle scharf erfüllt: Zu ihrer B. braucht die gelbe Verb. ein halbes O-Atom pro Molekül Base und lieferte bei Zuführung eines weiteren halben O-Atoms das holo-chinoide Salz. Das merichinoide Salz wurde in Form des ganz reinen krystallisierten *Pikrats* von der Formel I. isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 85% d. Th.; mit gleicher Ausbeute wurde es zum Tetraphenylbenzidin reduziert. Das holo-chinoide Salz des Tetraphenylbenzidins ist grün; da es sich hier um eine Farbe I. Ordnung handelt, bestätigt sich die Regel, daß die merichinoiden Salze tiefer gefärbt sind als die holochinoiden.

Die phenylierten Derivate des Chinondiimins sind als Basen gelb. Die holo-chinoiden Salze sind recht stark farbig; doch fehlt ihnen neben der intensiveren Färbung das schöne Bandenspektrum und die Fähigkeit, durch verd. Säuren entfärbt zu werden, wodurch die WURSTERSchen Salze ausgezeichnet sind. Die Farbe der *holochinoiden Salze des Phenylendiamins* ist bedingt durch das Vorhandensein einer phenylierten Iminogruppe u. durch die Tatsache, daß die betreffenden Verb. nicht rein holochinoid sind. Während die merichinoiden Salze ausnahmslos halb sauer sind (1 Säuremolekül auf 2 Stickstoffatome), sind die holochinoiden Salze in der Regel ganz sauer. An Hand der *Phenyl-dimethylchinondiimoniumsalze*, die in schwach saurer Lsg. (Formel II.) violettstichig rot, in stark saurer Lsg. (Formel III.) intensiv gelbrot sind, wurde ermittelt, daß halb-saure Chinoniminsalze etwas tiefer farbig sind als die ganz sauren. Die merichinoiden Salze verdanken demnach ihrer Farbe hauptsächlich ihrer teilchinoiden Zus. und nur wenig ihrer halb-sauren Natur.



Spezieller Teil. Die Tabelle auf der folgenden Seite zeigt die Farben der Chinondiiminbasen und ihrer merichinoiden und holochinoiden Salze.

Die Farbangaben der phenylierten Derivate sind nach rechts gerückt; (r) bedeutet rotstichig, (b) blautstichig, (g) gelbstichig, (gr) grünstichig. a = ganz sauer, b = halbsauer. — Von der Herst. analysenreiner Präparate mußte wegen der Unbeständigkeit der Verb. vielfach abgesehen werden; im übrigen ist durch die titrimetr. Unters. der Verb. ihre Reinheit garantiert.

Phenylphenylendiamin (p-Amidodiphenylamin); *merichinoides Salz*, nur in ganz verd. Lsg. haltbar, die ein Absorptionsband in Grün zeigt und etwas blautstichiger ist als das Rot von WURSTER; kondensiert sich in konz. Lsg. sofort zum *Emeraldin*; *holochinoides Salz*; in rotgelber, anscheinend halbsaurer Lsg., die noch unbeständiger ist als die merichinoide, durch rasche Oxydation mit Brom erhalten; die Lsg. gibt mit viel konz. HCl das ganzsaure, gelbe Salz, das sich sofort zersetzt. — *Phenyl-dimethylphenylendiamin* gibt bei Oxydation mit einer $\frac{3}{100}$ -n. Eisenaunlg. zunächst das blaue merichinoide Salz, das sich bei weiterem Zusatz über Violett in das intensiv rote holochinoide umsetzt; bei Reduktion mit einer gleich starken TiCl_3 -

Lsg. treten die gleichen Färbungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Die rote Lsg. wird beim Zusatz von Mineralsäure gelbrot (Übergang des halbsauren Salzes zum ganzsauren); bei Zusatz von S. zur blauen Lsg. bildet sich unter Lösung der merichinoiden Bindung neben Leukosalz das gelbrote, ganzsaure, holochinoide Salz; blaues Eisencyanat; Wasserstoffäquivalent ca. 400; Eisengehalt = 4,69% Fe.

Leukobase	Imin	holochinoide Salze	merichinoide Salze
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	farblos	farblos	gelb
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$	farblos	farblos	rotgelb
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	—	farblos	rot
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5)$	hellgelb	gelb	rot (b)
$H(CH_3)N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	—	farblos	violett
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	—	gelblich	blau (r)
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5)$	—	{a} rotgelb	blau
$H(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5)$	rotgelb	{b} rot	blau(gr)
$(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$	—	rot	blau(gr)
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$?	blau	grün
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	—	gelb	blau
$H(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5)$?	rotgelb	grün (g)
$(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$	—	blau (r)	grün (g)
		grün	gelb (r)
			2. Ordnung

Diphenylphenyldiamin gibt in essigsaurer Lsg. zuerst die grünstichig blaue Lsg. des merichinoiden Salzes, dann die blautichig rote Lsg. des holochinoiden Salzes; durch W. wird hieraus das orange gelbe *Diphenylchinondiimin* erhalten, dessen F. 176—180° ist; in äth. Lsg. gelb, in konz. H_2SO_4 und in wenig W. enthaltendem Eg. violettrot; in reinem Eg. gelbrot gefärbt. — *Chinhydronebase aus Diphenylphenyldiamin*; erhalten aus der chinoiden Base und der Leukobase in Eg. durch Zusatz von W.; gelbe, nicht glänzende Blättchen; in wasserhaltigem Eg. blau; in wasserfreiem Eg. grün; in konz. H_2SO_4 in die Komponenten gespalten (Lsg. violettrot); in stark verd. HCl blau; in mehr als 10%ig. violettrot; holochinoides Pikrat; dunkelrubinrote Prismen ohne komplementären Metallglanz, in wasserhaltigem Eg. rot, in wasserfreiem gelbrot löslich. Merichinoides Pikrat; lange, grüne Nadeln; in wasserhaltigem Eg. blau, in wasserfreiem grün; in konz. HCl rot, beim Verd. blau. *Tetraphenylphenyldiamin* gibt bei Oxydation mit CrO_3 in Eg. zuerst die grüne merichinoide, dann die blaue holochinoide Lsg.; das grüne Salz wird durch konz. H_2SO_4 unter Blaufärbung in seine Komponenten zerlegt.

Benzidin gibt mit CrO_3 in Eg. zuerst die grüne Lsg. des merichinoiden Salzes, die durch Zusatz von W. kornblumenblau wird, dann das gelbe holochinoide Salz; die grüne Lsg. scheint neben Benzidinacetat das Acetat der chinoiden Komponente zu enthalten; holochinoides Pikrat; spitze bräunlichgelbe, zu Warzen verwachsene Nadeln; wl. in A., l. in A.-Eg. oder Eg. mit gelber Farbe; die Eg.-Lsg. wird mit einer Eg.-Lsg. von Benzidin sofort blaugrün. — *Tetramethylbenzidin*, merichinoides Salz, in A., W. oder Eg. grün, in ganz dünner Schicht gelbgrün; die wss. Lsg. wird durch ganz wenig Säuren unter Rotgelbfärbung sofort gespalten; die Eg.-Lsg. wird durch wenig W. oder viel A. rotgelb; holochinoides Salz; rotgelb mit einseitiger Absorption im Violett und Blau. — *Diphenylbenzidin*; die merichinoiden u. holochinoiden Salze sind von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641; C. 1912. II. 1538) beschrieben. — *Tetraphenylbenzidin* gibt mit CrO_3 in Eg. das grüne holochinoide Salz, dessen Pikrat ebenfalls grün ist. — *meri-Tetraphenyldiphenochinondiimoniumsalze*, erhalten durch Oxydation des Tetraphenylbenzidins in Eg. mit der einem halben Sauerstoffatom äquivalenten Menge CrO_3 , oder durch Zusammengießen

der Lsgg. äquimolekularer Mengen des holochinoiden Salzes und des Tetraphenylbenzidins; orange-gelb; das Spektrum zeigt einseitige Absorption in Blau; Beginn bei $\lambda = 540-525$, Maximum bei $\lambda = 500$; die molekulare Farbstärke des merichinoiden Salzes ist etwa 1,6 mal so groß wie die des Helianthins. Durch konz. H_2SO_4 wird die gelbe Eg.-Lsg. unter B. einer grünblauen, nicht fluoreszierenden Lsg. in die Komponenten gespalten; durch Zusatz von W. wird die in W. unl. Leukokomponente ausgefällt, während das blaugüne holochinoide Salz in Lsg. bleibt. *meri-Tetraphenyldiphenochinondiimonium-pikrat*, bräunlichgelbe, etwas glitzernde Prismen; l. in A., Eg. u. Aceton mit prächtiger, sehr intensiver, orange-gelber Farbe; in H_2SO_4 grünlichblau, in W. blaugrün unter Abscheidung der unl. Leukobase; in Bzl. mit der blaugrünen Farbe der holochinoiden Komponente löslich; F. 130—134°; verpufft beim Erhitzen nicht; die Eg.-Lsg. läßt sich mit CrO_3 zur blaugrünen, holochinoiden Lsg. oxydieren. — *Krystallviolett* wird durch Säuren in ein rotgelbes, sehr farbschwaches Salz verwandelt, während *Anilinblau* durch H_2SO_4 in ein rotes, in dünner Schicht gelbes, ganz saures Salz übergeführt wird, das ca. 10-mal intensiver farbig ist als das ganzsaure Krystallviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1843—60. 7/6. [23/5.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.)

FÖRSTER.

Jean Piccard, *Über holo- und merichinoide Salze des Benzidins. Erwiderung auf die Entgegnung des Herrn Madelung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1674; C. 1911. II. 205.) Gegenüber der Ansicht, daß die holochinoiden Benzidinsalze blau oder violett gefärbt seien, wird auf die Tatsache verwiesen, daß Benzidin in schwach saurer Lsg. durch $\frac{1}{3}$ At. Sauerstoff blau, durch $\frac{2}{3}$ At. aber gelb gefärbt wird, und daß diese Verbb. durch 1, resp. 2 Wasserstoffatome wieder zu Benzidin reduziert werden. Damit bestätigt sich die Ansicht des Vfs., der für die holochinoiden Benzidinsalze eine ungefähr gelbe Farbe erwartete. — Eine Zers. durch HCl erscheint ausgeschlossen, da die chinoiden und merichinoiden Salze des Benzidins gerade in saurer Lsg. um vieles beständiger sind als in neutraler Lsg. — Bei dem vom Vf. beschriebenen Oxydationsvers. tritt ohne Bromkaliumzusatz Entfärbung oder Gelbfärbung ein. — Die besten Resultate werden bei Herst. reiner Lsgg. und deren sofortiger titrimetrischer Unters. erhalten, da die holochinoiden Salze in fester Form durchweg sehr unbeständig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1860—62. 7/6. [23/5.] München.)

FÖRSTER.

Massol und Faucon, *Über die Absorptionsspektren vom Rot bis zum äußersten Ultraviolett der sechs grünen, blauen und violetten Farbstoffe, deren Verwendung zum Färben der Zuckerbäckereien erlaubt ist.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 217; C. 1913. I. 1424.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit haben Vf. das *Malachitgrün*, *Säuregrün J*, *Patentblau*, *Wasserblau 6B*, *Pariser Violett u. Säureviolett 6B* in der l. c. angegebenen Weise untersucht. In bezug auf die Spektralanalyse lassen sich diese Farbstoffe in 3 Gruppen einteilen. 1. Die beiden Grün und das Patentblau zeigen 3 Absorptionsbänder von gleicher Lage; das eine Band liegt im sichtbaren, das andere an der Grenze des sichtbaren und unsichtbaren Teiles, das dritte im unsichtbaren Teil des Spektrums. — 2. Das Wasserblau unterscheidet sich deutlich vom Patentblau durch das Fehlen des an der Grenze des sichtbaren und unsichtbaren Teiles des Spektrums befindlichen Absorptionsbandes; es besitzt ein besonderes u. breites Band (λ 320—275) im unsichtbaren Teil des Spektrums. Dieses Band findet sich auch im Spektrum des Säurefuchsin, welches wie das Wasserblau ein Derivat des Diphenyltolylcarbinols ist. — 3. Die beiden Violette besitzen nur ein einziges Absorptionsband, welches im sichtbaren Teil des Spektrums gelegen ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 513—19. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und Em. Verdon, *Über die Verwendung wachsender Mengen von Glucose bei der biochemischen Synthese des β -Methylglucosids. Einfluß des gebildeten Glucosids auf den Stillstand der Reaktion.* (Vgl. S. 49.) Um zu erfahren, ob die Verwendung wechselnder Mengen von Glucose bei der biochemischen Synthese des β -Methylglucosids den Endzustand des Gleichgewichts beeinflusst, ließen Vff. Emulsin bei gewöhnlicher Temp. auf Glucoselsgg. in 70%ig. Methylalkohol einwirken, die pro 100 cem 1—30 g Glucose enthielten. Es ergab sich, daß in einem 70%ig. Holzgeist die gebildete Glucosidmenge anfangs proportional zur zugesetzten Glucosemenge wächst, und zwar bis zu einem Gehalt von 12% Glucose, um dann langsam wieder abzunehmen. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche bei der enzymatischen Hydrolyse der Glucoside in wss. Lsg. gemacht worden sind. Es konnte festgestellt werden, daß der Stillstand der synthetisierenden Rk. abhängig ist von der Menge an gebildetem Glucosid. Während z. B. in 100 cem einer 1%ig., methylalkoh. Glucoselsg. durch Emulsin 0,826 g Glucose in Glucosid verwandelt werden, gehen in Ggw. von 1 g fertig gebildetem Glucosid in derselben Glucoselsg. nur 0,709 g, in Ggw. von 3 g Glucosid nur 0,392 g Glucose in Glucosid über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1638—40. [26/5.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 575—79. 16/6.) DÜSTERBEHN.

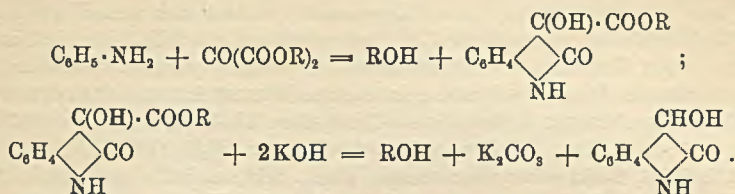
J. Zaleski, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Die Magnesiumverbindung des Mesoporphyrins.* Alle Verff., durch die Zink, Kupfer, Eisen und Mangan in Porphyrin oder seine Ester eingeführt werden, geben für Magnesium kein positives Resultat; doch gelang die Einführung von Mg in den Äthylester durch die GRIGNARDsche Rk. Durch Erwärmen von 1 g Blutfarbstoff mit 1 g Magnesiumspänen und 8—10 g Jodäthyl in 150—200 cem absol. Ä. bis zum Verschwinden des ursprünglichen Spektrums (20—40 Min.) wurde ein *Magnesiumderivat des Mesoporphyrin-äthylesters*, das auf 4 At. Stickstoff 1 At. Magnesium enthält, erhalten; schwach hygroskopische Krystalle von starkem Pleochroismus; all. in starkem A. und in Methylalkohol; ll. in Ä., Aceton und Pyridin; swl. in Bzl., PAe., Lg. und CS₂; F. 335° (unkorr.). Die äth. Lsg. gibt 3 Banden. Für eine Schichtdicke von 10 mm liegt bei 25 mg Substanz in 100 cem Ä. Band I bei 591—573, Band II bei 562 bis 528, Band III bei 513—494. Hierin und in der leichten Abspaltbarkeit des Mg ist es dem Rodophyllin von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 358. 255; C. 1908. I. 957) sehr ähnlich: in alkoh. oder äth. Lsg. findet die Abspaltung des Mg durch eben solche schwache Salzsäure- oder Essigsäurelsgg. statt. Das auf diesem Wege erhaltene Porphyrin, das nicht mit dem Mesoporphyrinäthylester identisch ist, gibt keine Verb. mit HCl; Krystalle vom F. 288°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1687 bis 1691. 7/6. [28/4.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Med. Inst. f. Frauen.) FÖRSTER.

A. Guyot und J. Martinet, *Kondensation der primären und sekundären aromatischen Amine mit den Mesoxalsäureestern. Synthese in der Reihe des Indols.* (Vgl. GUYOT u. MICHEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 229; C. 1909. I. 920.) Erhitzt man Mesoxalsäureäthylester mit einem primären oder sekundären aromatischen Amin in Eg.-Lsg. 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 60°, so erhält man neben etwas Aminophenyltartronsäureester, NH₂·C₆H₄·C(OH)(COOC₂H₅)₂, als Hauptprod. der Rk. einen Dioxindol-3-carbonsäureester, welcher durch wss. Kalilauge unter Luftabschluß zum Dioxindol verseift wird (s. die Gleichungen auf S. 363).

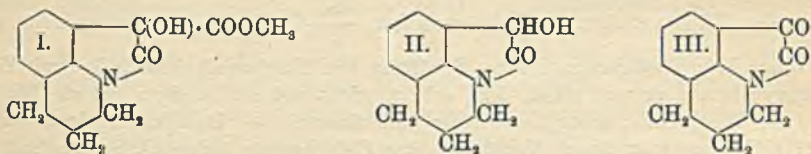
Wird die Verseifung unter Luftzutritt vorgenommen, so geht das primär gebildete Dioxindol in das entsprechende Isatin über.

Dargestellt wurden folgende Verbb. Mit p-Toluidin: der *Methyl-5-dioxindol-3-carbonsäuremethylester*, F. 251°, der *Methyl-5-dioxindol-3-carbonsäureäthylester*, F. 212°, das *Methyl-5-dioxindol*, F. 210°, und das bereits bekannte Isatin. Mit

β -Naphthylamin: der β -Naphthodioxindol-3-carbonsäuremethylester, F. oberhalb 300°, der β -Naphthodioxindol-3-carbonsäureäthylester, F. 210°, das bereits bekannte Dioxindol und Isatin. Mit Monomethylanilin: der *Methyl-1-dioxindol-3-carbonsäuremethylester*, F. 217°, der *Methyl-p-aminophenyltartronsäuremethylester*, F. 85°, der *Methyl-1-dioxindol-3-carbonsäureäthylester*, F. 130°, das bereits bekannte Dioxindol und Isatin. Mit Monoäthylanilin: der *Äthyl-1-dioxindol-3-carbonsäureäthylester*,



F. 141°, der *Äthyl-p-aminophenyltartronsäureäthylester*, F. 65°, das bereits bekannte Dioxindol und Isatin. Mit Monoäthyl- β -naphthylamin: der *N-Äthyl- β -naphthodioxindol-3-carbonsäureäthylester*, F. 181°, das *N-Äthyl-naphthodioxindol*, F. 172°, das *N-Äthyl- β -naphthisatin*, granatrote Nadeln, F. 173°. Mit Tetrahydrochinolin: *Trimethylen-1,7-dioxindol-3-carbonsäuremethylester* (I.), F. 188°, der *Trimethylen-1,7-di-*



oxindol-3-carbonsäureäthylester, F. 174°, das *Trimethylen-1,7-dioxindol* (II.), F. 160°, das *Trimethylen-1,7-isatin* (III.), lebhaft rotgefärbte Prismen, F. 195°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1625—28. [26/5.]) DÜSTERBEHN.

A. Binz und K. R. Lange, *Über Indigomonimin. 23. Mitteilung über Indigoverkürpung* (vgl. BINZ, SCHÄDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 586; C. 1912. I. 1342). Es erscheint denkbar, daß Kalk- oder Natronindigo in der Zinkstaubküpe zum Teil mit dem dort entstehenden Zinkhydroxyd reagieren und so den grünen Küpenschlamm verursachen kann, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurden Alkaliadditionsprodd. des Indigos mit Zinkhydroxyd verührt. Dabei ergab sich zwar kein Aufschluß über die Natur des Küpenschlammes, aber, als das Zinkhydroxyd in NH_3 gel. wurde, wurde die B. von *Indigomonimin* beobachtet. Die Substanz ist ein neuer Beleg dafür, daß Indigo vorzugsweise mit der einen Hälfte des Moleküls reagiert. Die Zersetzlichkeit des von THIELE u. PICARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1253; C. 98. II. 98) durch Reduktion von Indigomonoxim erhaltenen Prod. erklärt sich aus der großen Reaktionsfähigkeit des Imins u. seiner Empfindlichkeit gegen zu starke Reduktionsmittel. Unter gewöhnlichen Umständen ist das Imin vollkommen beständig u. wohlcharakterisiert. — Eine Formel für das Imin wird von den Vff. noch nicht aufgestellt. Beim Imidieren von Indigo entsteht kein einheitliches Prod., sondern ein Gemisch von vielleicht isomeren Substanzen. Das Imin hat nicht nur den zu erwartenden basischen, sondern auch einen, wenn auch schwächeren sauren Charakter. Diese Acidität ist verschieden von der Additionsfähigkeit, welche alle bisher bekannten Farbstoffe der Indigogruppe gegen Alkalien zeigen, denn hierbei findet stets vollkommene Veränderung und Abschwächung der Chromophore durch Sprengung doppelter Bindungen statt. Beim Indigoimin dagegen bleibt die Farbstärke unter der Einw. von Alkalien be-

stehen, es scheint normale Salzbildung mit Basen einzutreten; die Fähigkeit dazu ist so ausgeprägt, daß sogar ein Zinksalz entsteht.

Ebenso wie Indigo lassen sich auch die Halogenindigotine, Indigorot u. Thioindigo imidieren; ferner erhält man durch Anwendung von Monomethylamin mit Zinkhydroxyd die entsprechenden Methyliminverbb. Die vorläufige Unters. dieser Prodd. ergab, daß auch sie wahrscheinlich Gemische sind, und daß sie basisch sowohl wie sauer reagieren. Diese Eigenschaft äußert sich besonders auffallend beim Thioindigoimin, welches als Chlorhydrat tiefrot, als Alkalisalz tiefblau ist. — Alle imidierten Prodd. sind Küpenfarbstoffe, welche schwächer färben als die Muttersubstanzen. Diese Erscheinung ist der von WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL an Chinoniminen beobachteten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4606; C. 1905. I. 361) analog.

