

Apparate.

E. J. Wysox, *Die Verlängerung der Lebensdauer von Platintiegeln durch Ersatz der Gebläsebrenner durch Mekerbrenner bei Kohleanalysen.* Während bei Gebrauch von Gebläsebrennern die Tiegel nach 600—900 Bestimmungen unbrauchbar wurden, sind sie bei Anwendung von Mekerbrennern nach 5000 Bestimmungen noch tadellos brauchbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 705. August. South. Bethlehem. PA. Bethlehem Steel Co.)
GRIMME.

M. Hofsäb, *Apparat zur Bestimmung der Gasdichte und Zähigkeitsmesser für Gase.* Der beschriebene App. zur Best. der Gasdichte (Fig. 27) beruht auf dem BUNSENSCHEN Prinzip, daß sich die D.D. zweier Gase verhalten wie die Quadrate der Ausflußzeiten. Zur Best. wird Hahn *c* verschlossen; das Gas staut sich in *d*, die Fl. im Manometer *h* hebt sich bis über dessen obere Marke. Dann wird auch Hahn *b* geschlossen, und das Gas entweicht durch den nun geöffneten Hahn *e* aus der feinen Öffnung in dünner Wand *i*. Die mittels Stoppuhr zu bestimmende Fallzeit der Manometerflüssigkeit zwischen den beiden Marken ist das Maß der D. Bei zu geringem Druck in der Gasleitung wird durch das Heben des Niveaufäßes *g* bei umgestelltem Hahn *a* aus *f* Gas in *d* hineingedrückt. Derselbe Apparat kann auch zur Best. der inneren Reibung benutzt werden, wenn man die Düse *i* durch eine Capillare ersetzt. Der App. ist der Firma C. DESAGA-Heidelberg geschützt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 841 bis 843. 23/8. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)
LEIMBACH.

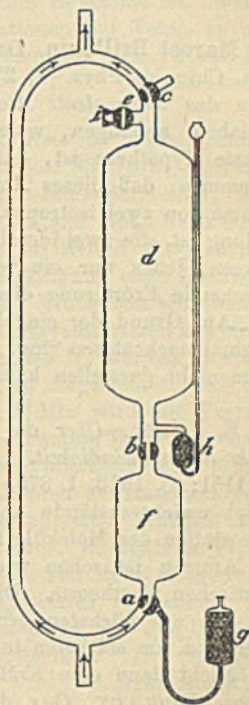


Fig. 27.

Edward D. Campbell, *Praktische Vorrichtung für analytische Verbrennungen.* Vf. beschreibt eine Art einfachen Muffelofen, der aus einem inneren, mittels Asbestplatte unten geschlossenem Porzellanrohre besteht, welches mit Asbest umkleidet ist. In 3 Einschnitten, die bis zur Hälfte des Rohres gehen, liegt das Tondreieck, welches den Tiegel trägt. Durch eine Öffnung im Boden geht das Brennerrohr. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 676—77. August. [9/6.] Chem. Lab. der Michigan-Univ.)
GRIMME.

Robert Schwarz, *Der Gebrauch des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung amerikanischer Biere aus Malz und ungemalztem Getreide.* Vf. teilt seine Erfahrungen
XVII. 2.

mit dem Eintauchrefraktometer in der Bieranalyse mit und kommt auf Grund äußerst zahlreicher Unterss., die tabellarisch wiedergegeben sind, dazu, die Methode zu empfehlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 660—63. August. [6/6.*] New York. Chem. Lab. der I. wissensch. Brauereistation.) GRIMME.