Experimentelles. *Indigomoniminchlorhydrat*, $C_{16}H_{11}ON_3 \cdot HCl$; aus Indigo, h. Na-Alkoholat, Zinkhydroxydammoniak, alkoh. NH_3 u. HCl ; undeutlich kristallinisch; blau; swl.; zll. in ammoniakalischem A.; beim Umlösen in A. tritt teilweise Alkoholyse ein; wird durch Erwärmen mit einer Lsg. von alkalifreiem Natriumhydrosulfit zu einer grauweißen Leukoverb. reduziert; mit H_2S bildet das rohe Imin eine Küpe, aus welcher sich bei der Reoxydation kein Imin ausscheidet, sondern eine Substanz, welche sich in $NaOH$ rot und in A. braun löst. Das mit HCl ausgefällte Imin ist wesentlich beständiger und wird in normaler Weise zu einer blau-

färbenden Küpe verküpt. — *Indigoiminzink*, $\frac{Zn}{2} \cdot C_{16}H_{10}ON_3$, entsteht, wenn man

die blaue Lsg., welche man beim Schütteln von Natriumalkoholatindigo mit Zinkhydroxydammoniak und alkoh. NH_3 erhält, nicht mit S., sondern mit viel W. behandelt; blaugrünes, amorphes Pulver (aus Aceton). — Das *freie Indigomonimin*, $C_{16}H_{11}ON_3$, entsteht durch Verrühren des Chlorhydrats oder wl. Sulfats mit der genau berechneten Menge $NaOH$, oder durch Verküpen mit Hydrosulfit u. Reoxydation der Küpe; dunkelblaue, rosettenförmige Krystalle (aus A.); hat keinen F.; ll. mit tiefblauer Farbe in A. + NH_3 oder $NaOH$ oder in S.; bei starkem Erhitzen entwickelt sich ein blauvioletter Dampf, welcher sich unter Zers. des Imins sofort entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1691—95. 7/6. [9/5.] Chem. Inst. Handels-hochschule Berlin.)

BLOCH.

Bruno Emmert, *Über die Bildung von Dipiperidylen bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin*. Bei der elektrolytischen Reduktion des Pyridins erhielt AHRENS unter den von ihm gewählten Bedingungen glatt Piperidin. Führt man die Reduktion bei hoher Pyridinkonzentration in 40%ig. H_2SO_4 an Bleikathoden bei 20—25° aus, so entstehen neben viel Piperidin das γ,γ -Dipiperidyl und das α,α -Dipiperidyl, die durch fraktionierte Dest., bzw. fraktionierte Krystallisation aus PAe. vom Kp. 30—35° isoliert werden. Außerdem wird noch in größerer Menge ein hochsiedendes Harz erhalten, das der Hauptsache nach als ein Gemisch von Verbindungen mit mehr als zwei Piperidinkernen anzusehen ist. — Der Reaktionsverlauf wird durch die primäre B. von ungesättigten Radikalen,

wie $\begin{array}{c} CH \cdot NH \cdot CH - \\ || \\ CH \cdot CH : CH \end{array}$, $\begin{array}{c} CH \cdot NH \cdot CH_2 \\ || \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH - \end{array}$ etc., erklärt, die dann H addieren und in

Piperidin übergehen oder sich mit ihren freien Valenzen zusammenlagern können, wobei als Endprodd. die Dipiperidine etc. entstehen. — *Chlorhydrat des α,α -Dipiperidyls*, $C_{16}H_{21}N_2Cl_2$. Zur Identifizierung wird das α,α -Dipiperidyl durch Erhitzen mit Hg-Acetat und W. auf 150° im Rohr in das α,α -Dipyridyl übergeführt, das mit Ferrosulfatlsg. die von BLAU beschriebene, tiefrote Färbung gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1716—19. 7/6. [14/5.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

E. Léger und Ferdinand Roques, *Beitrag zur Kenntnis des Carpilins oder Pilosins*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 5; C. 1913. I. 174. 713.) Wird Carpilin mit W. 10 Stdn. im Rohr auf 140° erhitzt, so bildet es, wie l. c. erwähnt worden ist, neben Benzaldehyd 2 neue Basen, von denen die eine in k. W. ll., die andere fast unl. ist. Die weitere Unters. hat ergeben, daß die in W. ll. Base mit dem *Pilosinin*, die in k. W. fast unl. Base mit dem *Anhydropilosin* von PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 101. 2260; C. 1913. I. 630) identisch ist. — Ersetzt man bei der obigen Rk. das W. durch ca. 30%_{ig}. Kalilauge, so entsteht gleichfalls Pilosinin, aber kein Anhydropilosin; an Stelle des Benzaldehyds erhält man ein Gemisch von Benzoesäure und Benzylalkohol. Beschränkt man das Erhitzen des Carpilins mit W. auf 4 Stdn., so erhält man neben Benzaldehyd viel Pilosinin, aber nur wenig Anhydropilosin. Das Anhydropilosin ist gegen W. u. verd. Kalilauge im Rohr bei 140° beständig, stellt also kein Zwischenprod. der Umwandlung von Carpilin in Pilosinin vor. — Die sich beim Erhitzen von Carpilin mit W. auf 140° gleichzeitig bildenden amorphen Basen bilden dagegen ein derartiges Zwischenprod., denn sie liefern bei nochmaligem Erhitzen mit W. auf 140° während 18 Stdn. relativ beträchtliche Mengen von Benzaldehyd, Pilosinin und Anhydropilosin.

Aus der Leichtigkeit, mit welcher das Carpilin W. abgibt, folgern Vf., daß das Carpilin nicht, wie PYMAN meint, die Gruppe $C_6H_5 \cdot CHOH$, sondern eine tertiäre Alkoholgruppe enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1687—89. [2/6.*].)

DÜSTERBEHN.

W. Nevill Heard, *Die Reaktion zwischen Metallsalzen und den löslichen Carbonaten und deren Einfluß auf die Fällung von Eiweiß*. Vf. hatte früher (vgl. Journ. of Physiol. 45. 27; C. 1912. II. 1664) das relative *Fällungsvermögen verschiedener Metallsalze für Proteine* — die Wirkungsintensität einer $\frac{1}{116}$ -molaren $CaCl_2$ -Lsg. als Einheit gerechnet — festgestellt. Statt sich auf diese willkürliche Einheit zu beziehen, bestimmt er nun die Zahl, welche angibt, wie manchmal eine molare Lsg. verd. werden kann, bis sie eben aufhört, einen deutlichen Nd. zu geben. In dieser Weise wird die Fällungsintensität der Metallsalze für dialysierte u. undialysierte Suspensions- u. Emulsionsproteine festgestellt. Da ein emulsoides Protein durch Dialyse jede Fällbarkeit durch Schwermetallsalze — ausgenommen durch deren konz. Lsgg. — verliert, scheint es, daß die Fällbarkeit innig mit einer durch Dialyse entfernbaren Substanz verbunden ist. Indem die Wrkg. verschiedener Salze auf diese dialysierten Lsgg. untersucht wurde, zeigte es sich, daß die B. eines geringen Lösungsprod. die notwendige Bedingung für die Fällbarkeit durch Schwermetallsalze darstellt. Von den wegdialysierten Salzen kommt nur Bicarbonat in dieser Hinsicht in Betracht. In der Tat folgt die Rk. der Metalle mit emulsoiden Proteinen sehr enge der Rk. dieser Metalle mit l. Bicarbonaten. Es wird daher geschlossen, daß der Prozeß von dieser Rk. abhängt.

Wie die Bicarbonate für die Fällung der Emulsoide, sind die l. Carbonate für die Fällung der suspensoiden Proteine in Betracht zu ziehen. Auch hier besteht ein Parallelismus im Verhalten der Metallsalze gegenüber l. Carbonaten u. gegenüber Suspensionsproteinen. Die Fällung der Bicarbonate und Carbonate wirkt wahrscheinlich nur infolge der Entfernung von OH-Ionen, welche durch die Hydrolyse dieser Salze frei geworden sind. Daneben machen sich noch andere Faktoren geltend. — Durch Dialyse läßt sich kein Protein vollständig salzfrei erhalten. Wenn ein Eiweiß infolge genügender Dialyse unfällbar geworden ist, reagiert es immer noch deutlich alkal. u. erfordert etwa $\frac{1}{4}$ der S. zur Neutralisation, welche vor der Dialyse nötig war. (Journ. of Physiol. 46. 104—28. 25/4.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Nachtrag zu: Der Gehalt der Proteine an l-Tyrosin und die Genauigkeit der Bestimmung dieser Aminosäure*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch.

83. 468; C. 1913. I. 1609.) *l*-Oxyprolin gibt gleichfalls Blaufärbung mit dem FOLIN-DENISCHEN Reagens auf Tryptophan. Für das verwandte Tryptophan wurde $[\alpha]_D^{20} = -72,37^\circ$ gefunden (0,4519 g zu 8,3965 g in W. gel.) (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 986; C. 1913. I. 1979). (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 91. 15/5. [11/4.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas auf Diastase*. V. Mitteilung. Die Verb. zwischen Diastase u. Chlorwasserstoff (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 276; C. 1913. I. 818), die eine Vernichtung der Fermentwrkg. herbeigeführt hatte, kann auch dadurch gelöst werden, daß man Ammoniakgas in großem Überschuß auf die mit Chlorwasserstoffgas behandelten Diastasepräparate einwirken läßt. Doch kann die Verb. der in Frage kommenden Atomgruppe mit Chlorwasserstoff nur schwer durch Ammoniak zerlegt werden; für die Zerlegung ist der große Überschuß von Ammoniak, vielleicht auch die Abwesenheit von W. maßgebend. Abgesehen von der B. von NH_4Cl bringt die aufeinanderfolgende Einw. von HCl- und NH_3 -Gas keine wesentlich anderen Resultate hervor als die alleinige Einw. von Ammoniakgas auf Diastase (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 161; C. 1913. I. 2160). Die *diastatische Wirksamkeit* der Fermentpräparate, die durch Behandlung mit HCl aufgehoben worden ist, kehrt durch die darauffolgende Behandlung mit Ammoniak bei den milchzuckerhaltigen Präparaten ganz wieder, bei den durch Alkohol-fällung gereinigten nur zum Teil. Die Schädigung im letzteren Falle wird nicht durch das NH_4Cl bedingt, das nach Kontrollverss. nur geringfügige Hemmung verursacht. Die Resultate sind eine weitere Stütze für die Schlüsse, die auf Grund der Ergebnisse der getrennten Einw. von HCl-Gas und von NH_3 -Gas auf Diastase gezogen wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 97—111. 15/5. [12/4.]) FÖRSTER.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas auf Invertase*. VI. Mitteilung. Abgesehen von der durch Chlorwasserstoff bedingten Anhydridbildung (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 377; C. 1913. I. 818) und der Salmiakbildung findet man keine tiefgreifenden Unterschiede in der Ammoniak einw. auf Invertase zwischen den Ammoniakverss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 408; C. 1913. I. 2160) und den kombinierten Chlorwasserstoff-Ammoniakverss. Die durch HCl entstandene Anhydridbildung wird durch Ammoniakbehandlung nicht rückgängig gemacht, infolgedessen kehrt auch die Fermentwrkg. nicht wieder. Die erhaltenen Resultate stützen die auf Grund der früheren Untersuchungsergebnisse mitgeteilten Ansichten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 225—30. 26/5. [17/4.]) FÖRSTER.

A. J. J. Vandevelde und A. Vanderstricht, *Über Invertasereaktionen bei gemischten Hefekulturen*. Verschiedene Heferassen wurden auf ihre invertierende Wrkg. gegenüber Saccharose geprüft. Die invertierende Fähigkeit ist bei den verschiedenen Rassen verschieden stark ausgeprägt. Mischungen je zweier verschiedener Hefearten zeigten eine Wrkg., die zwischen derjenigen der Einzelhefen lag. Ein Unterschied zwischen ober- und untergärrigen Rassen konnte nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 51. 388—97. 12/6. [13/5.] Gent. Städt. chem. u. bakteriolog. Untersuchungsamt.) RIESSER.

Kurt Fessler, *Untersuchungen an Buchweizensamenschalen*. Die Buchweizenkrankheit der Haustiere, von der besonders Tiere mit nicht pigmentierter Haut

befallen werden, wenn sie dem Licht ausgesetzt sind, ist auf die photodynamische Wrkg. des *Buchweizenchlorophylls* zurückzuführen. Das Chlorophyll wurde aus den Schalen mit A., Ä., Accton, Chlf., Bzn. oder CS₂ ausgezogen. Die äth. und Chlf.-Lsgg. zeigen grüne Farbe und rote Fluorescenz, die alkoh. und Acetonextrakte sind dunkelgrün und besitzen braunrote Fluorescenz. Nach längerem Stehen verändert sich die grüne Farbe in Gelbgrün, bezw. Braungrün. Die spektroskopische Unters. ergab das Chlorophyllspektrum, wobei Band IV stets sehr kräftig hervortrat. Eine Isolierung von reinem Chlorophyll gelang nicht, da es jedesmal eine Umwandlung erlitt. — In den Rohlsgg. wurde außerdem ein in Bzn. wl., in A. ll. *Xanthophyll* nachgewiesen. Nach den Verseifungsmethoden von HANSEN und KOHL wurde es in farblosen Nadeln erhalten, die mit Chlf. und Schwefelsäure die rote Phytosterinreaktion gaben; durch Eindunsten der gelben äth. Lsg. im CO₂-Strom, Zugabe von A. und nochmaliges Verdunsten von Ä. wurde es in Form kleiner goldgelber Tafeln gewonnen, die unl. in Bzn., l. in A. und Chlf. sind und in Chlf.-Lsg. bei Zugabe von H₂SO₄ eine blaue Farbe annehmen. Demnach scheinen die Krystalle aus *Phytosterin* zu bestehen, denen ein gelber Farbstoff mechanisch beigemischt ist. — Der braune, die Farben der Schalen bedingende Farbstoff ist ein den Schalen fest anhaftender Stoff, der vornehmlich in den Parenchymzellen seinen Sitz hat. Aus den wss. Extrakten wurde durch mehrmaliges Füllen mit A. ein zäher, klebriger Nd. erhalten, l. in W., unl. in Alkalien, Ä. und A.; nach seinen Rkk. stellt er ein *Phlobaphen* dar, das zur Pyrocatechugerbstoffgruppe gehört. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 148—55. 15/5. [12/4.] Hannover. Physiol. Inst. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

D. Chouchak, *Über das Eindringen der verschiedenen Stickstoffformen in die Pflanzen; Adsorptionsercheinungen.* (Vgl. POUGET u. CHOUCHAK, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1709; 155. 303; C. 1912. II. 618. 1304.) Die Wurzeln der Pflanzen besitzen die Eigenschaft, die verschiedenen Formen des mineralischen u. organischen N zu adsorbieren, zu fixieren. Diese Eigenschaft beruht auf der Ggw. gewisser Substanzen, welche sd. W. nicht entziehen kann. Das Adsorptionsvermögen für verschiedene Substanzen schwankt bei derselben molekularen Konzentration mit der Natur dieser Substanzen. Für dieselbe N-Form steht bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Menge an adsorbiertem N in enger Beziehung zu der Konzentration der Substanz in der umgebenden Fl. Diese Fähigkeit zur Adsorption muß, ebenso wie die Erscheinungen der Osmose, eine wichtige Rolle bei der Absorption der Nährstoffe durch die Pflanzen spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1696—99. [2/6.*]) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Über die Gegenwart von Bor im Tierreich.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 549—53. 5/6. — C. 1913. I. 1439.) DÜSTERBEHN.

T. F. Zucker und G. N. Stewart, *Beobachtungen über vasokonstriktorische Wirkungen des Blutes.* Vf. haben Verss. über Eigenschaften und Ursprung der vasokonstriktorischen und tonussteigernden Substanz verschiedener Plasmata und Seren angestellt. Führt man in durch Zentrifugieren aus Citratplasma erhaltenen Blutplättchen durch Digerieren mit destilliertem W. oder Zusatz von Chlorcalcium Zerfall herbei, so erweisen sie sich als stark vasokonstriktorisch, dagegen nur schwach tonussteigernd für Kaninchendarm. Aus Milz, Thymusdrüsen und rotem Knochenmark konnten Vf. kein konstriktorisches Präparat herstellen, dagegen waren die Auszüge aus diesen Organen stark tonussteigernd. Durch Alkohol-, Äther- und Acetonextraktion des Serums konnten eiweißfreie Präparate gewonnen werden, die zwar vasokonstriktorisch waren, aber doch nur einen kleinen Bruch-

teil der auf die ursprüngliche Blutmenge berechneten Wrkg. hatten. Es wird also beim Blutplättchenzerfall eine in anderen Geweben wohl nicht vorkommende, die Blutgefäße mehr oder weniger konstringierende Substanz frei. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 85—87. 19/4. [20/3.] Cushing Lab. of Exper. Medec. Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio.)
FRANCK.

G. Jahnson-Blohm, *Über den Einfluß von Cholesterin auf die Hämolyse*. Für die vorliegende Unters. wurden als Hämolytica Saponin in 0,20%ig. Lsg. u. Seife in 1%ig. Lsg. verwandt. Das Cholesterin wurde in Form einer Wassersuspension benutzt, die in den Saponinverss. 0,20%ig., in den Seifeverss. 0,50%ig. war. Bei einer Temp. von 15° blieb für das Saponin die Hämolyse nach 90 Min., für die Seife nach 120 Min. völlig aus; bei 37° wurde dieser Zustand schon nach der halben Zeit erreicht. Durch Vermehrung des Cholesterins wurde die Hämolyse schneller beseitigt, doch steht die Beschleunigung nicht im Verhältnis zu der vermehrten Cholesterinmenge. Die Ergebnisse zeigen, daß die hemmende Einw. des Cholesterins auf einer Rk. zwischen dem Cholesterin und dem Saponin, bezw. den Erythrocyten beruht. Der Annahme der B. einer chemischen Verb. steht die Tatsache entgegen, daß sich das Cholesterin in Form einer Wassersuspension und das Saponin in kolloider Lsg. befindet. Da Zeit, Menge u. Temp. eine große Rolle bei der Einw. spielen, ist zur Erklärung eher an eine Adsorption des Saponins an das Cholesterin zu denken, ähnlich der Einw. des Saponins bei der Hemmung der Enzymwrkg. durch Kohle (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 178; C. 1913. I. 823). Die Hemmung der Hämolyse, die durch Rk. zwischen Erythrocyten und Cholesterin bedingt wird, erklärt sich dadurch, daß das von den Blutkörperchen aufgenommene Cholesterin das Saponin von diesen zurückhält, so daß sich hierbei derselbe Vorgang abspielt wie bei der direkten Einw. des Cholesterins auf das Saponin. Für die Erklärung der Hemmung der Seifenhämolyse, die ebenfalls von Zeit, Menge und Temp. abhängig ist, liegt die Annahme eines Adsorptionsprozesses noch näher, da sowohl Seife als Cholesterin in kolloider Lsg. vorhanden sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 59—67 15/5. [15/3.] Upsala. Med.-chem. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Emil Aberhalden und Arno Ed. Lampé, *Über den Einfluß der Ermüdung auf den Gehalt des Bluteserums an dialysierbaren, mit Triketohydrindenhydrat reagierenden Verbindungen*. Es wurden Tiere untersucht, die 24—48 Stdn. vor der Blutentnahme gehungert hatten, um einen Nachschub der benannten Stoffe auszuschalten. Die Verss. zeigen, daß das Bluteserum nach hochgradiger Ermüdung weniger dialysierbare, mit Ninhydrin reagierende Stoffe enthält. Da anzunehmen ist, daß das Blut bei der angestrengten Tätigkeit eingedickt ist, muß die Abnahme an den betreffenden Stoffen eine sehr erhebliche gewesen sein. Es wurde weiter untersucht, ob durch extreme Anspannung ein bestimmtes Organsystem so beeinflußt werden kann, daß infolge Störung seines normalen Stoffwechsels Stoffe, die nicht bluteigen gemacht worden sind, an das Blut abgegeben werden. Das Ergebnis war negativ. Beim Zusammengeben des Serums stark angestrenzter Tiere trat weder mit gekochtem Muskelgewebe, noch mit anderen physiologischen Präparaten Spaltung ein; auch nach vier Tagen fand kein Abbau statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 136—42. 15/5. [12/4.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

G. Mansfeld und Paul Lipták, *Die quantitative Änderung der Hirnlipide während der extrauterinen Entwicklung. Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Narkose*. Im Verlauf des Wachstums wird das Hirn allmählich an Lipoiden reicher; in demselben Maße wird die relative Menge des Eiweißes zurückgedrängt, so daß, während beim Neugeborenen etwa dreimal so viel Eiweiß im Hirn enthalten ist als Fett,

beim Erwachsenen sich dieses Verhältnis umkehrt, und die Menge der Lipoider beträchtlicher wird als die der Eiweißkörper. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 68 bis 74. 10/6. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Salkowski, *Ist es möglich, den Gehalt des Gehirns an Phosphatiden zu steigern?* Nach Verfütterung von *Kephalin* an Hungerkaninchen wurde der Gehalt des Gehirns, der Leber, des Darminhalts, der Faeces der Tiere an benzollöslichen Phosphatiden untersucht; außerdem wurden N und Phosphorsäure im Harn bestimmt. Das in Pillenform oder als Emulsion eingeführte *Kephalin* wurde zu etwa 95% resorbiert, die Phosphorsäure des Harns stieg dementsprechend an, sowohl absolut als relativ zum N. Eine Ablagerung von *Kephalin* in der Leber scheint nicht stattzufinden, dagegen sprechen die für das Gehirn der mit *Kephalin* gefütterte Kaninchen gefundenen Werte, verglichen mit denen normaler Kaninchenhirne, für eine Ablagerung des *Kephalins* im Gehirn. (Biochem. Ztschr. 51. 407 bis 422. 12/6. [17/5.] Berlin. Chem. Abt. des patholog. Inst. der Univ.) RIESSER.

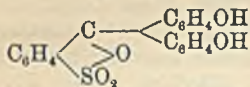
B. C. P. Jansen, *Extraktivstoffe aus den Schließmuskeln von Mytilus edulis*. In den Schließmuskeln von *Mytilus edulis* wurde ein Stereomeres des nur im Pflanzenreiche aufgefundenen Quercits u. Isoquercits gefunden, das *Mytilit* genannt wurde; regelmäßige, sechseckige Krystalle von der Zus. $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$; l. in W. (1 : 600), sl. in sd. W.; enthält keine doppelte Bindung u. besitzt einen Secherring; gibt bei Wasserbadtemp. das Krystallwasser ab; gibt mit Essigsäureanhydrid ein Pentacetat; Nadelchen vom F. 182°. — Die Schließmuskeln enthalten außerdem *Betain* und *Taurin*, wahrscheinlich auch *Histidin*; der *Glykogengehalt* wurde zu 1,5% gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 231—32. 26/5. [24/4.]; Zentralblatt f. Physiol. 27. 263—64. 31/5. [7/5.] Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

W. C. de Graaff, *Über einen Alkapton enthaltenden Harn*. Die B. der Homogentisinsäure im Harn der Alkaptonuriker wird durch aromatische SS. veranlaßt, welche eine Seitenkette aus 3 C-Atomen enthalten, und in welcher die H-Atome des α -C-Atoms durch OH, NH₂ oder O ersetzt sind, d. h. SS. vom Typus $C_6H_5 \cdot \overset{\beta}{CH_2} \cdot \overset{\alpha}{C} : R \cdot COOH$. (Chemisch Weekblad 10. 477—80. 7/6.) SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden, *Notizen. Über ein bei der Melanose der Dickdarmschleimhaut beteiligtes Pigment*. Aus dem nicht einheitlichen Pigment ließ sich eine braun gefärbte Substanz isolieren, die beim Verbrennen einen deutlichen Geruch nach Indol, resp. Skatol gab. Sie erinnerte an eine Substanz, die durch Stehenlassen einer Mutterlauge von Tryptophan erhalten wurde (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 159; C. 1912. II. 518). Übereinstimmend mit dieser enthielt sie etwas Asche u. war frei von Schwefel u. Phosphor. Das Pigment ist demnach wahrscheinlich aus Tryptophan entstanden. Die Hauptmenge des Pigments war übrigens anderer Natur. — *Ein Fall von Vortäuschung von Glucosurie durch Ausscheidung von Glucuronsäure*. Ein hellgelb gefärbter, stark linksdrehender Harn eines scharlachkranken Kindes enthielt kein Eiweiß; er reduzierte sehr stark, jedoch lieferte die Gärprobe negatives Resultat. Pentosen waren nicht vorhanden, dagegen *Glucuronsäure* im freien und gebundenen Zustande. Es wird vermutet, daß das Reduktionsvermögen durch Spaltung ätherartig gebundener Glucuronsäureparlinge beim Kochen mit Alkali bedingt wurde. Es ergibt sich hieraus, daß für die Diagnose einer Glucosurie die Prüfung des Reduktionsvermögens nicht genügt, sondern daß zu ihrer Erkennung die Gärungsprobe und die Best. des Drehungsvermögens vorgenommen werden müssen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 92—96. 15/5. [11/4.] Halle a. d. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

H. van Trigt, *Über den Einfluß der Diät auf die Ptyalinaktivität.* Aus den vergleichenden Unterss. von zwei Portionen Speichel, die $\frac{3}{4}$ und 4 Stdn. nach den Mahlzeiten genommen waren, ließ sich feststellen, daß jede Mahlzeit eine Zunahme der Ptyalinaktivität gab, die nachher wieder mehr oder weniger zurückging. Die Aktivität war bei der Kohlenhydratkost am stärksten, bei der Eiweißdiät am schwächsten. Die tägliche Aktivität war allgemein sehr inkonstant. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 156—60. 15/5. [14/4.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

E. Behrenroth und L. Frank, *Klinische und experimentelle Untersuchungen über die Funktion der Niere mit Hilfe der Phenolsulfophthaleinprobe.* Die von



ROWNTREE u. GERAGHTY (Journ. of pharmacol. and exper. therapeutics 1 [1909—10] 579) vorgeschlagene Methode der funktionellen Nierendagnostik mittels Phenolsulfophthalein (Formel nebenstehend) wurde in verschiedenen Fällen von Niereninsuffizienz als sehr brauchbar befunden. Details vgl. im Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 72—83. 24/4. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

G. Mansfeld, *Blutbildung und Schilddrüse. Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse.* 2. Mitteilung. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 157; C. 1912. I. 273.) Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unterss. waren die folgenden. An schilddrüsenlosen Tieren war in einer Höhe von 1015 m im Gegensatz zu normalen Kaninchen keine Vermehrung, ja sogar eine Verminderung der roten Blutkörper u. des Hämoglobins zu beobachten. Nach Giftanämien ist an schilddrüsenlosen Tieren die Regeneration der roten Blutkörper eine im Vergleich zu normalen Tieren äußerst träge, in dem sie in der Ebene ein Drittel, in der Höhe sogar nur ein Zehntel jener Werte erreicht, die unter gleichen Bedingungen an normalen Tieren beobachtet wurden. Das Serum anämischer Tiere führte an normalen Tieren im Mittel von 15 Verss. zu einer Vermehrung der roten Blutkörper von 14,9%, an schilddrüsenlosen Tieren jedoch im Mittel von 11 Verss. zu einer Verminderung von 10,6%; es wirkt also gleich dem Höhenklima. Der Angriffspunkt scheint in der Schilddrüse zu liegen. — Das aktive Prinzip der Sera anämischer Tiere ist nicht identisch mit dem inneren Sekret der Schilddrüse, denn das Serum anämischer, schilddrüsenloser Tiere hat sich an normalen Tieren als stark aktiv erwiesen. — Glycerinextrakte der Schilddrüse, subcutan beigebracht, führen an Kaninchen und Hunden nach einer Latenzzeit von einigen Tagen zu einer rapiden Neubildung von roten Blutkörperchen. Über eine theoretische Diskussion dieser Befunde vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 23—49. 10/6. Budapest. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Mansfeld und Elisabeth Hamburger, *Über die Ursache der prämortalen Eiweißzersetzung. Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse.* 3. Mitteilung. An schilddrüsenlosen Tieren tritt wohl eine geringe Steigerung des Eiweißumsatzes in den zwei letzten Hungertagen regelmäßig ein, dieselbe ist jedoch im Vergleich zu der am normalen Tiere beobachteten verschwindend klein. Während in den drei Normalverss. die prämortale Steigerung 110, 182 u. 127% betrug, war der Anstieg bei den vier schilddrüsenlosen Tieren bloß 15, 21, 19 u. 17%. In der prämortalen Eiweißzersetzung spielt demnach die Schilddrüse eine wesentliche Rolle. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 50—55. 10/6. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Elisabeth Hamburger, *Über die Wirkung chlorierter Narkotica auf den Eiweißumsatz. Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse.* 4. Mitteilung. Während beim

normalen Kaninchen die Zufuhr von Chlf. enorme Zers. von Körpereiwweiß bewirkt, erweist sich dieser Eingriff an schilddrüsenlosen Tieren als vollkommen unwirksam. Wie bei der Stoffwechselwrkg. des O₂-Mangels, so ist auch die Wrkg. chlorierter Narkotica auf den Eiweißstoffwechsel von der Tätigkeit der Schilddrüse bedingt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 56—60. 10/6. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

G. Mansfeld und Friedrich Müller, *Der Einfluß des Nervensystems auf die Mobilisierung von Fett. Ein Beitrag zur Physiologie der Fettwanderung.* Aus den Verss. geht hervor, daß nach einseitiger Entnervung der Unterschied im Fettgehalt beider Beine immer ein viel größerer ist, als wenn die beiden Beine unter gleichen Bedingungen stehen, ferner, daß in allen Verss. ohne Ausnahme an der entnervten Seite mehr Fett vorhanden ist als an der normalen Seite, und zwar im Minimum zweimal, im Maximum siebenmal soviel. (PFLÜGERS Arch. 152. 61—67. 10/6. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Alfred Oppenheim, *Ist Inulin ein Glykogenbildner?* Kaninchen, die nach der FRENTZELSchen Methode (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 56. 280) durch Strychninkrämpfe glykogenfrei gemacht worden waren, wurden mit Inulin gefüttert und in Leber und den Muskeln das Glykogen nach PFLÜGER bestimmt. Durch Vergleich mit Kontrolltieren ergab sich eine kleine, aber immerhin deutliche B. von Glykogen in der Leber, eine etwas größere in den Muskeln. Da ein Teil des Inulins durch die Magensalzsäure in Lävulose verwandelt wird, wurden auch Verss. mit Lävulosefütterung gemacht, die eine sehr viel größere Glykogenbildung als beim Inulin ergaben, dessen Hauptmasse sich aber in der Leber, nicht in den Muskeln vorfand. Vf. nimmt daher an, daß der Teil des Glykogens, der aus Inulin in der Leber aufgespeichert wird, aus der gebildeten Lävulose stammt, während der größere Teil des Inulins die Leber passiert und erst in der Muskulatur in einen glykogenbildenden Körper verwandelt wird. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 264—67. 31/5. [7/5.] Physiol. Abt. des Krankenhauses St. Georg. Hamburg.)

FRANCK.

Oswald Polimanti, *Beiträge zur Physiologie von Maja Verrucosa M. Edr. I. Herz.* Vf. berichtet im Verlauf einer längeren Unters. über die Herzbewegungen von Maja Verrucosa über den Einfluß, den Ca-, Mg-, K-Ionen auf die Herzpulsationen des in einem kleinen, mit Seewasser gefüllten Bassin befindlichen Tieres haben. Die Veränderungen der Pulsationen ließen sich mit Hilfe eines App. (siehe Original) als Kurven ablesen. Das Ca übt anfänglich eine herabsetzende, dann eine stimulierende und schließlich wieder eine herabsetzende Wrkg. aus. Das Mg und K waren von deutlich deprimierendem Einfluß auf die Herztätigkeit. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1913. 117—204. 3/6.)

FRANCK.

H. J. Hamburger und J. de Haan, *Zur Biologie der Phagocyten. Einfluß von Fettsäuren und Seifen auf die Phagocytose.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 183 bis 194; C. 1911. II. 1873; Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] Serie B. I. 134; C. 1913. I. 41) fanden die Vf., daß die Beobachtung der geringeren Schädlichkeit von Propionsäure und anderen Fettsäuren für die Phagocytose gegenüber der der lipoidlöslichen Körper, wie Chloroform, Chloral, Terpentin, darin begründet ist, daß nicht das Fettsäureanion einen schädigenden Einfluß auf das Protoplasma ausübt, als etwa die äquimolekulare Menge Chloroform usw., sondern daß die Phagocytose beeinträchtigt wird nur durch die Konzentration der freien Wasserstoffionen. Propionsäure und H₂SO₄ von gleichem H-Ionengehalt setzten die Phagocytose in gleichem Maße herab. In Konsequenz dieses Befundes wirkte Natriumpropionat

nicht nur in entsprechender Verdünnung nicht ungünstig, sondern es wurden auch viel stärkere Konzentrationen (an Propionsäure) vertragen, ja sogar wurde ein Ansteigen der Phagoeytose um 100%, beobachtet, als man 1 g Na-Propionat in 250 ccm 0,9%ig. Kochsalzlg. auflöste. Eine analoge Steigerung wurde auch beim Natriumformiat u. -butyrat beobachtet, u. obgleich die Lsgg. dergestalt hypertonisch wurden u. isotonisch mit Kochsalzlgg., die als solche absolut hemmend wirkten, so konnten starke Steigerungen festgestellt werden. Als Erklärung nehmen die Vff. an, daß durch die Seifenlg. die Oberflächenspannung herabgesetzt wird, worauf die Unlöslichkeit der Seifen in Olivenöl (also nicht lipoidlöslich), dagegen die guten Emulsionen mit letzterem und die mkr. Bilder der fixierten Leukoeyten hinweisen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1913. 77—94. 3/6.)

FRANCK.

Emanuel Krauss, *Die Wirkung der Nitrite auf die Körpertemperatur des normalen und des durch Gehirnreizung hyperthermisch gemachten Kaninchens*. Die untersuchten Nitrite — Amylnitrit, Isobutylnitrit, NaNO_2 — besitzen sowohl am normalen, wie an dem durch Wärmestich hyperthermisch gemachten Tier eine temperaturherabsetzende Wrkg. Diese ist bei Verwendung kleiner Dosen beim normalen Tier nur gering, bedeutender jedoch beim hyperthermischen Tier. Größere Gaben bedingen sowohl beim normalen als beim hyperthermischen Kaninchen einen bedeutenden Temperaturabfall, der mit allgemeinen Vergiftungserscheinungen (wahrscheinlich auch Methämoglobinbildung) einhergeht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 97—128. 6/5. Tübingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. Jacobj, *Ein weiterer Beitrag zur Wirkung der Nitrite auf die Körpertemperatur des Kaninchens*. Wiederholung der vorstehend referierten Arbeit und Vers. zur Erklärung des *Wirkungsmechanismus der Nitrite*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 129—52. 6/5. Tübingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Krieger, *Die Verwertung der Energie des Alkohols für die Muskelarbeit*. Aus den Verss. ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß der Alkohol als direkte Quelle der Muskelarbeit dienen kann. Trotzdem ist wegen des ungünstigen Einflusses des A. auf das Zentralnervensystem der Genuß alkoholischer Getränke während der Arbeitsleistung durchaus zu verwerfen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 479—522. 3/6. Münster i. W. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

N. P. Krawkow, *Über die Wirkung von Giften auf die Gefäße isolierter Fischkiemen*. Imidazolyläthylamin, Nicotin und BaCl_2 bewirken Verengung der Kiemengefäße; Kaffein bewirkt nach kurzdauernder Verengung bedeutende Erweiterung; Chlf. und namentlich Adrenalin erweitern die Kiemengefäße. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 583—603. 3/6. St. Petersburg. Pharmakol. Lab. der militär-medizin. Akademie.) RONA.

L. Popielski, *Zur Frage des Magensekretins. Bemerkungen zu der Arbeit von B. E. Maydell mit dem gleichen Titel*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 390; C. 1913. I. 1532.) Im Anschluß an die Mitteilung von MAYDELL weist Vf. darauf hin, daß er bereits 1902 Unterss. über den Einfluß von Extrakten aus verschiedenen Teilen des Verdauungstrakts auf die Magensekretion angestellt hat (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol., Band 121 und 128). Aus diesen Verss. folgt, daß nicht nur Extrakte der Pylorusschleimbaut, sondern auch solche anderer Organe Sekretion von Magensaft bewirken, ferner, daß diese auch bei subcutaner Injektion erfolgt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 168—70. 10/6. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol.)

RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alexander Langgaard, *Die Giftigkeit des Methyl- und Äthylalkohols*. In kleinen, täglich wiederholten Dosen (3—8 ccm pro kg Kaninchen) ist der *Methylalkohol* (käuflicher, acetonfreier) giftiger als der *Äthylalkohol*; in einmaligen großen Dosen (8—14 ccm pro kg) ist C_2H_5OH bedeutend giftiger als CH_3OH . In kleinen, wiederholten Dosen äußert der Methylalkohol eine cumulative Wrkg., die wohl dadurch zustande kommt, daß er von gewissen Teilen des Zentralnervensystems angezogen u. dort langsam zu Ameisensäure oxydiert wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 20—36. 24/4. Berlin. Med.-poliklin. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Droop Richmond, *Die Zusammensetzung der Milch*. (Vgl. Vf., The Analyst 37. 298; C. 1912. II. 858.) Die Zus. von 19646 von Farmen stammenden Milchproben war im Jahresmittel (1912) für:

	D.	Trocken- rückstand %	Fett %	fettfreier Trockenrückstand %
bei Morgenmilch . . .	1,0321	12,37	3,51	8,86
bei Abendmilch . . .	1,0318	12,70	3,85	8,85
im Mittel	1,0319	12,54	3,68	8,86

Auch im Juli und August 1912 fand das übliche geringe Fallen des fettfreien Trockenrückstandes statt. In den einzelnen Monaten schwankte der Gehalt an fettfreiem Trockenrückstande (%) von 8,73—8,96, Milchzucker 4,52—4,70, Proteinen 3,40—3,60, Asche 0,73—0,76. (The Analyst 38. 252—55. Juni. [7/5.*]) RÜHLE.

S. H. Trimen, *Ägyptische Butter und Samna*. Samna ist Butterfett u. wird in Ägypten hauptsächlich aus Büffelmilch bereitet. Vf. bespricht die Zus. von ägyptischer Butter und von Samna (unter Berücksichtigung auch von syrischer u. indischer [Ghee] Samna), ihre Herst., Verhalten beim Lagern, die Verfälschungsmittel und deren Nachweis. (Vgl. nachf. Ref.) (The Analyst 38. 242—51. Juni. [2/4.*] Cairo. The Survey Department Laboratories.) RÜHLE.

H. Droop Richmond, *Bemerkung über Samna*. (Vgl. vorst. Referat.) Samna bedeutet nicht nur Butterfett, sondern, wenigstens vor längerer Zeit, auch das von *Ovis tragelaphus*, dem langschwänzigen Barbaryschaf oder Argali gewonnene Fett. 2 Proben, wahrscheinlich aus letzterem Fette bestehend, hatten REICHERT-MEISZLSche Zahlen von 0,4 und 0,2, während Proben wahrscheinlich echter Samna dafür Werte von 32,8—36,2 gaben. (The Analyst 38. 252. Juni. [2/4.*].) RÜHLE.

E. Bertainchand, *Beitrag zur Kenntnis der Glycerinbestimmung in Wein*. Das *Glycerin in den tunesischen Weinen des Jahres 1912*. Die Bestat. erfolgten nach dem wie folgt modifizierten BILLONschen Verf. 50 ccm des durch Barytwasser neutralisierten Weines dampft man im Dampfbade — die Schale darf das sd. W. nicht berühren, Temp. des Dampfes 80°, des Schaleninhaltes 70° — auf ca. 10 ccm ein, ermäßigt die Temp. um 10°, setzt bei Rotweinen eine Messerspitze voll Tierkohle zu, dampft weiter bis fast zur Trockne ein, verrührt die M. mit 5 g Quarzsand und läßt erkalten. Diesen Rückstand zieht man bei gewöhnlicher Temp. nacheinander viermal mit je 5 ccm absol. A. und viermal mit je 20 ccm Essigester aus, füllt auf 101 ccm auf, schüttelt gut durch und filtriert. 80 ccm des Filtrats, entsprechend 40 ccm Wein, engt man bei 60° bis zum konstanten Gewicht ein und wägt. Von dem gefundenen Gewicht sind als Korrektur für mitgelösten Zucker

und Mineralstoffe pro 1 l Wein 0,80 g in Abzug zu bringen. — 17 untersuchte tunesische Rot- und Weißweine zeigten im Mittel einen Alkoholgehalt von 11,25%, einen Glyceringehalt von 7,34% und ein Verhältnis von Glycerin : A. von 0,64 bei den Weißweinen, bzw. 11,30, 7,81, 0,68 bei den Rotweinen. (Ann. des Falsifications 6. 278—81. Mai. Tunis.)

DÜSTERBEHN.

Karl Windisch, *Nachtrag zu dem Aufsatz: „Etwas vom sogenannten Hopfen-Äpfelbräu“*. (Vgl. Wchschr. f. Brauerei 30. 13—15; C. 1913. I. 1051.) Die Angaben des Vfs. beziehen sich auf Unterss. von BODE. Saponin konnte in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. In einer *Nachschrift* von Bode teilt dieser mit, daß der Name Hopfen-Äpfelbräu trotzdem irreführend ist, da viele Limonaden etc. schaubildende Extrakte enthalten, bei denen die typischen Saponinrk. versagen. (Wchschr. f. Brauerei 30. 333—34. 7/6.)

SCHÖNFELD.

Bujard und Mezger, *Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1912*. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle und sonstige Tätigkeit des Stuttgarter Untersuchungsamtes. Folgendes möge hervorgehoben werden: Käse: Die angestellten Unterss. ergaben die in Tabelle I. angegebenen Schwankungen in bezug auf Fett- und Wassergehalt.

Tabelle I.

Bezeichnung der Sorte	Fett			Wasser			Fettgehalt der Trockenmasse		
	Min. %	Max. %	Mittel %	Min. %	Max. %	Mittel %	Min. %	Max. %	Mittel %
Rahmkäse . . .	10,01	20,63	14,98	51,60	58,13	55,21	23,90	45,08	33,08
Edamkäse . . .	15,36	23,19	19,39	39,53	47,75	43,62	28,08	40,01	34,23
Emmentalerkäse .	28,79	32,98	31,43	29,25	34,25	32,15	43,71	49,59	46,32

Tabelle II.

	Alkohol Gew.-%			Extrakt %			Stammwürze			Vergärungsgrad		
	Max	Min.	Mittel	Max	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
helle Biere	3,35	2,86	3,06	6,05	4,08	4,56	11,11	10,26	10,54	62,1	45,6	56,5
dunkle Biere	4,13	2,43	3,05	6,62	4,39	5,04	13,24	9,72	10,85	60,0	46,9	53,1

Tabelle III.