Hermann W. Mahr, *Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten mit dem New Yorker Laboratoriumsviscosimeter*. Der App. und seine Anwendung wird an der Hand von 2 Bildern beschrieben. Die Übereinstimmung der Resultate ist sehr gut. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 674—75. August. [14/5.] City of New York. Standard Testing Lab. Board of Estimate and Apportionment.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Marcel Brillouin, *Das monovalente Atom kann kein reines Doublet sein*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 567; C. 1913. I. 2075.) Nach früheren Darlegungen kann das *monovalente Atom nicht isotrop* sein. Seine äußere Wrkg. muß von Variablen abhängen, welche die Isotropie zum Verschwinden bringen. Die einfachste Hypothese ist, daß das Atom um eine Achse rotiert. Man hat oft angenommen, daß dieses *Atom ein reines Doublet* sein kann, d. h. daß es gleich der Summe von zwei isotropen, unendlich dicht benachbarten Punkten von unendlicher Ladung ist, die zwei identische isotrope Kraftfelder von gleichem Vorzeichen hervorbringen, jedes nur ein wenig durch den Einfluß des anderen verschoben. Eine eingehende Erörterung dieser Hypothese zeigt aber, daß dieselbe nicht zutreffend ist. Auf Grund der eingehenden theoretisch-mathematischen Darlegungen, die im Original nachzulesen sind, ergibt sich, daß ein derartiges Doublet ein monovalentes Atom nicht darstellen kann. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 473—90. Aug. [April].) MEYER.

E. Briner, *Über die Dissoziation der Moleküle als einer der Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit*. Es war früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1149 bis 1151; C. 1913. I. 375) darauf hingewiesen worden, daß man bei Unterss. der Gleichgewichtszustände homogener, gasförmiger Systeme bei höheren Temp. der Dissoziation der Moleküle in Atome Rechnung tragen muß. Die Annahme der B. von Atomen ist schon wiederholt geäußert worden und ergibt sich auch aus der kinetischen Gastheorie. Die Temp. der Moleküle schwanken um einen Mittelwert, und die am höchsten erhitzten müssen, ihrem Dissoziationsgleichgewichte entsprechend, am stärksten in Atome zerfallen sein. Das Vorhandensein freier Atome ermöglicht dann eine *Erklärung des status nascens und gewisser katalytischer Phänomene* (DUCLAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1176; C. 1911. II. 8.) Nach SIEVERTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1238; C. 1913. I. 1952) sind die Gase in den Metallen atomar gelöst, was sich durch die Annahme einer größeren Löslichkeit der in dem Gase vorhandenen Atome gegenüber derjenigen der Moleküle erklären läßt.

Auch das *Verhalten reagierender Gase* läßt sich durch die Annahme der Existenz freier Atome deuten. Betrachtet man z. B. eine Gasmaesse (Jod und Wasserstoff) von 500°, so hat $\frac{1}{100}$ der vorhandenen Moleküle eine Temp. von mehr als 1300°, $\frac{1}{1000}$ eine solche von mehr als 1800°. Von diesen Jodmolekülen von mehr als 1300° sind aber 60% in Atome zerfallen, von den Wasserstoffmolekülen von mehr als 1800° aber 2%. Diese freien Atome spielen bei der Rk. die Hauptrolle, so daß man es mit den Phasen zu tun hat: $J_2 \rightarrow 2J$, $H_2 \rightarrow 2H$ u. $H + J \rightarrow HJ$. Da die Affinität des H-Atoms zum J-Atom viel größer ist als zu einem anderen H-Atom, so ist dieser Vorgang vollkommen verständlich. Auf analoge Weise er-

klärt sich die chemische Trägheit des Stickstoffs, der selbst bei sehr hohen Temp. nur in geringem Maße in Atome dissoziiert ist.

Unter der Annahme der *Betätigung freier Atome in gasförmigen Rkk.* kann man auch eine *Beziehung zwischen Temp. und Rk.-Geschwindigkeit* ableiten. Die Rk.-Geschwindigkeit muß proportional der Konzentration der freien Atome sein. Demnach wird die Dissoziationskonstante K des gasförmigen Systems: Molekül \rightleftharpoons Atome die Rk.-Geschwindigkeit charakterisieren. Die Änderung der Rk.-Geschwindigkeit mit der Temp. ist damit auf ein Gleichgewichtsproblem zurückgeführt und wird durch die Gleichung der Rk.-Isochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \text{ bzw. } \ln K = -\frac{Q}{RT} + \text{konst.}$$

wiedergegeben, wo Q die Dissoziationswärme der Moleküle in Atome ist. Demnach sind die Rk.-Geschwindigkeiten als Exponentialfunktionen der Temp. zu betrachten, u. ihr Temp.-Koeffizient nimmt mit steigender Temp. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 281—84. [28/7.*]) MEYER.