	Trocken- rückstand	Glüh- rückstand	Glüh- verlust	Gesamt- härte	Vorübergeh. Härte	Bleibende Härte	Cl	KMnO ₄ - Verbrauch	CaO	MgO
Neckarwasser, roh	372	314	58	16,2	11,7	4,5	15	8	—	—
„ „ filtriert	370	315	55	16,4	12,0	4,4	15	6	134	24
Seewasser, roh	209	158	51	10,1	8,1	2,0	12	15	—	—
„ „ filtriert	205	155	50	9,7	8,1	1,6	12	12	63	25

Pfefferersatzmittel „Pfefferex“ bestand in der Hauptsache aus gemahlenem Brot, das mit einem Pfefferauszug und wenig gemahlenem Pfeffer versetzt war. — Bei grünen Konserven wurde ein Cu-Gehalt von 60—118 mg pro 1 kg gefunden. — Die Unters. Stuttgarter Biere ergab die Werte in Tabelle II.

Enokturintabletten enthielten 30% Eiweiß und 3% Lecithinphosphorsäure neben Milchzucker. In der Asche waren K, Na, Ca, Fe, Mg u. P_2O_5 nachweisbar. — Staubbindemittel „Hygromit“ (flüssig) hatte D. 1,302 und enthielt 32,7% $MgCl_2$. Das kristallisierte Präparat enthielt 48,7%, das pulverförmige Prod. 50,3% $MgCl_2$. — Desinfektionsmittel „Emballin“ war gelbgefärbte Formalinseifenlsg. — Die Tabelle III. gibt die Mittelzahlen der Wasserkontrolle über filtriertes und rohes Neckar- und Seewasser (Werte = mg in 1 l, Härte in deutschen Härtegraden). (Pharm. Zentralhalle 54. 567—72. 5/6. 592—95. 12/6. 617—21. 19/6. Stuttgart.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

S. Saneyoshi, *Über den Wirkungsmechanismus des Arsens bei Anämien*. Nach BETTMANN u. KUHN (vgl. KUHN u. ALDENHOWEN, Dtsch. med. Wochenschr. 1909. Nr. 45) wirkt Arsenik nicht direkt reizend auf die blutbildenden Organe (Knochenmark), sondern es erzeugt eine periphere Hämolyse, dadurch entsteht ein O-Mangel, der seinerseits den eigentlichen Reiz für die Mehrleistung des Knochenmarks abgibt. Diese Hypothese wurde einer experimentellen Prüfung unterzogen, 1. durch Beobachtung des morphologischen Blutbildes, 2. durch die Methode der Sauerstoffzehrung (MASING, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 71; C. 1911. II. 1601), 3. durch Vergleichung des Fe-Gehaltes der Milz und Leber der Versuchstiere mit dem normaler Tiere. Es ergaben sich folgende Befunde: Arsen ruft in hohen toxischen Dosen eine mäßige Anämie hervor. Diese *Arsenanämie* ist eine hämolytische, sie geht mit ziemlich lebhaften regenerativen Erscheinungen einher, die besonders mit Hilfe der O-Zehrung deutlich sichtbar gemacht werden können. In kleineren Gaben, die aber die beim Menschen angewandten mehrfach erheblich überschritten, bewirkte As keine Anämie. Es ließ sich keine wesentliche Veränderung des Blutbildes nachweisen; ebenso zeigt sich kein abnorm schneller Blutkörperchenzerfall u. abnorm beschleunigter Wiederersatz. An den As-behandelten Tieren ließ sich keine Hämosiderose von Leber und Milz feststellen. Alle diese Befunde sprechen gegen die Theorie von BETTMANN u. KUHN über den Wirkungsmechanismus des Arsens. Vf. hält es für möglich, daß As vorwiegend auf junge, stark poliferierende Zellen wirkt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 40—55. 24/4. Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) GUGGENHEIM.

Felix Klopstock, *Über die Wirkung des Tuberkulins auf tuberkulosefreie Meerschweinchen und den Ablauf der Tuberkulose am tuberkulinvorbehandelten Tier*. Durch Verss. an Meerschweinchen sollte entschieden werden, ob sich bei fortgesetzter subcutaner Zufuhr von *Tuberkulin* KOCH irgend welche Erscheinungen ausbilden, welche mit den anaphylaktischen in Vergleich gesetzt werden können, und ob bei monatelang mit Tuberkulin vorbehandelten Tieren der Ablauf einer experimentellen Tuberkulose ein anderer ist, als bei nicht vorbehandelten Tieren. Die Tiere, die sich gegen wiederholte subcutane Tuberkulininjektionen sehr widerstandsfähig erwiesen, zeigten keinerlei anaphylaktische Symptome; ihre Resistenz gegenüber einer experimentellen Tuberkelbacilleninfektion war nicht erhöht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 56—71. 24/4. Berlin. Kgl. Univ. Poliklinik f. Lungenleidende.) GUGGENHEIM.

Rahel Hirsch, *Fieber und Chininwirkung in Fieber*. An einem normalen Hund wurde während eines Monats 1. die N-Ausscheidung, 2. die C-Ausscheidung im Harn und in der Respiration, 3. die Ausscheidung der Harnsäure, 4. die Ausscheidung der Purinbasen, 5. der Harn und Kot calorimetrisch (mit dem Pyro-

meter von SIEMENS & HALSKE) abwechselnd mit und ohne Chinindarreichung bestimmt. Die gleichen Werte u. außerdem noch die Harnstoffausscheidung wurden an 2 Hunden während eines 2 Monate dauernden Trypanosomenfiebers festgestellt. Es ergaben sich dabei folgende Schlußfolgerungen: Beim Trypanosomenfieber ist im Fieberanstieg die Wärmebilanz noch positiv, wird aber am 3. Infektionstage bei einer Temp. von 39° negativ. Die erhöhte Wärmeproduktion auf der Höhe des Fiebers beträgt im Verhältnis zu den Normalwerten bei beiden Fieberhunden 40—42%. An demselben Tage wird sowohl die N- als auch C-Bilanz negativ, Eiweiß- und Fettstoffwechsel sind also bei der gesteigerten Wärmeproduktion beteiligt. Mit dem Einsetzen des Fiebers tritt intensiv vermehrte Harnsäureausscheidung u. CO₂-Ausschwemmung auf. Wasserretention war nicht nachzuweisen.

Chinin wirkt nicht nur beim gesunden Tiere sparend auf den Wärmehaushalt, sondern übt vor allem während des Fiebers derartigen Einfluß auf den Gesamtumsatz aus, daß sich bei unverändert hoher Temp. der Stoffwechsel wieder auf normales Niveau einstellt. Die vorher negative Bilanz wird wieder positiv. In diesem Sinne wird der Eiweiß- und Fettstoffwechsel beeinflusst. Die Harnsäureausscheidung, die beim normalen Tier durch Chinin eingeschränkt wird, wird beim fiebernden nicht verändert. *Die Chininwirkung im Fieber* zeigt, daß der Stoffwechsel unabhängig von der Temperaturkurve verlaufen kann. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 84—131. 24/4. II. Med. Universitätsklinik d. Kgl. Charité.)

GUGGENHEIM.

Rahel Hirsch, *Trypanosomen-Wärmestich-Anaphylatoxinfieber beim Kaninchen*. Nach KRAUS ist der Fiebertypus sowohl von der Spezifität der fiebererregenden Substanzen als auch von den Abwehrkräften des Organismus abhängig. In der Tat ergaben calorimetrische und respiratorische Messungen an Kaninchen mit verschiedenen Fieberarten erhebliche Unterschiede. Infektionsfieber (Trypanosomen) ruft erhöhte Wärmeproduktion hervor, der Wärmestich bedingt ebenfalls, wenn auch bedeutend geringere Steigerung der Wärmeproduktion, beim Anaphylatoxinfieber kann selbst bei hoher Temp. die Wärmeproduktion weit unter die Norm sinken. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 132—41. 24/4. Berlin. II. Med. Univ.-Klinik d. Kgl. Charité.)

GUGGENHEIM.

Rahel Hirsch, *Adrenalin und Wärmehaushalt*. Nach Injektion von Adrenalin und von Suprarenin in die Nebennieren, Pankreas, Leber wird eine eklatante Hypothermie hervorgerufen, etwas weniger intensiv ist die Wrkg. von der Niere und Schilddrüse aus, sie fehlt gänzlich nach subcutaner u. intravenöser Injektion. Pituitrin und Thyreoidin zeigen keine hypothermische Wrkg. J-JK hat von der Nebenniere aus dieselbe Wrkg. wie Adrenalin. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Sympathicus-Reizwirkung. Adrenalin ruft bei Injektion in das Pankreas und in die Niere Ca-Ablagerung hervor, die anderen Drüsen bleiben intakt. Glucosurie tritt nach den Injektionen nur von dem Pankreas und der Schilddrüse aus auf. Die Wärme- und CO₂-Produktion ist eingeschränkt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 142—63. 24/4. II. Med. Univ.-Klinik d. Charité.)

GUGGENHEIM.

Hans Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis der Narkose*. I. Mitteilung. *Kritische Übersicht über die Beziehungen zwischen Narkose und Sauerstoffatmung*. Vf. gibt in folgenden Sätzen das Resultat seiner kritischen Erörterungen. Es werden die über die Beziehungen zwischen Narkose und Sauerstoffatmung vorliegenden Beobachtungen zusammengestellt u. die Theorien, die die Narkose auf eine Erstickung zurückzuführen suchen, einer Kritik unterworfen. Es wird gezeigt, daß die Narkose nicht einfach durch Oxydationshemmung erklärt werden kann, da die Narkotisierbarkeit nicht an den Ablauf von Oxydationsprozessen geknüpft ist, und vor allem,

weil auch dauernd anoxybiotisch lebende Organismen (Spulwärmer) narkotisierbar sind. Die Oxydationshemmung ist daher nur eine Teilerscheinung der Narkose, die ihrerseits den allgemeineren und umfassenderen Vorgang darstellt, dem möglicherweise auch die asphyktischen Erscheinungen anzugliedern wären. (Biochem. Ztschr. 51. 143—70. 24/5. [29/4.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. Mansfeld, *Über das Wesen der chemischen Wärmeregulation*. Um zu prüfen, ob die durch Wärmestich hervorgerufene Reizung des Wärmezentrums nur den Anstoß für die gesteigerte Wärmebildung abgibt, diese dann aber selbst nach Ausschaltung des Nervensystems weiter geht (vielleicht durch Vermittlung chemischer Substanzen — Hormonen), wurde der Stoffverbrauch isolierter Organe fiebernder Tiere quantitativ gemessen, u. zwar wurde der Zuckerverbrauch des überlebenden Kaninchenherzens bei Wärmestichhyperthermie bestimmt. Die Tiere wurden 4 Stdn. nach dem Stich verblutet und das Herz im LOCKESchen Apparat künstlich mit RINGER-LOCKEScher Lsg., in einem Falle mit TYRODEScher Fl. durchströmt, denen 0,1% Zucker zugesetzt war. Der Zuckerverbrauch wurde während 1½ Stde. bestimmt und pro Gramm Herz und Stunde berechnet. Dabei fand sich, wenn aus 8 Normalperioden sich ein Mittelwert von 2,2 mg pro Gramm Herz und Stunde ergibt, daß bei Fiebertieren der Verbrauch als Mittel aus 15 Bestst. 4,4 mg, also das Doppelte beträgt. Die sogenannte chemische Wärmeregulation im Fieber hat also ihre Ursache nicht in einer gesteigerten Innervation der Organe, sondern die Bedingungen der gesteigerten Wärmebildung sind in den Zellen selbst zu suchen. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 267—73. 31/5. [7/5.] Pharmak. Inst. Univ. Budapest.) FRANCK.

Pharmazeutische Chemie.

W. Miltacher und O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau* (vgl. Pharm. Post 45. 1077; C. 1913. I. 953). Bericht über 1912. IV. (Pharm. Post 46. 333 bis 335. 19/4. 345—47. 23/4. 441—43. 24/5. 453—54. 28/5. 461—63. 31/5. 473—75. 4/6. 501. 11/6.) FÖRSTER.

A. Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 178—85. 25/5. 197—203. 8/6.) FÖRSTER.

C. Mannich und L. Schwedes, *Pydonal*. Die Pydonaltabletten der Löwenapotheke in Hannover bestehen pro Stück aus 0,22 g Acetylsalicylsäure, 0,11 g Pyramidon und 0,21 g Stärke, Milchsücker und Mineralsubstanzen. (Apoth.-Ztg. 28. 421. 11/6. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

B. Werner und H. Runne, *Agobilin*. Unter der Bezeichnung Agobilin wird von GEHE & Co., Dresden, ein Präparat zur Behandlung von Gallensteinleiden in den Handel gebracht. Jede Tablette enthält 0,088 g cholsaures Strontium, 0,032 g salicylsaures Strontium u. 0,04 g Phenolphthaleindiacetat. Nach einer Beschreibung der physiologischen Wrkg. werden folgende Charakteristica für die einzelnen Bestandteile gegeben: 1. *Cholsaures Strontium*, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Sr \cdot 10H_2O$. Bitter schmeckende, farblose, zarte Nadeln in 120 Thn. sd. W. l., swl. in 90%ig. A., unl. in anderen organischen Solvenzien. Die wss. Lsg. reagiert neutral und scheidet auf Zusatz von HCl Cholsäure aus, l. im Überschuß des Fällungsmittels. Beim Veraschen hinterbleibt $SrCO_3$. Identitätsrkk. durch Flammenfärbung und Gallensäurerk. nach PETTENKOFER. — 2. *Salicylsaures Strontium*, $(C_7H_5O_3)_2Sr \cdot 2H_2O$. Farblose, lichtempfindliche, süßschmeckende Prismen, ll. in W. u. A. Beim Erhitzen entweichen

phenolartige Dämpfe. — 3. *Phenolphthaleindiäacetat*, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Tafelförmige Krystalle, F. 143°, unl. in W., l. in 90 Tln. A. Alkalilauge u. konz. H_2SO_4 spalten Phenolphthalein ab. Die Verb. soll beim Veraschen höchstens 0,1% Rückstand geben. — Es folgen Angaben über Reinheitsbestat. der Tabletten. Dieserhalb wird auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 54. 613—16. 19/6.) GRIMME.

Georg Cohn, *Die therapeutisch wertvollen Glucoside*. Eine erschöpfende Literaturzusammenstellung über die wichtigsten Glucoside, ihr Vorkommen, ihre Herst., Wrkg. und Prüfung. Berücksichtigt wurden: 1. die Glucoside, welche die Herz-tätigkeit beeinflussen: Digitalisglucoside u. die sonstigen Mitglieder der Digitalin-gruppe; 2. Abführmittel; 3. Solanin; 4. Schlafmittel; 5. Glucoside u. deren Verbb., die anderweitig therapeutisch verwendet werden. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 54. 495—509. 15/5. 543—52. 29/5. 572—81. 5/6. 596—602. 12/6.) GRIMME.

L. Vanino, *Über das Ferrum carbonicum saccharatum*. Vf. spricht dem Rohrzucker in dem genannten Präparat die Rolle eines verzögernd wirkenden Katalysators zu. (Arch. der Pharm. 251. 294. 11/6. [3/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

F. Latour und R. Nalpasse, *Bemerkungen über das Opium und die Opiumpräparate*. Vf. verweisen neuerdings auf die bereits von DEBOURDEAUX (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 13; C. 1911. II. 909) beobachtete Tatsache, daß das Morphin im Opium zu einem gewissen Teil in wasserunl. Form enthalten ist. Dieser Morphinanteil wird durch die offizinelle Kalkmethode des Codex mitbestimmt, geht aber nicht in die wss. oder verd.-alkoh. Opiumauszüge, also auch nicht in die SYDENHAMSche Opiumtinktur über. Es ist also unmöglich, aus einem 10% Gesamt-morphin enthaltenden Opium eine vorschriftsmäßige, 1% Morphin enthaltende Tinktur herzustellen, ohne die Vorschrift des Codex zu modifizieren. (Ann. des Falsifications 6. 289—93. Mai. Analyt. u. pharmakol. Lab. d. Firma F. LATOUR.)

DÜSTERBEHN.

Siedler, *Insektenpulverpflanzen und Insektenpulver*. Vf. berichtet über den Inhalt der Publikationen von Ed. HECKEL, Marseille, und SLAUS-KANTSCHIEDER, Spalato. Die Publikation von HECKEL befaßt sich mit Verss. zur Einführung der Kultur der Insektenpulverpflanzen in der Provence, diejenige von SLAUS-KANTSCHIEDER mit der Kultur der Pflanzen in Dalmatien, sowie der Prüfung und Verfälschung des Insektenpulvers. (Pharmaz. Ztg. 58. 463—64. 11/6. Zehlendorf.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

P. Vageler, *Kritische Betrachtungen über die Möglichkeit der Beurteilung von Böden nach ihrem natürlichen Pflanzenbestand auf Grund der Wahrscheinlichkeitslehre*. Der Vf. bringt in mehreren Tabellen eine Zusammenstellung der Hygroskopizitätswerte für die wichtigsten Gegenden Deutsch-Ostafrikas. Nachdem der Beweis geführt ist, daß bei Schätzungen die Wahrscheinlichkeitslehre anwendbar ist, werden folgende Folgerungen gezogen: Wo im tropischen Niederschlagsgebiete von 500—750 mm pro Jahr mit ausgeprägter Regen- und Trockenzeit Hochgrassteppen vorkommen, schwanken die Hygroskopizitätswerte ihrer stets schweren Tonböden im Bereich $16,21 \pm 0,287$; wo lichter Busch vorkommt, weist der stets mehr oder weniger leichte Boden eine Hygroskopizität von $2,36 \pm 0,104$ auf. Zwischen beiden Extremen liegende Formationen, wie Buschsavanne, Busch mit hohem

Grase etc., haben mittlere Werte der Hygroskopizität u. der physikalischen Eigenschaften überhaupt allgemein aufzuweisen, und für alle sonst auftretenden Formationen ist eine Konstanz der fraglichen Werte gleichfalls mit einiger Sicherheit vorauszusetzen. Was in einem Klimagebiete gilt, muß in allen Klimagebieten Geltung haben, so daß sich das Gesetz der Formationsverteilung so fassen läßt: Das Auftreten der Formationen wird durch die physikalischen Eigenschaften der Böden geregelt, die den Wasserhaushalt bedingen, und zwar kehren im gleichen Klimagebiete die gleichen Bodeneigenschaften unter gleichen Formationen mit gesetzmäßigen geringen Schwankungen, die der wahrscheinliche Fehler der Untersuchungsreihen angibt, zahlenmäßig wieder. Die Beurteilung der Böden nach ihren Formationen wird dadurch auf eine exakte, zahlenmäßige Basis gestellt, die für die Praxis in der Mehrzahl der Fälle genügen wird, wodurch langwierige Bodenunterss., wenn auch nicht ganz überflüssig gemacht, so doch der Zahl nach verringert werden. Ferner wird damit ein brauchbares Bodenkartierungsprinzip für wenig erschlossene Flachländer gewonnen. (Der Pflanze 9. 171—84. April. Daressalam. Kaiserl. Gouvernement für D.-Ostafrika.) GRIMME.

Ch. Brioux und M. Guerbet, *Über die Bewegung des Schwefels im Boden. Studien über seine Oxydation.* Es wurde der Einfluß der Natur des Bodens und eines Zusatzes von Kohlenhydraten (Saccharose und Stärke) und von Stickstoffsubstanzen (Pepton) auf die Oxydation des Schwefels im Boden untersucht. Die Verss. weisen darauf hin, daß diese Oxydation fast ausschließlich bakterieller Natur ist. Die gebildete Schwefelsäure darf als wichtiger Faktor für die fruchtbarkeitsteigernde Wrkg. des Schwefels angesehen werden. Auch zugesetztes Calciumpolysulfid erleidet bakterielle Oxydation. An der bakteriellen Oxydation des Schwefels wirkt eine Anzahl von Bakterien mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1476—79. [13/5.*].) BLOCH.

Hjalmar von Feilitzen und Ivar Lugner, *Einige Analysen von Thomasmehlen verschiedener Herkunft.* Die Analysen mehrerer Proben Thomasmehl verschiedener Herkunft haben gezeigt, daß der Gehalt an freiem Kalk in den Schlackemehlen zurzeit viel niedriger ist, als ältere Analysen angeben. Die Zus. der Schlackemehle verschiedener Herkunft zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. (Chem.-Ztg. 37. 689—90. 7/6. Versuchsstation des Schwed. Moorkulturvereins Jönköping.) JUNG.

Mineralogische und geologische Chemie.

Alexander Frenzel, *Die Erdöl-, Bitumen- und Schwefellager von Tetjuschi.* Die Lagerstätten von Tetjuschi im russischen Gouvernement Kasan beherbergen vier abbaubare Prodd.: Alabaster, hochbituminösen Kalkdolomit, Erdöl und gediegenen Schwefel. Die industrielle Verwertung dieser Lager und ihr Einfluß auf den Erdöl- und Schwefelmarkt, besonders in Rußland, wird besprochen. — Das Ölvorkommen von Tetjuschi gehört einem anderen, jüngeren Horizont an als die Öl-, bezw. Asphaltlager des sonstigen mittleren Wolgagebietes; es befindet sich in den Sanden und lockeren Sandsteinen, welche das Liegende der bituminösen Kalkdolomite des oberen Perms bildet. (Petroleum 8. 1121—28. 4/6.) BLOCH.

B. Granigg, *Bilder über Verdrängungsprozesse auf alpinen Erzlagerstätten.* Die Fortsetzung des früher Gegebenen (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 675; 61. 57; C. 1913. I. 1303) bringt Bilder über die Verdrängung von Kalk, bezw. Dolomit durch Bleiglanz u. Zinkblende, von Hornblende, Biotit u. Feldspat durch Magnetkies,

Kupferkies und Bleiglanz, sowie von Silicatgesteinen und Feldspäten durch Quarz und Calcit. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 323—26. 14/6. Leoben.)

ETZOLD.

M. Henglein, *Ein Uranmineralien führender Gang der barytischen Bleierzformation in Weiler und Gereuth unweit der Ruine Geroldseck bei Reichenbach, Amt Lahr.* In Hornsteinbreccien tritt *Kupferuranglimmer* (Torbernit, Chalkolith) und *Kalkuranglimmer* (Autunit) neben vielen anderen Mineralien auf. Diese Uranverbb. werden auf die Zers. von Uranpecherz, das als Übergemengteil im Schwarzwaldgranit und -gneis angenommen wird, zurückgeführt, also auf Lateralsekretion. Dortige Wässer wiesen zu einer Zeit, in der viele Tagewässer zutraten, 2,5 bis 10,6 Macheinheiten auf. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 261—68. Juni. Karlsruhe.)

ETZOLD.

Joseph T. Singewald jr., *Ein Titaneisenerzvorkommen kontaktmetamorpher Entstehung.* Seither galt das Fehlen von Titan als charakteristisches Kennzeichen kontaktmetamorpher Eisenerze, solche des Cebolladistrikts, Colorado, führen aber in einem kontaktmetamorphem Kalkstein titanhaltige, aus einem Gemenge von Ilmenit und Magneteisen bestehende Erze von gleichfalls kontaktmetamorpher Entstehung. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 279—80. Juni. JOHN HOPKINS UNIV.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Marjan Górski, *Studien über die Empfindlichkeit einiger chemischer Reaktionen.* (Forts. von BÖTTGER, WALLACH-Festschrift 282; C. 1909. II. 1895.) Die Empfindlichkeit (Konzentration, die mit einem Reagens von ebenfalls bestimmter Konzentration gerade eine noch erkennbare Trübung gibt) wird durch die Löslichkeit u. die Sichtbarkeit oder Sichtbarkeitsschwelle (kleinste Menge in Molen, die in einem bekannten Volumen als feste Phase vorhanden sein muß, um noch gesehen zu werden) bestimmt. Vf. schlägt vor, an Stelle der von EMICH vorgeschlagenen Äquivalentempfindlichkeit die Atomempfindlichkeit (dasjenige größte Volumen in l, in welchem wenigstens ein Atom- oder Formelgewicht des Stoffes enthalten sein muß, damit eine unter bestimmten Bedingungen noch eben erkennbare Erscheinung, z. B. Fällung, Färbung, eintritt) einzuführen. Die Beobachtungen führte Vf. mit 2,6 ccm in Reagensgläsern aus, die sich in einem mit schwarzem Stoff ausgefütterten Holzkasten befanden und mit einem von einer elektrischen Bogenlampe ausgehenden Lichtkegel beleuchtet wurden. — *Atomempfindlichkeit der Reaktion zwischen Bariumchlorid und Kaliumsulfat* für Bariumion $625 \cdot 10^3$, für Sulfation $250 \cdot 10^3$; *zwischen Bariumchlorid und Schwefelsäure* für Bariumion $416,6 \cdot 10^3$; *zwischen Calciumchlorid und Natriumoxalat* für Calciumion $125 \cdot 10^3$, für Oxalation 16,0; *zwischen Mercurion u. Zinnchlorür* $1545 \cdot 10^3$; *zwischen Mercuroion u. Natriumchlorid* $417 \cdot 10^3$; *zwischen Silberion und Kaliumbromid* $2000 \cdot 10^3$; *zwischen Bromion u. Silbernitrat* $14300 \cdot 10^3$; *zwischen Silberion u. Kaliumjodid* $2800 \cdot 10^3$ (*zwischen Jodion u. Silbernitrat* $5500 \cdot 10^3$); *zwischen Kobaltion und Kaliumrhodanid + Alkohol* $500 \cdot 10^3$. Die Empfindlichkeit hängt merklich von den Bedingungen, unter denen die Rk. ausgeführt ist, ab, indem sich Übersättigungs- und Adsorptionserscheinungen geltend machen. Zum Schluß gibt Vf. eine vergleichende Zusammenstellung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Empfindlichkeitswerten, sowie eine Tabelle der wichtigsten analytischen Rkk. und ihren Empfindlichkeiten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 315—46. 22/5. [25/4.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

C. Bunge, *Saponin als Hilfsmittel in der Analyse.* Beim Filtrieren von „kletternden“ Ndd. hat es sich nach Vf. als praktisch erwiesen, die Fl. mit ein

paar Tropfen wss. Saponinlsg. zu schlagen. Der entstehende Schaum hüllt den Nd. ein, so daß ein leichtes Filtrieren gewährleistet ist. (Pharm. Zentralhalle 54. 616. 19/6.) GRIMME.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung der Kohlensäure*. Der Vf. hat das von ihm angegebene Verf. zur Best. der *Gesamtkohlensäure in natürlichem Wasser* (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 735; C. 1904. I. 608) eingehend auf seine Genauigkeit geprüft u. hat nach Anbringung eines Korrektionswertes gefunden, daß die gefundenen CO_2 -Mengen mit den berechneten Mengen gut übereinstimmen. Um noch genauere Resultate zu erhalten, empfiehlt der Vf., die zur Entw. gelangende Wasserstoffmenge auf das Doppelte zu vergrößern und das Gas, bevor es in den Kaliapp. gelangt, mit konz. H_2SO_4 zu trocknen. Für *kohlensäurereiche Mineralwasser*, die man ohne CO_2 -Verlust nicht in die Sammelflasche geben kann, eignet sich die vom Vf. angegebene Methode (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 523; C. 1901. II. 952). Die in eine gewichtsanalytische Methode umgeändert wurde. Die ausgetriebene CO_2 wird in einem Kaliapp. zur Wägung gebracht. Diese Methode erwies sich auch für die Best. der CO_2 in Na_2CO_3 -Lsgg. als vollauf genügend. Das Verf. zur Best. der CO_2 in Carbonaten (vgl. EKKERT, Chem.-Ztg. 29. 1316; C. 1906. I. 401) wurde nachgeprüft und dahin vereinfacht, daß nun der Kaliapp. auch mit Wasserstoffgas gefüllt zur Wägung gelangt. Bei der Ausführung der *Pettenkoferschen Flaschenmethode* zur CO_2 -Best. in Luft empfiehlt der Vf. zum Füllen der Flasche mit Untersuchungsluft den herkömmlichen Blasebalg mit dem Unterschied, daß in die Flasche nicht Luft geblasen, sondern mittels einer geeigneten Vorrichtung aus der Flasche Luft gesaugt wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 421—40. 20/5. Budapest.) JUNG.

Walther Meissner, *Vergleichung von Redwoodschen mit Englerschen Zähigkeitsmessern*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 202; 19. 30. 44; C. 1910. II. 995; 1912. I. 1249) hat Vf. 3 REDWOODSche mit dem ENGLERSchen Viscosimeter bei 20 und 50° Flüssigkeitstemp. verglichen u. Tabellen aufgestellt, aus denen für die Zähigkeiten, bei denen beobachtet wurde, u. durch Interpolation auch für andere Zähigkeiten die Beziehung zwischen den Angaben der 3 REDWOODSchen und des ENGLERSchen App. entnommen werden kann. Der Unterschied zwischen REDWOODSchem Grad (Ausflußzeit von 50 ccm Fl. im REDWOODSchen App., dividiert durch die Ausflußzeit des gleichen Volumens dest. Wasser von 20°) und ENGLERScher Grad ist bei 20° bis zu 11% und bei 50° Flüssigkeitstemp. um etwa 6% größer als bei 20°. Diese Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemp. ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei 50° Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen des App. vorhanden sind. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 123—26. Juni. Phys.-techn. Reichsanstalt.) ROTH-Cöthen.

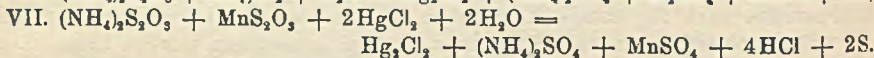
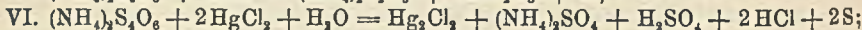
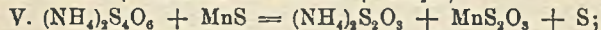
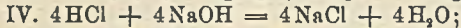
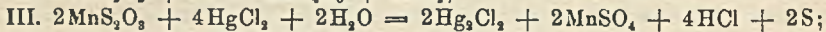
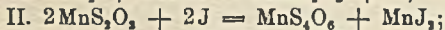
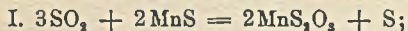
Ferencz Aron, *Ein neuer Indicator*. *o-Dioxydibenzalaceton*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, wird durch SS. blaßgelb, durch Alkalien orangerot gefärbt. Der Umschlag erfolgt augenblicklich; zur Titration von 100 ccm Fl. genügen 3 bis 4 Tropfen der 1%ig. alkoh. Indicatorlsg. Der Indicator ist bei starken u. schwachen SS. und Laugen anwendbar, nicht aber bei Ammoniak. (Pharm. Post 46. 521—22. 18/6. Kolozsvár. Lab. d. Univ.-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

A. Noll, *Mikroskopischer Nachweis der Protoplasmalipoide, insbesondere des Muskelgewebes*. Einen Weg zur histologischen Trennung des Protoplasmafettes vom einschließenden, bezw. umgebenden Eiweiß fand Vf. darin, daß er das Muskelgewebe durch Pepsinsalzsäure künstlich verdaute oder durch Neutralsalzlsgg. das Eiweiß des Muskelplasmas herauslöste. Bei Einw. einer Pepsinsalzsäure, die 0,3%

HCl und 0,1% Pepsin enthielt, oder von 15%ig. Ammoniumchlorid-, bzw. 5%ig. Magnesiumsulfatlsgg. traten nach 24 Stdn. die Fettröpfchen mikroskopisch deutlich sichtbar auf; sie gaben die Osmiumsäurereaktion und ließen sich nach Formolhärtung mit Sudan oder Scharlach färben. Die Darst. gelang an Skelettmuskeln von Menschen, Säugetieren, Vögeln, Fröschen und Insekten, sowie am Herzen und glatten Muskelzellen. Mit Petroläther ließ sich ein großer Teil der Fettsubstanz (bis zu 8% der Trockensubstanz am Pectoralis der Taube) extrahieren, er ist reich an Phosphatiden und enthält Neutralfette. Vf. schließt daraus, daß das isolierte Fett in seiner Hauptmenge aus der Muskelfaser stamme und von den erst nach Lösung des Eiweißes sichtbar werdenden Lipoiden des Sarkoplasmas herrühre. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1913. 35—55. 3/6.)

FRANCK.

Walther Feld, *Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 24. 97. 290. 1161; 25. 705; C. 1911. I. 970; II. 487; 1912. I. 2083.) Mangansulfid ist vorzüglich geeignet, schweflige Säure, und zwar nur in Form von S_2O_3 schnell und vollständig zu binden (vgl. I.). Die titrimetrische Best. der schwefligen Säure nach Bindung durch Mangansulfid geschieht mit Jod nach II. u. nach darauffolgender Oxydation mit Quecksilberchlorid nach III. u. IV. Nach Bindung des SO_2 als S_2O_3 wird nur $\frac{1}{3}$, der für freies SO_2 nötigen Jodmenge (6J auf $3SO_2$) gebraucht u. bei Behandlung mit $HgCl_2$ entsteht nur $\frac{1}{3}$ derjenigen freien S., welche bei direkter Oxydation mit Jod entsteht. — Um die Ausführung nicht zu komplizieren, arbeitet man mit einem Überschuß von Mangansulfid. Dabei wirkt ein Teil des überschüssigen MnS auf S_4O_6 nach V.



Dieser Umstand hat aber keinen Einfluß auf das Endergebnis, denn die aus 1 Mol. S_4O_6 entstehenden 2 Mol. S_2O_3 geben bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid gleiche Mengen freier S. (vgl. VI. und VII.).

Demnach ist der *Analysengang für ein Gemisch aus SO_2 , S_2O_3 und S_4O_6* der folgende: $SO_2 + S_2O_3$ werden zunächst durch Jod titriert. Die entstandene freie S. wird nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ätznatron u. Methylorange zurücktitriert. Die Hälfte des verbrauchten Ätznatrons ergibt die für SO_2 verbrauchte Jodmenge. Der Jodrest entspricht dem Gehalt an S_2O_3 . Ein besonderer Teil der Lsg. wird nun in der Kälte mit überschüssigem aufgeschlämmtem Mangansulfid ($\frac{1}{2}$ Mol. MnS -Aufschlammung, welche $\frac{1}{30}$ Mol. überschüssiges Mangansulfat gel. enthält) unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stde. lang behandelt und dann auf ein bestimmtes Maß aufgefüllt. Man filtriert durch ein trockenes Filter u. versetzt eine abgemessene Menge mit überschüssiger Quecksilberchloridlsg., kocht, versetzt mit Ammoniumchlorid und titriert die entstandene freie S. mit Ätznatron und Methylorange nach Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1161; C. 1911. II. 487). Man zieht die dem SO_2 und S_2O_3 entsprechende Menge freie S. von der Gesamtmenge ab, der Rest entspricht dem Gehalt an S_4O_6 . — Die Bestat. der nach Behandlung mit MnS durch Quecksilberchlorid entstandenen freien S. gaben fast durchweg genauere Resultate, als die der MnS -Behandlung folgende Jodtitration. — Bezüglich der

Einzelheiten des Verf., der Darst. der haltbaren Mangansulfidaufschlammung und der Beleganalysen sei auf das Original verwiesen.

Mit Hilfe dieses Verf. wurde auch die Geschwindigkeit der Einw. von SO_2 auf S_2O_3 , ferner die Geschwindigkeit des Zerfalls von S_4O_6 in SO_4 , SO_2 und S_2 ermittelt. Weiter wurde damit Aufschluß erlangt über den Verlauf der Rkk. zwischen Polythionat einerseits und Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Alkalien, besonders Ammoniak, andererseits. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 286—88. 16/5. [14./4.])

BLOCHT.

C. von der Heide, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure im Weine*. Es ist festgestellt worden, daß im Wein der Gehalt an *Sulfationen* geringer ist als in der Weinasche. Diese Zunahme in der Asche ist zurückzuführen auf eine Oxydation der schwefligen S. während der Herst. der Asche und auf die Anwesenheit schwefelhaltiger organischer Stoffe im Wein, deren S erst beim Veraschen in H_2SO_4 übergeht. Aus den Verbrennungsgasen des Leuchtgasen wird während der Aschengewinnung H_2SO_4 nicht aufgenommen. Für die Verteilung der Basen auf die einzelnen SS. nach physiko-chemischen Grundsätzen und für die Bilanzierung der Asche haben die Unterschiede im Sulfatgehalt eine gewisse Bedeutung. Zur direkten Best. der Sulfationen im Wein muß die schweflige S. vorher durch Kochen im CO_2 -Strom unter HCl -Zusatz ausgetrieben werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 440—51. 20/5. Önochem. Versuchsstation Geisenheim a. Rh.)

JUNG.

Icilio Guareschi, *Neue, sehr scharfe, auch in Gegenwart anderer Halogene brauchbare Reaktion des Broms*. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 451—58. 20/5. — C. 1912. II. 635.)

JUNG.

Albin Kurtenacker, *Maßanalytische Bestimmung von Chrom neben Eisen*. Die Trennung des *Chroms* vom *Eisen* geschieht durch Erwärmen mit Brom in alkalischer Lsg. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen läßt sich das Fe im Nd. titrimetrisch bestimmen, während die Chromatbest. im Filtrat nicht durchführbar ist, da das überschüssige Brom mit dem Alkali unterbromigsäures Salz und beim Erhitzen Bromat bildet. Da beide Salze Oxydationsmittel sind, so verhindern sie die titrimetrische Cr-Best. und müssen daher vor der Titration entfernt werden. Hypobromit wird zerstört, indem man die Lsg. ansäuert und erhitzt. Ebenso werden Bromsäure und Bromate durch Kochen in saurer Lsg. zerstört, da sie mit Alkalibromid unter Freiwerden von Brom reagieren. Da aber auch Chromate mit Alkalibromid reagieren, und der Eintritt dieser Rk. von der Stärke der angewandten S. abhängt, kann man HCl und H_2SO_4 nicht anwenden, um Bromate und Bromsäure zu zerstören. Als geeignetes Reagens hat sich 30%ig. Kaliumbisulfatlg. erwiesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 401—7. 20/5. Lab. f. anorgan., physikal. u. analyt. Chemie. Deutsche techn. Hochschule Brünn.)

JUNG.

A. Leclère, *Neue Arbeitsweise für die Reduktion der Ferrisalze und ihre Titration durch Kaliumpermanganat*. Man gibt die Ferrisalzlg. in einen Erlenmeyerkolben, setzt etwas reines, gekörntes Zn und ein Stückchen Platindraht zu, säuert mit 1—2 ccm H_2SO_4 pro 100 ccm Fl. an, trägt in die Fl. 2—3 g Ammoniumsulfat ein, bedeckt den Kolben mit einem kleinen Trichter und erhitzt das Ganze zum gelinden Sieden oder auf dem Wasserbade. Die Reduktion erfordert mindestens eine Stunde. Sobald 4—5 Tropfen der Fl. mit dem gleichen Volumen einer 10%ig. KCNS- oder NH_3 -Lsg. keine Färbung mehr geben, filtriert man die so erhaltene Ferroammoniumsulfatlg. durch Glaswolle, wäscht Kolben und Filter nach und titriert in üblicher Weise durch KMnO_4 . — Diese Methode eignet sich besonders gut zur Best. des Fe in Aschen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 587—89. 16/6.)

DÜSTERBEHN.

W. D. Treadwell und K. S. Guiterman, *Über die Trennung des Cadmiums vom Zink*. Die Vff. haben die wichtigsten Trennungsverff. für Cd und Zn einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die *Schwefelwasserstofftrennung* gelingt am besten in schwefelsaurer Lsg. Die vom Cadmium mit niedergerissene Menge Zn ist in der schwefelsauren Lsg. stets kleiner als in der salzsauren Lsg. Man macht die Lsg. etwa 4—5-n. schwefelsauer und leitet in die h. Lsg. H_2S bis zum Erkalten ein. Hat man Cd von einer gleich großen oder größeren Zn-Menge zu trennen, so muß die Fällung wiederholt werden. Man löst das gefällte Sulfid in verd. w. HCl (1 : 1), dampft ein, erhitzt mit wenig überschüssiger H_2SO_4 und wiederholt die Fällung mit H_2S . Die *elektrolytischen Methoden* sind der Schwefelwasserstoffmethode an Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit überlegen. Kleine Mengen, nicht über 1 g, trennt man in h. Oxalatlg. mit Netzelektroden. Die neutralen Sulfate oder Chloride versetzt man mit 8 g Kaliumoxalat + 2 g Ammoniumoxalat + 0,3 bis 0,5 g Oxalsäure und elektrolysiert bei 70—80° etwa 4—5 Stdn. für 0,1 g Cd, die Stromstärke hält man auf 0,03 Amp., einer Klemmenspannung von 1,4—1,6 Volt entsprechend. Cadmiummengen von 0,04—0,2 g können neben der 50fachen Zinkmenge aus schwefelsaurer Lsg. elektrolytisch gefällt werden. Die neutralen Sulfate versetzt man mit 5 g Natriumbisulfat und elektrolysiert in der Kälte mit rasch rotierender Elektrode. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 459—70. 20/5. Techn. Chem. Inst. K. Techn. Hochschule Charlottenburg.) JUNG.

P. Ehrenberg, C. Diebel und H. Veckenstedt, *Zur Bestimmung der organischen Substanz in Tonen*. Die Vff. haben vergleichende Unterss. über die Best. von *organischer Substanz in Tonen* ausgeführt und sind zu dem Schluß gekommen, daß die Verbrennung mit Kupferoxyd allein als brauchbar angesehen werden darf. Die organische Substanz der Tone weist nicht unerhebliche Abweichungen je nach der Art der Tone auf. Der Gehalt an organischer Substanz ist ziemlich gering. Als Humus berechnet, enthielten die untersuchten Tone im Höchstfall kaum $\frac{9}{4}\%$. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 408—18. 20/5. Agrikulturchem. Inst. Univ. Göttingen.) JUNG.

Emil Aberhalden und Hubert Schmidt, *Einige Beobachtungen und Versuche mit Triketohydrindenhydrat (Ruhemann)*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 37; C. 1911. II. 640.) Mit dem Triketohydrindenhydrat, auch Ninhydrin genannt, kann man überall Verbb. nachspüren, die dem Typus der Aminosäuren nahestehen, wobei durch das Dialysierverf. die kolloiden Stoffe entfernt werden, u. mittels der Biuretrk. auch das V. von Peptonen ermittelt werden kann. Die Empfindlichkeit der Rk. hängt ganz wesentlich von der Konzentration des Triketohydrindenhydrats u. des mit diesem reagierenden Prod. ab. Bei Unters. verschiedener Körperfl. zeigte es sich, daß frische Milch, Harn, Speichel, Blutplasma u. Blutserum, Lymphe, Schweiß, Inhalt einer Cysticerkenzyste, frisches und gekochtes Eiereiweiß, frisches und gekochtes Fleisch an das Dialysat Stoffe abgeben, die keine Biuretrk. zeigen, wohl aber mit Triketohydrindenhydrat reagieren. Mineralsäuren u. saure Rk. überhaupt hemmen bis vernichten die durch die Ninhydrinrk. hervorgerufene Farbbildung; auch Alkalien sind schädlich. Die folgende Tabelle zeigt, bis zu welcher Verd. die einzelnen *Aminosäuren* mit der Triketohydrindenhydratr. erkannt wurden:

Glykokoll	1 : 65 000	d1-Phenylalanin	1 : 26 000	l-Histidin	1 : 79 000
d-Alanin	1 : 26 000	d-Glutaminsäure	1 : 22 000	α -Aminobutter-	
d-Valin	1 : 15 000	Asparagin	1 : 19 000	säure	1 : 16 000
l-Leucin	1 : 25 000				

Bei Änderung der Versuchsbedingungen kann die Rk. noch empfindlicher gemacht werden.