S. W. Young und W. J. van Sicklen, *Der mechanische Reiz zur Krystallisation*. III. (Teil II. vgl. YOUNG, CROSS, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1375; C. 1911. II. 1626.) In den beiden ersten Arbeiten ist die Ansicht auseinandergesetzt, daß es keine Grenze zwischen dem metastabilen u. labilen Zustand gibt. BERKELEY (Philos. Magazine [6] 24. 254; C. 1912. II. 1600) kommt auf Grund thermodynamischer Betrachtungen zu dem Schlusse, daß für die Übersättigung eines Lösungsmittels mit einem gelösten Stoffe eine Grenze bestehen muß. Vff. haben eingehende Verss. angestellt, um mittels eines fallenden Hammers ein Auskrystallisieren aus einer übersättigten Lsg. zu erreichen. 30 ccm besonders gereinigtes W. werden in einer Lsg. aus Eis, W. und A. unterkühlt. Die Apparatur ist so eingerichtet, daß ein längeres Einstellen auf $\frac{1}{100}$ genaue Grade ermöglicht ist. 20 Min. wird mit Wasserstoff gerührt, ein kleiner Hammer wird dann aus einer bestimmten Höhe auf einen Amboß fallen gelassen, tritt keine Krystallisation ein, so wird allmählich aus Höhen, die um Bruchteile eines Millimeters größer sind, ein Herabfallen des Hammers vorgenommen, bis der Punkt erreicht ist, bei welchem Krystallisation eintritt. Die Zus. des Hammers spielt neben der Größe eine wichtige Rolle. Zu späteren Verss. wollen Vff. mit Hilfe von brasilianischen Diamanten an Stelle von Stellit (Legierung aus Chrom und Kobalt) hergestellte Ambosse für die Apparatur verwenden. In bezug auf die durch viele Kurven erläuterten Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1067—78. September. [1/7.] Stanford Univ. Cal.) STEINHORST.

G. v. Georgievics, *Über das Wesen des Vorganges, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet*. (Vgl. S. 645.) Nach VAN'T HOFF und NERNST kann bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das HENRYsche Gesetz nur dann gültig sein, wenn das Mol.-Gew. des verteilten Stoffes bei dem Übergang von einer Phase zur anderen konstant bleibt; ist dies infolge Dissoziation, Polymerisation, Assoziation etc. in einem der beiden Medien nicht der Fall, so müssen Potenzen angewandt werden, u. man gelangt zu einer Formel, welche mit der schon früher von BOEDECKER für Adsorptionen angewandten Formel identisch ist. Eine anormale Verteilung kennzeichnet

sich also dadurch, daß das x der Verteilungsformel: $\frac{x}{C_2} = K$ größer als 1 wird, und es müßte sich, wenn die erwähnte Abhängigkeit dieser Erscheinung von einer

Assoziation des verteilten Stoffes in einer der beiden fl. Phasen wirklich besteht, auch der Betrag dieser Assoziation oder das Verhältnis des einfachen Mol.-Gew. zu dem kryoskopisch ermittelten, das mit *k. A.* (kryoskopische Anomalie) bezeichnet werden soll, in gleicher Weise ändern, d. h. die *x*- u. *k. A.*-Werte müßten bei zunehmender Konzentration in gleichem Maße wachsen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurden die früheren Verss. über die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol auf Buttersäure und Ameisensäure ausgedehnt. Die Temp. betrug bei allen Verss. 13—15°. — Bei Ameisensäure entspricht die Verteilung zwischen Wasser und Benzol dem einfachen HENRYschen Gesetz. Andererseits ist Ameisensäure auffallenderweise auch in sehr verd., benzolischer Lsg. stark assoziiert; die kryoskopische Best. (von A. DIETL) ergab ein Mol.-Gew. von 89,4. Die gefundenen Konstanten für die drei SS. sind folgende:

Säure	Mittlere <i>x</i> -Werte	<i>k. A.</i>
Ameisensäure	1	1,9
Essigsäure	1,72	1,9
Buttersäure	1,82	1,86

Die nach der Theorie zu erwartende Beziehung zwischen den *x*- u. *k. A.*-Werten ist demnach nicht vorhanden. Die *x*-Werte für Buttersäure u. Essigsäure schwanken in unregelmäßiger Weise um einen Mittelwert, während sie nach der Theorie mit der Konzentration steigen müßten. — Die *x*-Werte können daher nicht einfach in der durch den „Verteilungssatz“ geforderten Weise durch die *k. A.*-Werte bedingt sein. Es kann also die Art der Verteilung der untersuchten SS. zwischen W. und Bzl. durch die kryoskopisch ermittelten Mol.-Geww. derselben in diesen Fl. nicht (oder nicht ausschließlich) bedingt sein, woraus weiter folgt, daß die Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffes zwischen 2 Fl. ebensowenig wie auf die Verteilung eines Stoffes zwischen W. u. einem starren Körper in allen Fällen angewandt werden können. Zwischen diesen beiden Vorgängen scheint kein prinzipieller Unterschied zu bestehen, und es wären demnach auch jene Fälle, bei welchen eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen 2 Fl. stattfindet, als Adsorptionerscheinungen aufzufassen.

Die große formale Ähnlichkeit dieser Vorgänge zeigt sich in folgenden Punkten:

1. Eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen 2 fl. Lösungsmitteln findet, so weit bekannt, immer nur dann statt, wenn das eine derselben W. oder eine Verb. vom Wassertypus, das andere ein KW-stoff oder eine andere chemisch indifferente Verb. ist, u. die bei steigender Konzentration eintretende Hemmung der Aufnahme des zur Verteilung gebrachten Stoffes tritt immer nur bei jenem Lösungsmittel ein, bei welchem die größere chemische Affinität angenommen werden muß. — 2. Sowohl bei der Verteilung eines Stoffes zwischen 2 fl. Lösungsmitteln wie bei der Adsorption entspricht die Art der Verteilung der BOEDECKERSchen Formel, wobei das *x* nur innerhalb eines beschränkten Konzentrationsgebietes der angewandten Lsgg. konstant ist. Bei beiden Vorgängen ist in einer Reihe von Fällen konstatiert worden, daß sich die *x*-Werte bei steigender Verdünnung dem Werte 1 nähern oder denselben auch erreichen. Es würde also in beiden Fällen zuerst „Lösung“, dann Adsorption stattfinden. — 3. In beiden Fällen ist beobachtet worden, daß die letzten Anteile des verteilten Stoffes von jener Phase, bei welcher die erwähnte Hemmung der Aufnahme mit steigender Konzentration stattfindet, hartnäckig festgehalten werden. — 4. Bei der Anwendung von Wasser und Benzol wird der in der wss. Schicht verbleibende Anteil mit zunehmender Temp. analog wie bei Sorptionen kleiner. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 353—64. 12/8. [21/6.*] Prag. Deutsche techn. Hochschule.)

HÖHN.

P. Th. Muller und B. Bomann, *Über die Dissoziation starker Elektrolyte und das Massenwirkungsgesetz*. Unter der früher gemachten Annahme, daß die Hydratation der Ionen, auf welche die Anomalie der starken Elektrolyte zurückzuführen ist, bei größeren Verdünnungen, $v > 100$ Liter, verschwindet, wird versucht, aus *Leitfähigkeitsmessungen* die Dissoziationskonstante K mehrerer Elektrolyte zu berechnen. Die Grenzleitfähigkeit A_∞ wird nicht nach KOHLRAUSCH extrapoliert, sondern unter der Annahme, daß zwischen $v = 100$ und $v = 1000$ das Massen-

wirkungsgesetz gilt, ebenfalls aus der Gleichung: $K = \frac{\left(\frac{A}{A_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{A}{A_\infty}\right)v}$ berechnet,

und zwar werden K und A_∞ mit Hilfe dieser Beziehung aus einer ganzen Serie von Leitfähigkeitsmessungen KOHLRAUSCHS mittels der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. $t = 18^\circ$.