Die Rk. wurde auch zu folgenden Verss. verwandt. Injektionen von Eiweißarten, bei denen stets das gleiche Material gebraucht werden muß, wurden erst dann vorgenommen, wenn das Dialysat des verwandten Proteins nicht mehr mit Triketohydrindendehydrat reagierte. Es zeigte sich, daß Proteine, die im rohen Zustande Erscheinungen aller Art bewirkt hatten, ihre Giftigkeit nach der Dialyse verloren. Besonders büßte aus Hämoglobin dargestelltes Globin, das sehr giftig erschien, seine Wirksamkeit nach Reinigung durch Dialyse ein. Demnach sind zu Anaphylaxiestudien nur durch Dialyse gereinigte Proteine zu verwenden. — Das von KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 667; C. 1913. I. 1428) aus Antiarissat erhaltene krystallisierte Eiweiß reagiert nicht mit Triketohydrindendehydrat, doch läßt sich die Aufspaltung dieses Proteins durch SS. u. Alkalien mittels Ninhydrin genau verfolgen. Es besteht somit Aussicht, daß sich der KILIANISCHE Eiweißkörper als feines Reagens auf proteolytische Fermente verwenden läßt. — Manche Abbaustufen der Proteine reagieren nicht mit Triketohydrindendehydrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 143—47. 15/5. [12/4.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

H. Fincke, *Nachweis und Bestimmung der Ameisensäure*. Nach eingehender kritischer Besprechung der Rkk. der Ameisensäure, die sich zum Nachweise nach Art und Menge eignen, erörtert Vf. zusammenfassend eingehend die praktische Ausführung von Bestst. der Ameisensäure unter verschiedenen Verhältnissen nach dem von ihm ausgearbeiteten $HgCl_2$ -Verfahren. (Vgl. S. 314 und Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 88 u. 25. 386; C. 1911. II. 905 und 1913. I. 1632.) (Biochem. Ztschr. 51. 253—87. 6/6. [4/5.] Cöln.) RÜHLE.

M. C. Lamb, *Die Analyse des Glycerins*. Vf. gibt die Vorschriften zur Untes. von Rohglycerin an, die von einem internationalen Ausschusse, sowie von Ausschüssen in Amerika, Frankreich, Deutschland und England zu dem Zwecke ausgearbeitet wurden, um eine Vereinheitlichung der Untersuchungsverf. für Rohglycerin herbeizuführen. (Collegium 1913. 252—59. 7/6. [18/4.]) RÜHLE.

L. Grimbert und M. Laudat, *Über die Bestimmung des Harnstoffs durch Hypobromit*. Bei einer nochmaligen Nachprüfung der Hypobromitmethode haben Vf. folgendes festgestellt. Verwendet man gleiche Volumina der YVONSCHEN Hypobromitlg. und der zu untersuchenden Fl., mindestens aber 5 ccm Hypobromitlg. und schüttelt gleich nach erfolgter Mischung dreimal kräftig durch, so erzielt man eine konstante Ausbeute an N, die im Mittel 96% der Theorie beträgt. Für die sich aus der Hypobromitlg. gleichzeitig entwickelnde Menge O sind als Korrektur von dem gefundenen N-Volumen 0,05 ccm in Abzug zu bringen. Die Berechnung der dem N-Volumen entsprechenden Harnstoffmenge erfolgt nach dem Vorschlage von YVON durch Vergleich mit einer Harnstofflg. von genau bekanntem Gehalt, die man unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen untersucht. Die fünfte Dezimale wird nicht mehr berücksichtigt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 569—74. 16/6.) DÜSTERBEHN.

L. Lewin, *Eine Farbenreaktion auf Eiweißkörper*. Eine Lsg. des *Triformoxims*, $(H_2C:N \cdot OH)_3$, („Trioximinomethylen KAHLBAUM“) von 0,1—0,15 g : 100 g roher Schwefelsäure (66° Bé.) gibt bei der Berührung, bezw. dem Schütteln mit gelösten Eiweißkörpern zuerst eine weißliche Koagulation des Eiweißkörpers, dann eine rein violette Färbung, welche sich lange u. unverändert hält. Dieses Verhalten zeigen Eialbumin, Serumalbumin, Casein, Pepton (WITTE), Papain, Nucleoproteide u. a. m., nicht aber Leim. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist beträchtlich; sie zeigt sich noch bei einer 0,02%_{ig} Lsg. von Eiereiweiß oder Pepton. Auch die Spuren von

Eiweiß, welche der menschliche Speichel enthält, sind mit diesem Reagens deutlich nachweisbar. Die violette Lsg. läßt in genügender Konzentration spektroskopisch einen ziemlich gut begrenzten Absorptionstreifen bei $\lambda = 536\mu\mu$ erkennen. Die Rk. ist in gewünschter Weise nicht zu erzielen, wenn man das Triformoxim in reiner Schwefelsäure von 1,84 löst; es entsteht eine bräunliche Färbung, welche aber auch den Absorptionstreifen $\lambda = 536\mu\mu$ zeigt. Den positiven Ausfall der Violett-färbung scheint ein Gehalt der rohen Schwefelsäure in erster Linie an Selen, in zweiter Linie an Arsen zu bedingen. — Auch eine Lsg. des Paraformaldehyds in Schwefelsäure gibt mit den genannten Eiweißstoffen eine Violett-färbung, doch ist diese weder so rein, noch so haltbar wie bei Anwendung des Triformoxims und die Rk. ist nicht so empfindlich, besonders bei hoher Konz. des Reagenses. — Mit *Indol* tritt sowohl mit dem in reiner als auch in unreiner Schwefelsäure gelösten Triformoxim, bezw. Paraformaldehyd eine sehr bald schmutzig werdende, aber lange bestehen bleibende Violett-färbung auf. — Auf *Tyrosin* reagiert mit Grünfärbung nur das zumal in reiner, konz. Schwefelsäure gelöste Paraformaldehyd, nicht das Triformoximreagens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1796—98. 7/6. [26/5.])
BLOCH.

Elektrischer Nachweis der Wässerung von Schafmilch. Bezüglich der Zus. der Schafmilch wird auf die Arbeiten von TRILLAT u. FORESTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 286; C. 1903. I. 1093) und von MARTIN (Ann. des Falsifications 4. 86; C. 1911. I. 1312) verwiesen. — Der Nachweis einer Wässerung der Schafmilch mit Hilfe des Galakthidrometers dürfte nur dann gelingen, wenn ein genügend großes Zahlenmaterial und einwandfreie Kontrollproben vorhanden sind. Ein Zusatz von Kuhmilch läßt sich nicht leicht und auch nur durch vollständige chemische Analysen nachweisen. (Ann. des Falsifications 6. 294—95. Mai.) DÜSTERBEEN.

A. P. Konikow, Über die Bestimmung der wahren Blutreaktion mittels der elektrischen Methode. Die von HASSELBALCH empfohlene Schaukelmethode beschleunigt die Reduktion des Hämoglobins. Solange das Blut in sich Oxyhämoglobin einschließt, muß das Potential der Kette niedriger sein, als es der eigentlichen Rk. des Blutes entspricht. Die durch Verflüchtigung der CO_2 bedingte Verringerung der Konzentration der H-Ionen kann in der Mehrzahl der Fälle vernachlässigt werden. Die Unterss. des Vfs. (Näheres über die Methodik vgl. Original) zeigen, daß die Erythrocyten tatsächlich einen gewissen Überschuß an H-Ionen in sich schließen. Demnach fele den Erythrocyten die Rolle zu, die im Organismus produzierten SS. zu den Ausscheidungsstätten (Lunge und Niere) zu transportieren. An der Grenze zwischen Plasma und Erythrocyten muß eine gewisse Potentialdifferenz bestehen. Verschiedene Bewegungserscheinungen des Blutes wären elektrokinetisch zu erklären. (Biochem. Ztschr. 51. 200—10. 24/5. [29/4.] Moskau. Lab. der Klinik des MOROSOWSchen Inst. zur Erforschung der Krebsgeschwülste.)
RONA.

H. R. Burnett und Cecil Revis, Die Bestimmung von Cocosfett und Palmkernfett in Gemischen. Da sich in Gemischen, wie Margarine, beide Öle, zumal wenn noch andere Öle hinzutreten, nur sehr unvollkommen der Menge nach aus den erhaltenen Werten (REICHERT-MEISZLSche u. POLENSKESche Zahl, VZ.) berechnen lassen, benutzt Vf. zur Erhärtung der analytisch erhaltenen Ergebnisse den Unterschied der Trübungspunkte, die die Barytsalze beider Fette (erhalten bei Ausföhrung der POLENSKESchen Zahl) in alkoh. Lsg. bestimmter Konzentration zeigen; der Trübungspunkt wurde für Cocosfett zu $52,5^\circ$, für Palmkernfett zu $68,5^\circ$ bestimmt. (The Analyst 38. 255—58. Juni. [7/5.*])
RÜHLE.

S. Rideal und L. H. D. Acland, *Prüfung der Öle von Manihot Ceara und Funtumia Elastica und Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen des Leinöls und Heveaöls*. Die Gewinnung, Unters. und Eigenschaften beider Öle, die beide dem Leinöl ähneln, werden kurz besprochen. Von den gefundenen Werten sei erwähnt:

	Ceara	Funtumia	Hevea	Leinöl
Ölgehalt der Samen % . . .	15,75	31,0—33,0	22,25	36,40
D.	0,9238	0,9320	0,9258	0,931—0,938
Brechungsindex bei 15°	1,475	1,4788	—	1,4835
Jodzahl	135,0—137,0	138,0	138,7	192,0—200,0
VZ.	189,1	185,0	191,2	190,0—195,0
HEHNERSCHE Zahl	95,1	94,0	—	94,81—95,5
REICHERT-MEISZLSCHES Zahl	0,44	0,66	2,7	0,00
Flüssige Säuren %	88,9	79,8	86,0	92,5
deren Jodzahl	162,5	175,5	—	—

(The Analyst 38. 259—64. Juni. [7/5.].)

RÜHLE.

Otto Schütte, *Eine volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung der Fettsäure in Seifen*. Die Methode ist der zur Best. des Fettgehaltes der Milch dienenden GERBERSCHEN Zentrifugalmethode nachgebildet. Zur Messung der Fettsäuren dienen Röhrchen, deren unterer Teil etwa 30 ccm faßt; diese Röhrchen setzen sich nach oben in einen stark verjüngten, mit Teilung in $\frac{1}{100}$ ccm versehenen Hals fort, in dem die Fettsäure gemessen wird. In der Mitte etwa besitzt das Meßrohr eine Aufblasung, die ungefähr 1,4 ccm faßt, und unterhalb der sich eine Teilung von 0—0,5 ccm befindet, während die Teilung oberhalb der Aufblasung von 1,9 bis 2,4 ccm geht. Zur Best. werden 80 g Schmierseife nach Lsg. mit sd. h. W. verlustlos in einen $\frac{1}{2}$ l-Kolben gespült, nach Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt, durch Umschütteln gemischt, und 25 ccm davon werden mit einer genauen Pipette vorsichtig in das Meßrohr übertragen. Man gibt dann zur Abscheidung der Fettsäure tropfenweise H_2SO_4 (1 : 1) hinzu, stellt in ein sd. Wasserbad, bis die Fettsäure als klare geschm. Schicht obenauf schwimmt, und füllt (bei etwaiger Ggw. von Carbonaten nach beendeter Blasenentw.) mit H_2SO_4 auf, so daß die Fettsäure in das Meßröhrchen steigt und ablesbar wird. Man bringt das Rohr direkt aus dem sd. W. in eine Zentrifuge und erzielt durch 1—2 Min. langes Schleudern eine völlige Trennung von Fettsäure und wss. Fl. Das Rohr kommt in das sd. Wasserbad zurück, und bereits nach wenigen Minuten kann man den Stand der Fettsäuresäule oben und unten ablesen. Als Wasserbad benutzt Vf. einen Erlenmeyer aus Jenaer Glas von etwa 1500 ccm Inhalt, doch werden dazu von der die Röhren liefernden Firma ALBERT DARGATZ, Hamburg 1, auch besonders weite Reagensgläser geliefert. Zweckmäßig macht man mehrere Ablesungen, nimmt das Mittel davon und rechnet zu diesem Mittel als Korrektur für die Meniscusablesung 0,006 hinzu.

Die volumetrische Methode bietet im Fabriklaboratorium große Vorteile, da, solange derselbe Fettansatz zur Verarbeitung kommt, auch mit der gleichen, einmal bestimmten D. gerechnet werden kann. Vf. beschreibt die Abscheidung der Fettsäure und Best. der D. und zeigt, daß die neue Schnellmethode gegenüber der gewichtsanalytischen in 15 Fällen Differenzen unter 0,3, in 3 Fällen unter 0,5%, ergab. Die Methode eignet sich anscheinend auch zur Prüfung von Kernseifen, aber nicht von Toilettenseifen, wohl aber zur Best. der Gesamtfettsäuren der Fette. (Seifensieder-Ztg. 40. 551—53. 21/5. [25/4].) ROTH-Cöthen.

Max Dapper, *Über die Bestimmung und das Vorkommen von Milchsäure im Harn*. Vf. hat das von v. FÜRTH und CHARNASZ (Biochem. Ztschr. 26. 199; C.

1910. II. 687) ausgearbeitete Verf. zur Best. der *Milchsäure* auf die Best. dieser S. im Harn angewandt. Zu dem Zweck werden 500 ccm Harn im Vakuum von 60 bis 100 mm und bei einer Temp. von 50–60° auf etwa 100–120 ccm eingengt und dann, nach Ansäuern mit H_3PO_4 oder H_2SO_4 , im LINDT'schen App. 24 Stdn. mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Extrakt wird nach Zusatz von wss. NH_3 stark eingengt und der Rückstand im App. zur Best. der Milchsäure in der üblichen Weise mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganatlg. oxydiert. Anwendung von gereinigtem Ä. und völliges Entfernen des Ä. vor der Oxydation sind unbedingt erforderlich. Einige Verss. mit durchweg gut stimmenden Kontrollanalysen beweisen die Anwendbarkeit des Verf. (Biochem. Ztschr. 51. 398–406. 12/6. [16/5.] Wien. I. Med. Klinik d. Univ.) RIESSER.

Louis E. Levi und Aug. C. Orthmann, *Beitrag zur Analyse der Gerbstoffe*. Die bisherigen Erfahrungen der Vf. mit ihrem Verf. (Journ. of Amer. Leather Chemists Assoc. 1913. 40; Collegium 1913. 79; C. 1913. I. 1466) sind durch neue vergleichende Verss., die angegeben werden, bestätigt worden. (Collegium 1913. 264–67. 7/6. [März.] Milwaukee. Wis. Lab. of PFISTER and VOGEL Leather Co.) RÜHLE.

M. C. Lamb, *Die Analyse verschiedener ostindischer gegerbter Häute*. Die Unterss. wurden infolge des Verdachtes ausgeführt, daß derartige Häute unzulässigerweise mit öligen und fettigen Substanzen, mit einem Überschuß an Gerbstoff oder mit Mineralbestandteilen beschwert würden. Es zeigte sich, daß dieser Verdacht im allgemeinen nicht begründet ist. (Collegium 1913. 260–64. 7/6. [12/5.]) RÜHLE.

Philip Mc Cutcheon Armstrong, *Eine neue Methode zur Vorbereitung von Fellen für Farbprüfung*. Das Verf. beruht darauf, daß man vollkommen entwässerte und von unorganischen Stoffen befreite Haut vollkommen mit Ä. tränkt und in diesem Zustande in eine warme Lsg. des zu prüfenden Gerbstoffs überträgt. Der Ä. verdunstet, u. es findet schnell eine oberflächliche Gerbung statt. Bereits nach 10 Min., besser nach längerer Einw. der Gerblsg., läßt sich die Färbung, die die gegerbte Haut annehmen wird, erkennen. (Journ. of Amer. Leather Chemists Assoc. 1913. April; Collegium 1913. 267–69. 7/6.) RÜHLE.

Gustav Rehbein, *Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder durch Verbrennen im Sauerstoffstrom im Verbrennungsrohr*. Nach kurzer Besprechung der vorliegenden Literatur wird die Vornahme der Verbrennung, die am geeignetsten nach den Vorschlägen DENNSTEDTS zur Elementaranalyse erfolgt, beschrieben. Die Verbrennungsgase werden in dest. W., das etwa 1 g Na-Superoxyd enthält, aufgefangen; als Absorptionsgefäß dient ein solches nach FRESSENIUS, von etwa 300 ccm Inhalt. Zur Berechnung der freien H_2SO_4 aus den Ergebnissen mußte zunächst die Menge H_2SO_4 ermittelt werden, die durch Verbrennung des Hautschwefels entsteht; sie wurde im Mittel zu 0,18 g SO_3 in 100 g Leder festgestellt. Ferner mußte das Verhalten derjenigen Sulfate bei der Verbrennung ermittelt werden, die im Leder vorkommen können. Dahingehende Verss. ergaben, daß aus Al-, Fe-, Cr- u. Pb-Sulfat die H_2SO_4 vollkommen ausgetrieben wird, daß aus $MgSO_4$ die H_2SO_4 zu einem annähernd gleichen Betrage (im Mittel 64%) ausgetrieben wird. Der Gehalt eines Leders an diesen Salzen ist demnach quantitativ festzustellen, u. es sind die entsprechenden Mengen SO_3 abzuziehen. $CaSO_4$ und die Alkalisulfate brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da ihre H_2SO_4 nicht ausgetrieben wird. (Ledertechn. Rundschau 1913. 97. 27/3.; Collegium 1913. 300–8. 7/6. Lab. der Deutschen Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Faessler, *Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“*. Die bereits früher (Collegium 1912. 182; C. 1912. II. 388) begonnenen gemeinsamen Arbeiten

der Sektionsmitglieder über vergleichende Bestst. der Zuckergehalte in Gerbstoffauszügen sind fortgesetzt worden, wobei Kastanien- und Eichenholzauszüge, Quebrachoholzauszüge rein, nicht behandelt u. stark sulfitiert, sowie Lsgg. von Tannin, Traubenzucker u. Rohrzucker verwendet wurden. Das Gesamtergebnis der Arbeiten ist, daß mit Ausnahme der Quebrachoholzauszüge, besonders der sulfitierten, die Übereinstimmung der Zuckerbestst. den praktischen Bedürfnissen genügt, daß bei der Best. der traubenzuckerartigen Stoffe die Ausfällung des Pb-Überschusses nicht erforderlich ist, und daß das Cu_2O nicht reduziert zu werden braucht, sondern als solches gewogen werden kann. Die Ursachen für die Nichtübereinstimmung bei Quebrachoholzauszügen müssen noch erforscht werden. Auf eine Vereinfachung der Zuckerbest. durch APPELIUS u. SCHMIDT wird empfehlend verwiesen (vgl. auch Vf., Collegium 1913. 88; C. 1913. I. 1477 u. nachf. Ref.). (Collegium 1913. 269—76. 7/6. [7/5].) RÜHLE.

Leopold Pollak, *Beiträge zur Kenntnis des Kastanienholzextraktes*. Die Unterschiede mancher Kastanienholzextrakte beziehen sich hauptsächlich auf die Art, Zahl und Zus. der Nichtgerbstoffe u. des Unlöslichen; über Unters. dieser Stoffe wird berichtet (vgl. Vf., Collegium 1913. 86; C. 1913. I. 1476).

I. Anwendung der PROCTER-HIRSTschen Rk. auf Kastanienholzextrakte (vgl. MONNET, S. 179). Ein Kastanienholzextrakt aus rotem, korsikanischem Holze gab diese Rk. und damit Verdacht eines Gehaltes an Sulfitcellulose, indes wurde dieser Verdacht nur durch das Eintreten dieser Rk. gestützt. Bei verschiedenen, blutentfärbten und unter Dampfdruck hergestellten Kastanienholzextrakten des Handels trat diese Rk. nicht ein, wohl aber bei einem ohne Dampfdruck hergestellten, nicht entfärbten Extrakt. Das Eintreten der Rk. kann demnach entgegen PROCTERS Annahme („Leather Chemists Pocket-Stock“) nicht durch die Herst. der Extrakte unter Druck bedingt sein, sondern durch einen Stoff, der im Kastanienholze schon besteht oder daraus gebildet wird. Durch geeignete Verss. wird nachgewiesen, daß das rote Kastanienholz Korsikas einen in W. l. Körper enthält, der die Lignink. nach PROCTER-HIRST gibt; er entsteht wahrscheinlich durch Zers. des Holzes, dessen rote Farbe er wohl auch verursacht; durch Blut wird er niedergeschlagen. In manchen weißen Kastanienhölzern scheint er in unl. Zustände vorhanden zu sein. Wichtig für die Beurteilung handelsüblicher Kastanienholzextrakte ist, daß blutentfärbte Extrakte diese Rk. nicht geben, daß sie aber nicht so behandelte Extrakte geben können.

II. Über die Zuckergehalte der Kastanienholzextrakte. PAESSLER (vgl. vorst. Ref.) unterscheidet nur zwischen „traubenzuckerartigen“ u. „rohrzuckerartigen“ Stoffen. Vf. bestimmte nach JEDLIČKAS Arbeitsweise (Collegium 1909. 113; C. 1909. I. 1519) noch eine dritte Zuckerzahl (Zucker III) durch 4-stündige Inversion des Gesamtextraktes mit 2%ig. H_2SO_4 . Die Frage, ob dieser Zucker III aus Stoffen stammt, die durch Pb-Acetat mit dem Gerbstoff niedergeschlagen werden, oder durch Spaltung eines glucosidischen Gerbstoffs entsteht, muß offen gelassen werden, indes konnte Vf. nachweisen, daß Kastanienholzextrakte vor der Entfärbung mit Blut ganz bedeutend mehr Zucker III enthalten als nach der Entfärbung. Das würde darauf hinweisen, daß das „Unlösliche“ aus Zucker III gebenden Stoffen besteht (vgl. Original).