	A_∞	K_{100}	K_{200}	K_{500}	K_{1000}	Mittel	A_∞	KOHLRAUSCH
KCl	128,00	0,21	0,17	0,15	0,19	0,18	130,11	
KNO ₃	124,38	0,20	0,16	0,14	0,17	0,17	126,45	
NaCl	107,10	0,19	0,15	0,13	0,17	0,16	108,99	
NaN ₃	103,49	0,17	0,14	0,13	0,16	0,15	105,33	
KBr	130,05	0,21	0,17	0,15	0,19	0,18	132,30	
AgNO ₃	113,86	0,17	0,14	0,12	0,16	0,15	115,80	
NaCl ₂ ·O	124,82	0,185	0,15	0,13	0,17	0,16	—	

Die hier berechneten Grenzleitfähigkeiten sind kleiner als die von KOHLRAUSCH extrapolierten, stimmen aber teilweise mit neueren Werten recht gut überein. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Ionenbeweglichkeit zu $K = 63,62$, $Cl = 64,38$, $Na = 42,72$ u. $NO_3 = 60,76$. Die Differenz $A_\infty - A_{1000}$ ergibt sich für die sechs Salze zu 0,67. Aus dem Werte für K_{NaCl} bei 18 u. 25° folgt, daß die Ionisationswärme sehr gering ist.

Die Ergebnisse dieser Unters. sprechen dafür, daß sich das Massenwirkungsgesetz nicht nur auf schwache Elektrolyte, sondern unter den gemachten Annahmen auch auf starke Elektrolyte anwenden läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 400 bis 403. [25/8.*]) MEYER.

B. Foch, *Anwendung des Töplerschen Differentialmanometers bei der Untersuchung der Diffusion von Gasen*. Um Druckänderungen gasförmiger Systeme zu messen, wird die Bewegung des einen Meniscus der Fl. eines TÖPLERSchen Differentialmanometers photographisch registriert. Dieses Manometer besteht aus einem mit Xylol gefüllten V-Rohr von großem Winkel, dessen eine Öffnung mit der Luft, dessen andere Öffnung mit dem gasgefüllten Systeme in Verbindung steht. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung hängt vor allem von der Witterung (Windwogen) ab, dann von der Änderung der Temp. des Meniscus, von Unregelmäßigkeiten der Manometeröhre und von der Trägheit u. Zähigkeit der Manometerflüssigkeit. Setzt man dieses Manometer an ein vertikales, mit Kohlendioxyd gefülltes Rohr, dessen anderes Ende offen ist, so diffundiert das CO₂ hier allmählich heraus und die Geschwindigkeit der Diffusion läßt sich an der Bewegung des Meniscus der Manometerflüssigkeit verfolgen. Ist D der Diffusionskoeffizient des Gases, L die in der Zeit t beobachtete Verschiebung des Meniscus, während λ und h Apparatkonstanten sind, so ist $L = \frac{2\lambda}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$. Es wird eine Anordnung zur Ausführung von Diffusionsmessungen nach BRILLOUIN beschrieben. Ergebnisse, nach denen L^2

proportional $D \cdot t$ ist, werden nur in Kurvenform mitgeteilt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 597—613. August. MEYER.

H. Bolza, M. Born und Th. v. Kármán, *Molekularströmung und Temperatursprung. Ein Beitrag zur kinetischen Theorie verdünnter Gase.* Die gewöhnliche kinetische Theorie der Gase berücksichtigt nur die Vorgänge im Innern ausgedehnter Gasräume. Die Erscheinungen sind nach KNUDSEN vollkommen anders, sobald die Abmessungen der Gasräume kommensurabel oder gar klein gegen die mittlere freie Weglänge sind (Strömung eines verd. Gases durch Capillare). Um die exakten Methoden der kinetischen Gastheorie anwenden zu können, greifen die Vff. einen Spezialfall (Strömung eines Gases in einem porösen Medium) heraus, der sich leicht mathematisch formulieren läßt, und in dem das physikalisch Wichtige ohne besondere über die gewöhnlichen Stoßgesetze hinausgehende Annahmen wiedergegeben wird. Mit Hilfe der Analogie mit der Elektronenbewegung erhält man aus den LORENTZschen Formeln unmittelbar die Beziehungen zwischen Gasstrom u. Wärmestrom einerseits und Druck u. Temperaturgefälle andererseits. Durch Übertragung der so gewonnenen Resultate auf die Strömung in Capillaren und auf den Wärmeübergang zwischen Platten im hohen Vakuum erhält man die einfachen KNUDSENschen Formeln für die reine Molekularströmung u. molekulare Wärmeleitung. Die Gesetze der Molekularströmung und der molekularen Wärmeleitung einerseits und der gewöhnlichen Gasdynamik und Wärmeleitung andererseits erscheinen somit als zwei Grenzfälle einer allgemeinen Theorie. Dieser Theorie läßt sich auch der Temperatursprung einordnen, wenn man die feste Wand als poröses Material betrachtet, in dessen Hohlräume das Gas ein wenig eindringt (Adsorptionshypothese). Bei Luft und Kohlensäure werden nach dieser Theorie Werte für den Temperatursprung erhalten, die der Größenordnung nach mit den von LASAREW (Ann. der Physik [4] 37. 233) übereinstimmen. Bei Wasserstoff ist dagegen die Abweichung erheblich. Die berechneten Werte sind kleiner als die experimentellen. Ein Grund für die Abweichung liegt offenbar darin, daß der Temperatursprung in Wirklichkeit stetig verläuft, und daß die ideale Grenzfläche nicht genau mit der Endfläche der Wand zusammenfällt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 221—35. [22/2*].)