III. Entfärbte u. nicht entfärbte Kastanienholzextrakte. Es ergibt sich, daß der LOVIBONDSche Tintometer kein Maß für den Grad der Entfärbung eines Kastanienholzextraktes gibt; die Erhöhung des Gerbefektes, bestimmt nach YOULE u. GRIFFITH durch Schütteln einer 6%ig. Lsg. mit 5 g Hautpulver, würde ein viel wertvollerer Anhaltspunkt für den Grad der Entfärbung sein u. auch den Anforderungen der Praxis besser entsprechen, da die Farbe der Lsg. nur bedingt

mit der Farbe des erzielten Leders übereinstimmt. (Collegium 1913. 291—99. 7/6. [21/5.] Aussig.) RÜHLE.

W. Appelius und B. Schmidt, *Ein Vorschlag zur maßanalytischen Bestimmung des Zuckers in Gerbmaterialein, Extrakten Gerbbrühen und Ledern*. Um die etwas umständliche gewichtsanalytische Best. nach ALLIEN zu umgehen, bestimmen Vf. die durch Zucker ausgeschiedene Kupfermenge maßanalytisch mittels KJ, u. zwar aus der Differenz der Bestat. des Cu in der FEHLINGSschen Lsg. vor und nach dem Kochen mit der Zuckerlsg., wobei in letzterem Falle das abgeschiedene Cu_2O nicht entfernt zu werden braucht. Die Grundlage des Verf. besteht bekanntlich darin, daß auf Zusatz von KJ Kupferjodür, u. auf je 1 Atom Cu 1 Atom Jod abgeschieden wird, das mit Na-Thiosulfat titriert wird. Im übrigen wird nach PAESSLER („Die Verfahren zur Untersuchung des lohgaren und chromgaren Leders u. die Zuckerbestimmung in Gerbmitteln, Gerbstoffauszügen und Gerbbrühen“, Selbstverlag des Vfs.) verfahren. Die Entgerbung geschieht derart, daß man auf 1 g Extrakt mindestens 3 ccm Bleiessig (D. 1,235—1,240) nimmt und unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. stehen läßt; zum Entbleien ist für je 1 ccm Bleiessig 1 ccm gesättigte Na_2SO_4 -Lsg. erforderlich. Sulfitierte Extrakte erfordern etwas mehr Bleiessig. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben. Vergleichsverss. mit dem gewichtsanalytischen Verf. zeigen gute Übereinstimmung. (Vgl. vorst. Reff.) (Ledertechn. Rundschau 1913. Nr. 20. 15/5.; Collegium 1913. 308—13. 7/6. Freiberg, Sa. Lab. d. Deutschen Gerberschule.) RÜHLE.

J. Jedlička, *Cellulose in den Gerbextrakten*. Vf. teilt seine Erfahrungen mit der PROCTER-HIRSTschen Rk. bei Eichenholzextrakten mit (vergl. POLLAK, S. 389). Arbeitet man streng nach Vorschrift, so entsteht bei ganz frischen Eichenholzextrakten eine vollkommen klare Lsg., die sich nach einigen Stunden wohl ganz leicht verschleiert, aber auch nach 24-stdgm. Stehen nie Flockenbildung zeigt. Reine, alte Eichenholzextrakte geben bald eine schwache Opalescenz, in der Regel um so früher, je älter die Ware ist; später scheiden sich Flöckchen aus, die zu Boden sinken. Es hat sich gezeigt, daß man einen Eichenholzextrakt für frei von Celluloseextrakt bezeichnen kann, wenn er bei der genau nach Vorschrift ausgeführten PROCTER-HIRSTschen Rk. innerhalb 2 Stdn. keine deutliche Flockenbildung gibt. Später entstehende Flockenbildung ist für die Ggw. von Celluloseextrakt nicht beweisend, wie PROCTER u. HIRST selbst angeben. Als weiteren Behelf zur Erkennung von Celluloseextrakt empfiehlt Vf. dessen verhältnismäßig hohen Gehalt an zuckerartigen Stoffen und an Asche mit sehr viel Na_2SO_4 . (Collegium 1913. 317—19. 7/6. [26/5.] Mitrovica [Slavonien].) RÜHLE.

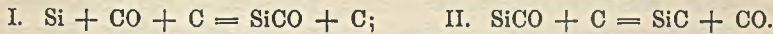
Technische Chemie.

L. Schwarz und Aumann, *Über Wasserbehandlung mit ultravioletten Strahlen*. Es werden einige Lampen zur Reinigung des W. mittels ultravioletten Strahlen und Methoden zur raschen Kontrolle der Wirksamkeit der Lampen besprochen, gewisse Mängel der Apparate werden zugegeben, andererseits aber die große Bedeutung der Wasserbehandlung mit ultraviolettem Licht hervorgehoben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 520—22. 31/5. Freie und Hansestadt Hamburg. Staatliches Hygien. Inst.) LEIMBACH.

C. Heck, *Die Vorzüge des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens gegenüber dem alten indirekten Verfahren*. (Mitteilung aus der Kokereikommission.) Es wird

eine übersichtliche Zusammenstellung der direkten Verff. mit einigen Hinweisen auf deren Vorteile gegenüber dem alten indirekten Verf. gegeben. (Stahl u. Eisen 33. 777—82. 8/5. 817—22. 15/5. Alsdorf bei Aachen.) BLOCH.

H. Grossmann, *Über Silit und seine Verwendung in der chemischen Industrie.* Silit ist ein aus Siliciumcarbid von EGLY im Lab. von Gebr. SIEMENS & Co. hergestelltes, formbares Material von guter elektrischer Leitfähigkeit, großer Dichte, Festigkeit, mechanischer Widerstandsfähigkeit und besonderer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien (SS., Chlor) und hohe Temp. Dem Siliciumcarbid wurde freies Silicium zugesetzt u. die M. mittels Bindemittels, Glycerin, Glycerinborsäure oder anderen organischen Verbb., welche beim Erhitzen Kohlenstoff ausscheiden u. so aus dem zugesetzten Silicium Siliciumcarbid bildeten, formbar gemacht und im elektrischen Ofen mittels Generatorgas in einer Kohlenoxydatmosphäre bei 1400—1500° oder auch im Stickstoffstrom erhitzt. Für die B. von *Silit II*, welcher im wesentlichen aus *Siliciumcarbid* besteht, gelten vielleicht die Bildungsgleichungen I. und II.:



Der spezifische Widerstand der Silitkörper schwankt zwischen 3000 und 9000 bei normaler Temp., zwischen 1000 und 4000 bei 100—1200° und darüber; von 900—1000° ändert er sich fast nicht. Silit dient zu Heizkörpern, zum Ausglühen von Wolframdrähten, zum Schutz der Verbrennungsröhren, bei der Veraschung von Kohlen. — *Silit III* enthält außer Siliciumcarbid noch *Carbazotsilicium*, $\text{C}_2\text{Si}_2\text{N}$. Er wird erhalten, wenn man Silicium oder Siliciumcarbid oder Gemenge beider, gemischt mit kohlenstoffhaltigen Körpern, in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt; er ist sehr dicht, für Schleifsteine verwendbar, und kann im rotglühenden Zustand mit W. bespritzt werden, ohne zu springen. — *Silit I* wird als elektrisches Widerstandsmaterial für Dauerbelastungen unter Glühtemp. verwendet. — Silitkörper werden zur Herst. elektrischer Strahlungsöfen, zur Gewinnung von Ruß u. Wasserstoff aus Acetylen etc. gebraucht. (Chem. Ind. 36. 304—8. 15/5.) BLOCH.

M. Bamberger und H. v. Jüptner, *Über eine Explosion beim Granulieren von Aluminium.* Infolge einer Explosion beim Granulieren von Aluminium wurde das hierzu verwendete Verf., bei welchem geschmolzenes Al über ein feuerfestes Sieb in W. gegossen wird, untersucht. Es hat sich ergeben, daß infolge des LEIDENFROSTschen Phänomens eine sehr langsame Dampftw. des W. stattfindet, so daß das Al, während der entwickelte Wasserdampf durch kleine Spalten und Öffnungen ohne wesentlichen Überdruck entweichen kann, Zeit findet, zu erstarren. Kühlt sich das Metall so weit ab, daß das LEIDENFROSTsche Phänomen nicht mehr andauert, so findet plötzliche, überaus heftige Dampftw. statt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 353—55. 13/6. [14/5.] Lab. f. anorgan. Experimentalchemie u. chem. Technologie anorganischer Stoffe. K. K. Techn. Hochschule Wien.) JUNG.

L. Blum, *Über die Oxydation des Schwefelgehaltes der Hochofenschlacken.* SCHÄFER (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 136; C. 1913. I. 1239) hat die Sulfide einer Hochofenschlacke durch vierwöchiges Überleiten eines Gemisches gleicher Volumina feuchter Luft und feuchter Kohlensäure bei 50—60° fast vollständig in Calciumsulfat übergeführt. An einem Fall aus der Praxis bestätigt jedoch der Vf. die Richtigkeit der Annahme von LEDEBUR, daß unter gewöhnlichen Umständen die Oxydation des Sulfidschwefels zu Sulfatschwefel in Hochofenschlacken über die Thiosulfatstufe verläuft. Eine Auswitterung (gelbweißes, amorphes Pulver) an einem Durchstich einer Schlackenhalde (die Schlacke hatte

die Zus. SiO_2 31%, CaO 47%, Al_2O_3 16%, MnO 2%, MgO 2%, FeO 1% u. S 1%) enthielt als Hauptprod. *Calciumthiosulfat*, CaS_2O_3 , daneben in dem in W. I. Teil Mangansulfat und wenig Calciumsulfat, in dem in W. unl. Teil Calciumsulfat und Schwefel. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 225–26. 8/5. [Februar.] Vereinigte Hüttenwerke, Esch a. d. Alz.)

BLOCH.

W. Heike, *Die Entschwefelung des Eisens, ihre Gesetze und deren Anwendung*. Die Entschwefelung des Eisens erfolgt durch zwei Hauptgesetze: 1. Durch Ausseigern von Mangan- und Eisensulfid, indem sich gemäß der Temp. und dem Mangangehalte feste Lsgg. ausscheiden, welche je nach ihrer Zus. verschiedene Erstarrungspunkte haben und deshalb in verschiedenem Maße abgesondert werden. Für einige Mangan- und Schwefelgehalte sind die Schwefelmengen angegeben, welche in Form von Sulfiden bei verschiedenen Temp. gelöst bleiben. — 2. Durch Verteilung auf ein zweites Lösungsmittel, die Schlacke, wobei die Sulfide völlig in Lsg. bleiben. Hierbei wird dargelegt, welchen Einfluß die Art der Schlacke, ihre Menge und die Oxydation von Sulfiden ausüben. — An Betriebsbeispielen wird erläutert, wie diese Gesetze zur Geltung gelangen. — Der *Schmelzpunkt von reinem Schwefelmangan* ist wohl richtiger der von RÖHL angegebene höhere (1620°) als der von LEVY angegebene (1450°) (vgl. Iron and Steele Institute 1912). (Stahl u. Eisen 33. 765–69. 8/5. 811–17. 15/8. Freiberg.)

BLOCH.

Walther Lent, *Rösten von Eisencarbonaten bei künstlichem Zug*. Es hat sich gezeigt, daß sich durch Verwendung künstlichen Zuges die Tagesleistung des Ofens um 60% steigern und ohne Verstopfungsgefahr Klarerz zur Beschickung verwenden läßt. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 326–28. 14/6.)

ETZOLD.

P. Weiller, *Ein oft beobachteter Fehler in Schienen*. Manchmal zeigt die Schlagprobe bei *Schienen* große *Sprödigkeit*, obwohl das Material keine Minderwertigkeit entdecken ließ. Die Ätzprobe mit Kupferchloridammoniak zeigt im Schienensteg abwechselnd hellere und dunklere Streifen. Genaue Beobachtungen haben ergeben, daß der Fehler von einer durch den Walzprozeß erzwungenen Saigerung der Stahlbestandteile herrührt. Beim Erstarren des Stahles scheidet sich zuerst Ferrit aus. Die M. bildet beim Erkalten einen Schwamm von Eisen, dessen Maschen durch eine kohlenstoffhaltige Lsg. ausgefüllt sind. Wird nun eine derartige M. zusammengepreßt, so wird die innere noch f. M. austreten oder sich nach den Stellen geringeren Druckes hin verziehen. Wird nun eine solche Schiene belastet, so tragen infolge der geringeren Dehnung die härteren Teile den größten Teil der Beanspruchung u. reißen. Daher kommt die geringere Festigkeit. (Chem.-Ztg. 37. 724. 17/6.)

JUNG.

Friedrich Hüser, *Kupferraffination mit Magnesium*. Vf. stellte Raffinationsverss. an Elektrolytkupfer mit Sn, Zn, Ni, Fe, Mn, Si, Cr, B, P, Al und Mg an. Die besten Qualitätseigenschaften, insbesondere die höchsterreichbare elektrische Leitfähigkeit wurde bei Verwendung von Mg erzielt. Als sehr brauchbares Hilfsmittel erwies sich dabei die Anwendung einer Silicatschlacke als Bindemittel für das entstehende Oxyd. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 479 bis 483. 22/5.)

GROSCHUFF.

Hans Wolff, *Über Schokoladen- und Marzipanlacke*. Die *Schokoladen- und Marzipanlacke*, welche besonders angewendet werden, um die Waren vor der Infektion mit „Graupilz“ zu schützen, wurden in ihrer Wrkg. auf den Organismus untersucht. Es hat sich gezeigt, daß 90% der in Form dünner Häutchen ge-

gessenen Lacke unverändert aus dem Darmtraktus ausgeschieden werden, eine Schädigung tritt nicht ein. Nach Ansicht des Vfs. liegt kein ernsthafter Grund vor, das Lackieren von Schokoladen- u. Marzipanwaren zu verbieten. (Chem.-Ztg. 37. 705—6. 12/6. Chem. Lab. vorm. Dr. HERZFELD, Berlin.) JUNG.

L. Vanino, *Über Luminographie*. Der Vf. beschreibt das als *Luminographie* bezeichnete Verf. zur Herst. photographischer Kopien, bei welchem als Lichtquelle die Luminophore benutzt werden. Ein Stück Karton wird mit Leuchtfarbe bestrichen u. eine Zeitlang dem Sonnenlicht oder elektrischen Bogenlicht ausgesetzt. Dann legt man es gegen die Rückseite des zu kopierenden Bildes. Auf die Vorderseite legt man eine Trockenplatte oder Negativpapier u. behandelt nachher die Reproduktion wie jede andere Photographie. Es wird ferner ein geschichtlicher Überblick über die Verwendung von Luminophoren oder Phosphoren in der Lichtbildkunst gegeben. (Chem.-Ztg. 37. 721. 17/6) JUNG.

F. Pannertz, *Beiträge zur Naphthalinwaschung*. Verss. haben gezeigt, daß der naphthalinhaltige Teer sich nur bis zu einem gewissen Grade zur Waschung des Rohgases eignet, daß sich entsprechend dem Naphthalingehalt des Teers gewisse Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Naphthalingehalt des Teers und des Gases einstellen, und daß ein Berieseln der Reutterkühler mit Teer von den Teerabscheidern oder mit dem Gesamtteer aus den Gruben zwecklos sein würde. Besonders günstig auf die Naphthalinausscheidung aus dem Gas wirkt intensive Anfangskühlung und Waschung hinter den Teerabscheidern mit Anthracen oder ähnlichen Ölen, die imstande sind, Naphthalin aus dem Gase bis auf Spuren aufzunehmen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 509—10. 31/5. Crefeld.) LEIMBACH.

C. Friedrich Otto, *Gerbstoffe in Ledererhaltungsmitteln*. Man hat schon oft versucht, durch immerwährende Zuführung kleiner Mengen Gerbstoffe die Lebenskraft des Leders zu steigern. Ein Lederfett darf aber höchstens 5% Gerbstoff enthalten; Vf. gibt Recepte an. (Seifensieder-Ztg. 40. 510—11. 7/5. u. 534—35. 14/5.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 261871 vom 6/7. 1912. [1/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250466; C. 1912. II. 1083.)

Henri Schmid, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Erzeugung von echten reservierbaren Bisterbraunfärbungen in der Färberei und Druckerei*. Es werden zu den Klotzbädern, bezw. Druckfarben geringe Mengen von Katalysatoren, wie Metallsalzen, insbesondere Eisensalzen, hinzugefügt.

Kl. 8m. Nr. 261872 vom 29/5. 1912. [1/7. 1913].

R. Wedekind & Co., Uerdingen, *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen auf Baumwolle*. Mit α - oder β -Naphthol präparierte Baumwolle wird in neutralen oder schwach alkal. Lsgg. von 1,5-Diazodiaminoanthrachinon in vollen braunen, bezw. vollen roten Tönen angefärbt.

Kl. 8m. Nr. 261873 vom 5/10. 1912. [1/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261872; s. vorst. Ref.)

R. Wedekind & Co., Uerdingen, *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen*. XVII. 2.

ungen auf Baumwolle. Die Kupplung kann auch in schwach saurer Lsg. vorgenommen werden, wie sie z. B. beim Abstumpfen der mineralsauren Diazolsg. mit Natriumacetat erhalten wird.

Kl. 12a. Nr. 261824 vom 27/6. 1912. [1/7. 1913].

Albert Charles Fioroni, Paris, *Trichter mit Filtriereinsatz*. In dem Trichter sind mehrere trichterförmige Einsätze von immer kleiner werdendem Durchmesser so untergebracht, daß sie einen gewissen Zwischenraum zwischen sich lassen. Die Wände der inneren Trichter sind an ihrer freien Oberfläche mit Löchern versehen. Die filtrierte Fl. geht zuerst durch die Löcher der Einsätze, dann durch die Räume zwischen den Einsätzen.

Kl. 12x. Nr. 261508 vom 2/10. 1910. [24/6. 1913].

The Nitrogen Company, Ossining, New York, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden, -cyanamiden und dergl. im stetigen Betriebe unter Verwendung eines Reaktionsmetalles*, wie Barium, Lithium, Calcium, Strontium, Mangan, Aluminium und dergl., das zunächst in Cyanid, bezw. Cyanamid übergeführt und hierauf mit Alkalimetall umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmetallcyanid unter Benutzung von nicht kristallinischem, äußerst feinem Carbid, gewonnen wird, das bei einer Behandlung des Reaktionsmetalles mit kohlenstoffhaltigem Material (wie Holzkohle, Steinkohle, Koks, Kohlenwasserstoffgas, Brennöl, Ruß, Cyanide) bei einer Temp. (in der Regel unter 900°), die unterhalb des F. des Carbids liegt, entsteht. Zur Ausführung des Verf. der Erfindung kann man sich als Ausgangsmaterial einer schmelzflüssigen Legierung von Reaktionsmetall, Alkalimetall und zweckmäßigerweise einem inerten Metall, beispielsweise Blei, bedienen. Diese Legierung kann zunächst mit Kohlenstoff zur Gewinnung der Carbide und hierauf mit Stickstoff zwecks Herst. von Cyaniden, bezw. Cyanamiden behandelt werden. Zweckmäßiger geht man so vor, daß man gleichzeitig Stickstoff und den zur B. des Carbids erforderlichen Kohlenstoff in fein verteiltem Zustande in die Legierung stetig einführt, so daß Reaktionsmetallcarbid u. Reaktionsmetallcyanid, bezw. -cyanamid entsteht, das sich wieder mit dem an der Oberfläche der Legierung schwimmenden, spezifisch leichten Alkalimetall zu Alkalicyanid, bezw. Alkalicyanamid unter Freimachung von Reaktionsmetall umsetzt. Auf dieses Reaktionsmetall wirkt Kohlenstoff und Stickstoff unter neuer B. von Carbid, bezw. Cyanid oder dergl. ein, usf. im ständigen Kreislauf. Es hat sich als nützlich herausgestellt, über die schmelzflüssige Legierung bei Anfang der Rk. bereits fertiges Alkalicyanid oder dergl. aufzuschichten.

Kl. 12o. Nr. 261689 vom 2/3. 1912. [2/7. 1913].

Hendrik Jacobus Prins, Delft, Holland, *Verfahren zur Darstellung von Halogenpropanen* der Formeln C_3X_7H , $C_3X_6H_2$ und $C_3X_5H_3$ ($X = Cl$ oder Br), dadurch gekennzeichnet, daß man auf Halogenäthylene der Formeln $CX_2:CHX$ und $CHX:CHX$ in Ggw. einer geringen Menge eines Katalysators, nämlich Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid, einen großen Überschuß von Halogenmethanen oder Halogenmethane, die durch geeignete Mittel verd. sind, bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. einwirken läßt. — Aus *Tetrachlorkohlenstoff* und *Dichloräthylen* oder aus *Chloroform* und *Trichloräthylen* erhält man asymm. *Hexachlorpropan*, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, farblose Fl., Kp. 216°. Gibt mit alkoh. Kalilauge *Pentachlorpropylen*, $CCl_2:CCl \cdot CHCl_2$, Kp. 184°, das mit Schwefelsäure (D. 1,84) den Aldehyd, $CCl_2:CCl \cdot CHO$, Kp. 164°, liefert; bei längerer u. gelinderer Einw. von mehr Schwefelsäure entsteht α, β -*Dichloracrylsäure*, $CHCl:CCl \cdot CO_2H$, deren antiseptisch wirkendes Amid, $CHCl:CCl \cdot CO \cdot NH_2$, bei 132° schm. — Das aus *Tetrachlorkohlenstoff* u.