GROSCHUFF.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 42; C. 1913. I. 988.) XIX. *Über die kolloidchemischen Verhältnisse in den Kollodiumschichten.* Entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht, daß die Entw. von Halogensilber-Kollodiumplatten durch Trocknen behindert wird, konnte ERICH LEHMANN (Ztschr. f. Reproduktionstechnik 1912. 167) eine solche Behinderung nicht beobachten. Dies veranlaßt Vf., die vorhandene Literatur über die *Permeabilität, bzw. Impermeabilität von Kollodiumhäutchen* eingehend zu diskutieren und nachzuprüfen. Zur Prüfung der Permeabilität erwies sich wss. Lsg. von Farbstoffen, besonders eine 0,5%ig. Lsg. von Krystallviolett als brauchbar. Die Anfärbbarkeit von Kollodium aus Nitrocellulose verschiedener Herkunft ging schon nach kurzer Zeit des Eintrocknens verloren, wenn auch mit dem Verluste der Anfärbbarkeit noch nicht eine völlige Undurchlässigkeit verbunden ist. Bei mehreren Marken von Zelloidinpapier konnte eine eigentliche Impermeabilität infolge der Eintrocknung auch nach einem Jahre noch nicht festgestellt werden. Die Permeabilität wird hier durch die emulgierten Silberhaloide, bzw. das daraus entstandene Ag und andere Fremdkörper aufrecht erhalten. Durch Druck (Reiben mit dem Finger) werden die gedrückten Stellen augenblicklich sehr schwer durchlässig; doch genügt kurzes Baden, um die Permeabilität wieder herzustellen.

Aus jod- und bromsalzhaltigen Kollodiumschichten ohne „Unterguß“ kristallisieren die Salze beim Trocknen an der Außenseite aus und können teilweise durch

Abwischen entfernt werden. Bei Verwendung von Gelatine als „Unterguß“ bleibt die Platte beim Trocknen klar, indem die Salze in die Gelatineschicht wandern, während bei Verwendung von Kautschuklag. als Unterguß die Halogensalze ebenfalls auskrystallisieren. Ebenso kann auch das Halogensilber aus der Kolloidumschicht beim Trocknen herauswandern, wenn die Löslichkeit des Halogensilbers durch Ggw. von anderen Salzen gesteigert ist. Hierauf ist auch die große Neigung der eingetrockneten AgBr-Kolloidium-Emulsionsplatten zur Schleierbildung bei chemischer Entw. zurückzuführen, indem in der getrockneten Schicht das Kolloidium nicht mehr die Rolle eines Schutzkolloids spielen kann. Bei der Reifung und Wanderung des AgBr entstehen dann weiter Spannungen, die zu Hohlräumen führen, wodurch der Eintritt der Undurchlässigkeit des Kolloidiums verhindert wird. Die sogenannten „mechanischen Verzögerer“ der Entw. wirken nicht dadurch, daß der Entwickler nicht sofort eindringen kann, sondern durch Verzögerung der Krystallisation des Silbers.

Im Gegensatz zu Gelatinetrockenplatten haben Kolloidiumplatten kein Aufnahmevermögen für Salze. Dagegen haben die Kolloidiumplatten eine deutliche Aufnahmefähigkeit für kolloide Stoffe (kolloides Silber, kolloides Eisenoxyd, Farbstoffkolloide, Gelatine, Albumin, Gummi, Dextrin und andere sogenannte „Präservative“). Bei den nassen Platten befindet sich das Bild mehr oder weniger reliefartig an der Oberfläche. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 309—17. Juni; Kolloid-Zeitschrift 13. 35—41. Juli. [21/3.] Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-Ä.-Ges.) GROSCHUFF.

Thomas Martin Lowry, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.* Teil III. *Das Messen der magnetischen Rotationsdispersion.* (Teil II: S. 1111.) Beschreibung eines *Elektromagnets* mit homogenem Kraftfelde zum Messen der *magnetischen Rotationsdispersion* bei konstanter Temp. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1322—31. Juli.) FRANZ.

R. W. Wood, *Über die Verwendung des Interferometers für das Studium von Bandenspektren.* (Physikal. Ztschr. 14. 681—83. 1/8. [9/6.] — C. 1913. II. 928.) BYK.

Georges Claude, *Über die leichte Erzielung von Temperaturen bis zu -211° durch Verwendung von flüssigem Stickstoff.* Das vom Vf. kürzlich (S. 1112) bekannt gegebene Prinzip zur leichten Erzielung tiefer Temp. durch Hindurchleiten von H durch fl. N ist bereits von J. DEWAR in der Sitzung der Royal Soc. London vom 25. März 1904, freilich nicht für einen technischen Zweck, erwähnt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 397. [25/8.*]) DÜSTERBEHN.

James Dewar, *Atomwärmen zwischen den Siedepunkten des flüssigen Stickstoffs und Wasserstoffs. I. — Die mittlere Atomwärme der Elemente bei 50° absol. eine periodische Funktion der Atomgewichte.* Es wurde die spezifische Wärme einer Reihe von Stoffen nach einer früher (Proc. Royal Soc. London 76. A. 325; C. 1905. II. 529) beschriebenen und jetzt verbesserten Methode bestimmt, indem bestimmte Gewichtsmengen der Substanzen in fl. Stickstoff vorgekühlt u. dann in fl. Wasserstoff geworfen wurden. Aus dem sich hierbei entwickelnden Volumen des gasförmigen Wasserstoffes und aus der Verdampfungswärme desselben, die jetzt zu 115 cal. angenommen wird, läßt sich dann die spezifische Wärme des untersuchten Stoffes zwischen dem Kp. des fl. Stickstoffs und Wasserstoffs berechnen. Die Zahlen in folgender Tabelle geben die spezifischen und Atomwärmen von 53 Elementen bei ungefähr 50° absol. an.

Element	Spez. Wärme	Atomwärme	Element	Spez. Wärme	Atomwärme
Lithium	0,1924	1,35	Strontium, unrein	0,0550	4,82
Beryllium	0,0137	0,125	Zirkon	0,0262	2,38
Bor	0,0212	0,24	Molybdän	0,0141	1,36
Acheson-Graphit	0,0137	0,16	Ruthenium	0,0109	1,11
Diamant	0,0028	0,03	Rhodium	0,0134	1,38
Natrium	0,1519	3,50	Palladium	0,0190	2,03
Magnesium	0,0713	1,74	Silber	0,0242	2,62
Aluminium	0,0413	1,12	Cadmium	0,0308	3,46
Silicium, geschm.	0,0303	0,86	Zinn	0,0286	3,41
Silicium, kryst.	0,0303	0,77	Antimon	0,0240	2,89
Phosphor, gelb.	0,0774	2,40	Jod	0,0361	4,59
Phosphor, rot	0,0431	1,34	Tellur	0,0288	3,68
Schwefel	0,0546	1,75	Cäsium	0,0513	6,82
Chlor	0,0967	3,43	Barium, unrein	0,0350	4,80
Kalium	0,1280	5,01	Lanhan	0,0322	4,60
Calcium	0,0714	2,86	Cerium	0,0330	4,64
Titan	0,0205	0,99	„Didym“	0,0326	4,63
Chrom	0,0142	0,70	Wolfram	0,0095	1,75
Mangan	0,0229	1,26	Osmium	0,0078	1,49
Eisen	0,0175	0,98	Iridium	0,0099	1,92
Nickel	0,0208	1,22	Platin	0,0135	2,63
Kobalt	0,0207	1,22	Gold	0,0160	3,16
Kupfer	0,0245	1,56	Quecksilber	0,0232	4,65
Zink	0,0384	2,52	Thallium	0,0235	4,80
Arsen	0,0258	1,94	Blei	0,0240	4,96
Selen	0,0361	2,86	Wismut	0,0218	4,54
Brom	0,0453	3,62	Thorium	0,0197	4,58
Rubidium	0,0711	6,05	Uran	0,0138	3,30