Trichloräthylen dargestellte symm. *Heptachlorpropan*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_3$, ist ein unangenehm riechendes Öl, F. 11—12°, Kp.₉₀ 164—166°, $N_D^{16,5} = 1,5418$, D.⁴ 1,9; gibt mit alkoh. Kali *Hexachlorpropylen*, C_2Cl_6 , Kp. 210°, das mit Schwefelsäure (D. 1,84) *Trichloracrylsäure* u. mit Basen wie Dimethylanilin in Ggw. von Zinkchlorid oder mit Phenol Farbstoffe liefert. — Aus *Chloroform* u. Dichloräthylen entsteht symm. *Pentachlorpropan*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$, eine farblose Fl., Kp. 198—200°. Es löst ganz wie Hexachlorpropan u. Heptachlorpropan *Schwefel* in beträchtlichen Mengen, ebenso löst es gewöhnlichen und vulkanisierten *Kautschuk*. Durch alkoh. Kali wird es in *Tetrachlorpropylen*, $\text{CHCl} : \text{CCl} \cdot \text{CHCl}_2$, Kp. 165°, umgesetzt, das mit Schwefelsäure den *Aldehyd* $\text{CH}(\text{OH}) : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$, F. 145° (unter Zers.), liefert. — Aus *Bromoform* und *Dibromäthylen* unter Anwendung von Aluminiumbromid als Katalysator bildet sich symm. *Pentabrompropan*, $\text{CHBr}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$, Kp.₁₈ 163 bis 165°.

Kl. 12o. Nr. 261825 vom 6/8. 1912. [2/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254421; C. 1913. I. 345.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Stibinsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man 1. ein aromatisches Amin bei Ggw. von Säuresalzen des Antimons diazotiert und das Reaktionsprod. mit Alkalien umsetzt, 2. Doppelverb. aus Antimonhalogeniden und Diazoverbb. aromatischer Amine — in isoliertem Zustande oder bei Ggw. ihrer Mutterlauge — mit Alkalien zersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Phenylstibinsäure* aus der durch Diazotieren von Anilin in Ggw. von Antimonchlorür erhaltenen Lsg., sowie von *p-Chlorphenylstibinsäure* aus dem dicken, gelblichen Nd., der bei Zusatz einer salzsauren Lsg. von Antimontrichlorid zu diazotiertem p-Chloranilin entsteht. Die p-Chlorphenylstibinsäure krystallisiert aus A. auf Zusatz von Bzl., Chlf. oder Schwefelkohlenstoff.

Kl. 12o. Nr. 261875 vom 28/4. 1912. [2/7. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von löslichen Silbersalzen von Quecksilberkohlenstoffverbindungen*. Die Silbersalze in W. unl. substituierter Quecksilberkohlenstoffverb. bilden mit den Alkalisalzen von stickstoffhaltigen Verb. mit amphoterem oder schwach saurem Charakter beständige, in W. ll. Additionsderivate. Diese Körper haben infolge ihres Gehaltes an Silber und metallorganisch gebundenem Quecksilber wertvolle therapeutische Eigenschaften. Insbesondere sind sie dadurch ausgezeichnet, daß sie mit verd. Kochsalzlgg., wie sie in den Körpersäften vorliegen, keinen Nd., sondern kolloidales Chlorsilber bilden, das sich tagelang in Lsg. hält. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verb. aus dem Silbersalz der *Oxymercurithymoxylessigsäure* mit diäthylbarbitursäurem Natrium und aus dem Silbersalz von *Oxymercuribenzoessäure* mit Succinimidnatrium.

Kl. 12o. Nr. 261876 vom 31/5. 1912. [2/7. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren*, dadurch gekennzeichnet, daß man halogen wasserstoffsaures *1-Dimethylaminobuten-3*, bezw. *1-Dimethylamino-2-methylbuten-3* (vgl. Pat. 254529; C. 1913. I. 347) erhitzt. Die Spaltung von salzsaurem *1-Dimethylamino-2-methylbuten-3* in Dimethylamin und *Isopren* erfolgt bei 230—240°. Das salzsaure *1-Dimethylaminobuten-3* liefert *Erythren*.

Kl. 12o. Nr. 261877 vom 30/8. 1912. [1/7. 1913].

Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von α -Bromisovaleriansäurederivaten*, darin bestehend, daß man Bromisovaleriansäurehalogenid

auf aliphatische primäre Amine einwirken läßt. — α -Bromisovalerylmethamid kristallisiert aus 50%ig. Methylalkohol in Nadeln, F. 103°; ll. in Ä., A. und Aceton. — α -Bromisovaleryläthylamid bildet derbe Nadeln, F. 120°; l. in W., ll. in A., Aceton, Chlf., Ä. Die Prodd. wirken sedativ und schlafmachend.

Kl. 12 o. Nr. 261878 vom 21/7. 1912. [2/7. 1913].

Otto Hauser, Berlin-Wilmersdorf, und Adolf Klotz, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Estern und organischen Säuren*. Zu der entsprechenden Veröffentlichung in der Chem.-Ztg. 37. 146; C. 1913. I. 993) ist nachzutragen die Darst. von Essigsäureäthylester und Essigsäurepropylester durch Überleiten der Dämpfe von Eg. und A., bezw. Propylalkohol bei 300, bezw. 280°. — *n*-Nonylsäuretertiärbutylester sd. bei 242°.

Kl. 12 q. Nr. 262076 vom 13/3. 1912. [4/7. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen Produkten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man 2-Diazoanthrachinon oder dessen Derivate mit unterchlorigsauren Salzen behandelt. Das aus 2-Diazoanthrachinonsulfat erhaltliche hellgelbe Pulver, zersetzt sich bei 90°, ll. in organischen Fl., die Lsg. in H₂SO₄ ist bräunlichgelb. Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln liefert es *o*-Diaminoanthrachinon. 2,6-Tetrazoanthrachinonsulfat liefert mit Natriumhypochlorit ein bräunlichgelbes Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen, die Lsg. in H₂SO₄ ist bräunlichgelb. Die Prodd. sollen zur Darst. von weiteren Zwischenprodd. und von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 22 b. Nr. 261495 vom 10/11. 1911. [27/6. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Phthalsäureanhydrid oder dessen Substitutionsprodd. mit solchen Carbazolderivaten kondensiert, in denen der Wasserstoff der Iminogruppe durch einwertige Radikale ersetzt ist, und die so entstehenden Diphthaloylsäuren durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Anthrachinonderivate überführt. — *N*-Äthylcarbazol liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Aluminiumchlorid *N*-Äthylcarbazol-3,6-diphthaloylsäure, weißer Nd., ll. in Alkalien und Soda; die Lsg. in H₂SO₄ ist rotviolett. Durch Kondensation mit H₂SO₄ erhält man 2,3,6,7-Diphthaloyläthylcarbazol, das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe intensiv gelb anfärbt. Die Färbungen sind widerstandsfähig gegen Wäsche, Licht und Chlor.

Kl. 22 b. Nr. 261737 vom 10/6. 1911. [2/7. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man auf *o*-Diaminoanthrachinone oder deren Derivate ω -halogenierte Methylanthrachinone oder deren Derivate, bezw. Anthrachinonaldehyd oder deren Derivate bei 120° nicht übersteigenden Temp. einwirken läßt. Das Kondensationsprod. aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd, Krystalle, färbt Baumwolle aus der Küpe violett, die Lsg. in H₂SO₄ ist grünlichgelb. 2,3-Diaminoanthrachinon liefert mit Anthrachinon-2-aldehyd einen Farbstoff, der Baumwolle orange färbt, die Lsg. in H₂SO₄ ist gelb. — Aus 1,2-Diaminoanthrachinon und ω -Dichlor-2-methylanthrachinon erhält man einen violett färbenden Farbstoff.

Kl. 22 b. Nr. 261885 vom 12/1. 1912. [2/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 260899; C. 1913. II. 193.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur*

Darstellung der *1,4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure* und einer *1,4-Diaminoanthrachinonsulfo-2-carbonsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *2-Amino-5-acetyl-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure* oder die entsprechenden Diaminoverbb. oder das zugehörige innere Anhydrid (Lactam) der Einw. wasserentziehender Mittel mit oder ohne Zusatz von Borsäure unterwirft. Verwendet man als Kondensationsmittel rauchende Schwefelsäure, so erhält man Sulfoderivate. Durch Kondensation von *2-Amino-5-acetylamino-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure*, erhalten durch Oxydation der *2-Nitro-5-acetylamino-4-methylbenzoylbenzoesäure* und Reduktion der Nitrogruppe, mit konz. Schwefelsäure erhält man das Sulfat der *1,4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure*, braunrote Nadeln. Durch Hydrolyse des Sulfats erhält man die *1,4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure*, bronze glänzende, dunkelblaue Nadeln, F. ca. 350°, l. in Eg., A., h. Nitrobenzol und Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe, unl. in W. und Bzl. Das Lactam der *2,5-Diamino-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure*, F. ca. 340°, erhalten durch Erhitzen der *2-Amino-5-acetylamino-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure* mit 30%ig. Schwefelsäure, gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure *1,4-Diaminoanthrachinonsulfo-2-carbonsäure*. Die Verbb. sind wertvolle Wollfarbstoffe.

Kl. 22b. Nr. 262180 vom 1/12. 1911. [4/7. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Aryldochinonen, darin bestehend, daß man Hydrochinone oder Chinone mit Arylaminen in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels und von Sauerstoffüberträgern der Einw. von Sauerstoff unterwirft. Aus *Hydrobenzochinon* und *4-Chloranilin* erhält man beim Einblasen von Luft in Ggw. von Kupferoxydammoniak *Di-p-chloranilinbenzochinon*, gelbbraunes Pulver, F. über 300°, unl. in W. und A., l. in Nitrobenzol mit rotbrauner, in H₂SO₄ mit violetter Farbe, es färbt Wolle aus der Küpe gelbbraun. *α-Naphthochinon* und *p-Bromanilin* gibt beim Einleiten von Luft in Ggw. von Cerchlorür *Bromanilinonaphthochinon*, das Wolle aus der Küpe rot färbt.

Kl. 22b. Nr. 262252 vom 29/12. 1911. [4/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244705; C. 1912. I. 1067.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß Anthrachinonacridone mit Metallhalogeniden oder sauren Kondensationsmitteln erhitzt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4-α-Anthrachinonylaminoanthrachinon-1,2-acridon*, erhalten aus *4-Aminoanthrachinonacridon* und *α-Chloranthrachinon*, mittels Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Schwefelsäure usw.

Kl. 22c. Nr. 261793 vom 24/12. 1911. [1/7. 1913].

August von Wassermann, Berlin, und Ernst Wassermann, Frankfurt a/M., Verfahren zur Herstellung eines selenhaltigen Farbstoffes. Läßt man Selenwasserstoff auf *Nitrosodimethylanilin* oder seine Reduktionsprodd. einwirken u. oxydiert dann die entstandenen Leukoverbb. gelinde, wozu Eisenchlorid-, Kaliumbichromat-, Mercurinitrallsgg. und ähnliche gelinde wirkende Oxydationsmittel dienen können, so entsteht ein wahrscheinlich dem Methylenblau analoger Farbstoff. Das *Selenazinblau* bildet ein dunkelgrünes, bronze glänzendes Pulver, in W. ll., in A. weniger l. Auf Zusatz von Salzsäure zu der verd. wss. Lsg. tritt zunächst keine Veränderung auf; nach einiger Zeit scheidet sich jedoch, besonders beim Erwärmen, Selen ab. Natronlauge bewirkt in der blauen wss. Lsg. eine mehr violette Färbung. Auf Zusatz von konz. Natronlauge fällt ein schmutziggroletter Nd. aus. Reduktionsmittel führen den Farbstoff wieder in die Leukobase über, Oxydationsmittel stellen

die Farbe wieder her. Die Farbstoffe haben einen spezifischen Selengeruch und zers. sich allmählich an der Luft, besonders bei Ggw. von Feuchtigkeit. — Die neuen Körper können dazu dienen, das Selen in den tierischen Körper einzuführen.

Kl. 40^a. Nr. 261799 vom 29/5. 1912. [1/7. 1913].

Paul Schmidt & Desgraz, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus sulfidischen Erzen, insbesondere solchen, die wenig Schwefelkupfer neben viel Carbonaten enthalten, durch Erhitzen der feinzerkleinerten Erze zwecks Entfernung von Schwefel, Auslaugen der Erze und Elektrolyse der erhaltenen Lauge.* Das Röstprod. wird mit einer Persulfatlg. gelaugt, die am besten auf elektrolytischem Wege aus einer Ammoniumsulfatlg. erzeugt wird und mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat für die Dauer des Laugungsprozesses genügend ammoniakalisch gemacht ist. Die Laugen werden nach Erschöpfung des Persulfats in der Weise der Elektrolyse unterworfen, daß das gel. Kupfer kathodisch niedergeschlagen und die ammoniumsulfathaltige Lsg. an Persulfat angereichert wird.

Kl. 40^a. Nr. 261800 vom 27/10. 1912. [1/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261307; C. 1913. II. 200.)

Paul Schmidt & Desgraz, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von praktisch bleifreiem Zinkoxyd aus blei- und zinkhaltigen Erzen und Schlacken.* Um das Blei als Metall auszuschcheiden, so daß es sich nicht mehr als Oxyd oder Sulfat mit dem Zinkoxyd mischen kann, werden die oxydischen Zinkbleierze, z. B. Galmeie oder geröstete Schwefelerze, mit solchen Zuschlägen gemischt, daß sie in einem Ofen eingeschmolzen werden können. Die geschmolzene M. wird nach Art des bekannten Niederschlagsverf. mit metallischem Eisen in Berührung gebracht. Dadurch wird das Blei als metallisches Blei unter Vermeidung von Verdampfung abgeschieden, und die zurückbleibende Schlacke wird sodann nach dem Hauptpat. weiter behandelt.

Kl. 40^a. Nr. 261819 vom 28/12. 1911. [1/7. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigsbafan a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von metallischem Wolfram aus seinen Verbindungen mittels Wasserstoffs.* Man erhält aus den Verb. des Wolframs, insbesondere aus dessen Sauerstoffverb., metallisches Wolfram von hoher Reaktionsfähigkeit und leichter Bearbeitbarkeit, wenn man jene mittels Wasserstoffs unter erhöhtem, zweckmäßig stark erhöhtem Druck reduziert. Es wird z. B. über reine Wolframsäure bei 550—600° Wasserstoff von 80 Atmosphären Druck geleitet.

Kl. 42ⁱ. Nr. 261612 vom 17/8. 1912. [26/6. 1913].

Erich Nicol, Berlin, *Kontaktthermometer* mit einem teilweise von Quecksilber erfüllten U-Rohr, das zur Veränderung der Anzeige um ein Drehlager in seiner Hauptebene gekippt werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß beide Schenkel des Rohres gleichmäßig evakuiert sind, so daß sie bei jeder Stellung bis zu gleicher Spiegelhöhe mit Quecksilber gefüllt sind, u. nur die Ausdehnung des Quecksilbers nutzbar wirkt.

Kl. 42ⁱ. Nr. 261544 vom 24/10. 1911. [25/6. 1913].

Allgemeine Petroleum-Industrie-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Apparat zur Prüfung von Schmiermaterial.* Es wird das Öl durch eine Filterschicht geleitet, beispielsweise durch eine mit Filtermaterial gefüllte Röhre, die vorteilhaft aus Glas besteht, so daß man schon, ohne das Filtermaterial herauszunehmen, an der Färbung

des Filters und dgl. sehen kann, wie tief das Öl durch das Filter hindurchgegangen ist.

Kl. 53r. Nr. 261435 vom 23/11. 1912. [20/6. 1913].

Paul Meyersberg, Wien, *Verfahren zur Verbesserung der Schaumbildung von Eialbumin*. Es werden Pektinstoffe oder Kleber, Kollagene u. abgebaute Eiweißstoffe zugesetzt.

Kl. 53r. Nr. 261436 vom 21/12. 1912. [20/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261435; s. vorst. Ref.)

Paul Meyersberg, Wien, *Verfahren zur Verbesserung der Schaumbildung von Eialbumin*. Durch Zusatz von Stärke (neben abgebauten Eiweißstoffen) wird eine Versteifung des Schaumes bewirkt.

Kl. 80b. Nr. 261453 vom 27/7. 1910. [21/6. 1913].

Wilhelm Lessing, Menzenberg b. Honnef a/Rh., *Verfahren zum Einverleiben mehlförmiger, zementbildender Zuschläge in glühendflüssige Hochofenschlacke*. Man läßt die Zuschläge mit der Schlacke über eine erheblich stärker als üblich geneigte Rinne strecke von solcher Länge mitlaufen, daß die Zuschläge von dem Schlackenstrom völlig auf-, bezw. mitgenommen werden.

Kl. 80b. Nr. 261500 vom 1/9. 1911. [28/6. 1913].

Ferdinand Lossen, Worms a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines dichten, mattglänzenden rötlichen Überzuges auf Tonwaren* von der Art des der antiken Terra sigillata eigentümlichen, dadurch gekennzeichnet, daß ein eisenhaltiges, fettes leicht sintorndes Tonmaterial in Mischung mit einem kieselsäure- u. alkalireichen, dagegen tonerdearmen Eruptivgestein, Bimsstein, aufgetragen und gebrannt wird.

Kl. 85a. Nr. 261636 vom 15/10. 1910. [26/6. 1913].

Maximilian Wagner, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Enteisenen von Wasser*, unter Benutzung einer Filter- (Kontakt-)masse, dadurch gekennzeichnet, daß das zuvor im besonderen Mischapp. mit Überschuß von Luft gemischte W. nach Durchfallen eines freien Raumes, z. B. in einem Rohr, auf einen unter Entlüftung stehenden Wasserspiegel aufprallt, wo es einen Teil seines Luftgehaltes abgibt und nach Durchstreichen der Filtermasse an einem oberhalb dieser befindlichen Wasserspiegel völlig entlüftet wird.

Bibliographie.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Neue Folge des Physikalisch-chemischen Zentralblattes. Herausgegeben von **H. Grossmann**. Generalregister zu Band 1—5 (1909—1912). Leipzig 1912. gr. 8. IV und 49 SS. Mark 4.

Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von **E. Abderhalden**. Band VI. Wien 1912. gr. 8. XVIII und 786 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 335 Figuren. Mark 33.

Band I—V. 1909—1912. 3554 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 1320 Figuren.

Mark 219. — Bd. VII wird im Herbst 1913 erscheinen.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Herausgegeben von **E. Korschelt**, **G. Linck**, **F. Oltmanns**, **E. Teichmann** u. a. (10 Bände in etwa 80 Liefere-

rungen.) Jena 1912. gr. 8 mit Figuren. — Liefg. 26—29 (Chemische Kinetik bis Coelenterata; Phasenlehre—Pyridingruppe): SS. 529—688 (von Bd. II) und I—VII, 689—1192 (von Bd. VII). Jede Liefg. Mark 2,50.

Band VII (Nagelfluo—Pyridingruppe), jetzt vollständig, 1199 SS. mit 744 Fig. Mark 20. — Ferner bisher vollständig erschienen: Band I u. VI (Abbau—Black; Lacaze-Duthiers—Myriopoda). 1912. 1112 u. 1159 SS. mit 1671 Fig. Mark 40.

Herzog, R. O., Chemische Technologie der Organischen Verbindungen. Bearbeitet in Gemeinschaft mit P. ASKENASY, A. HERZFELD, P. KLASON u. a. Heidelberg 1912. gr. 8. XI u. 732 SS. mit Atlas von 136 Tafeln. Leinenband. Mark 22.

Hufschmidt, M., Die Färbung der Metalle und deren Ausführung. Leipzig 1912. 8. VIII u. 69 SS. Mark 2.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1910. Heft 7 und 8. Braunschweig 1912. 8. Organischer Teil SS. 1441—1717 u. Anorganischer Teil SS. 1—240. Mark 24.

L'Industrie Frigorifique. Organe du Syndicat général de l'Industrie frigorifique. Paris. 8. Année 1913 (12 nos.). Mark 14.

Das Lebensmittelgewerbe. Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Apotheker, Ärzte, Tierärzte usw. Herausgegeben von K. v. Buchka. (2 Bände in etwa 30 Lieferungen.) Leipzig 1913. gr. 8 mit Tafeln u. Figuren. Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 2.

Münz, P., und Rosenberg, N., Die richtiggestellten Hauptmethoden der Harnanalyse. Mit einem Begleitwort von F. BLUMENTHAL. Berlin 1912. 8. 73 SS. mit 14 Abbildungen auf 8 Tafeln. Mark 3.

Die Naturwissenschaften. Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin u. der Technik (gleichzeitig Fortsetzung der Naturwissenschaftlichen Rundschau). Herausgegeben von A. Berliner und C. Thesing. Berlin. 4. — Jahrgang 1: 1913 (52 Nrn.). Mark 24.

Nernst, W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der AVOGADROSCHEN Regel und der Thermodynamik. 7. Auflage. Stuttgart 1913. gr. 8. XVI u. 838 SS. mit 58 Figuren. Mark 22.

Nierenstein, M., Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Stuttgart 1912. (Aus der HERZSCHEN Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 94 SS. Mark 3.

Planck, M., Vorlesungen über Thermodynamik. 4. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 7,50.

Revue de Métallurgie, dir. p. H. Le Chatelier. Paris. gr. in-8. av. figures. — Année 1913 (12 livraisons). Mark 33.

Roozeboom, H. W. Bakhuis, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. (3 Hefte.) Heft 3: Ternäre Gleichgewichte. Teil 2: System mit 2 u. mehr Flüssigkeiten ohne Mischkristalle und ohne Dampf, von F. A. H. Schreinemakers. Braunschweig 1912. gr. 8. XII u. 348 SS. mit 148 Figuren. Mark 11.

Heft 3. Teil 1. 1911. 324 SS. mit 112 Fig. Mark 10. — Heft I u. II. Teil 1 (soweit erschienen). 1901—1904. 234 u. 479 SS. mit 2 Tafeln u. 203 Fig. Mark 18.

Rubens, H., Die Entwicklung der Atomistik. Berlin 1913. 8. 40 SS. Mark 1.

Seubert, K., Internationale Atomgewichte $O = 16$. Nach den Fortsetzungen des Internationalen Atomgewichtsausschusses herausgegeben. Ausgabe 1912. Leipzig 1912. 2 Blätter in-fol. Mark 1.