Trägt man diese Atomwärmen in ihrer Abhängigkeit von den Atomgewichten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve, die der bekannten Atomvolumenkurve angenähert entspricht. (Proc. Royal Soc. London 89. A. 158—69. 27/8. [29/5.—19/6.*] DAVY-FARADAY-Laboratorium.) MEYER.

Eugène Cornec, *Beitrag zur physikalisch-chemischen Untersuchung der Neutralisation*. Ebenso wie man schon wiederholt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Säurelsg. bei allmählicher Neutralisation verfolgt und aus Unstetigkeiten dieser Leitfähigkeits-Neutralisationskurven Schlüsse auf die Zus. der in der Lsg. befindlichen Salze gezogen hat, läßt sich auch die *Änderung des E. der Säurelsgg. bei allmählicher Neutralisation* heranziehen, um über den Zustand der Stoffe in den Lsgg. auszusagen. Es wurden (100 — a) cem einer Säurelsg. und a cem einer Base, beide von gleicher Normalität, zusammengegeben, worauf ihr E. nach der RAOULTSchen Methode bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Lsgg. der Salz-, Überchlor-, Chlor-, Essigsäure und des Phenols bei der Neutralisation mit Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak einen Minimumknick der EE. bei $a = 50$ aufwiesen, daß diese SS. also einbasisch sind. Schwefel-, Oxal- und Kohlensäure und Resorcin zeigen den Knick bei $a = 67$, so daß diese SS. zweibasisch sind, weil sich $67 : 100 - 67 = 2 : 1$ verhält. Bei Arsen- und Citronensäure ist $a = 75$, die Basizität also $75 : (100 - 75) = 3$. Bei der Phosphorsäure, phosphorigen und unterphosphorigen Säure liegt das Minimum bei $a = 50$, bezw. 67 und 75. Dementsprechend ist H_3PO_4 dreibasisch, H_3PO_3 zwei- und H_3PO_2 einbasisch.

Das *kryoskopische Neutralisationsverfahren* ist sehr scharf u. erlaubt nicht nur die Auffindung von Aciditäten, die durch Methylorange nicht mehr angezeigt werden, sondern auch von solchen, auf die selbst Phenolphthalein nicht mehr anspricht. Sehr schwache Aciditäten aber, wie sie z. B. dem zweiten Wasserstoffatom des *Schwefelwasserstoffs* oder der dritten Phenolgruppe des *Pyrogallols* zukommen, entgehen auch dieser Methode.

Die Stärke der benutzten Base ist insofern von Einfluß, als z. B. das dritte Wasserstoffatom der Phosphor- und Arsensäure zwar bei der Neutralisation durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak ein kryoskopisches Neutralisationsminimum gibt.

Vergleicht man diese kryoskopische mit der entsprechenden Leitfähigkeitsmethode, so ergibt sich, daß sie nicht immer zu gleichen Ergebnissen führen, sich aber vervollständigen. Zur Best. der Basicität von SS. ist aber die kryoskopische Neutralisationsmethode vorzuziehen.

Eine Unters. der *Änderung des Brechungsindex* der Säurelsgg. bei allmählicher Neutralisation bestätigte im allgemeinen die bei der kryoskopischen Neutralisation erhaltenen Ergebnisse. Die Brechungsindex-Neutralisationskurve zeigt Knicke, wenn die sauren Wasserstoffatome neutralisiert sind.

Die kryoskopische Neutralisationsmethode läßt sich zur Best. der Basicität u. der Mol.-Größe von SS. anwenden. Der *Jodsäure* entspricht die Formel HJO_3 und nicht die schon wiederholt vorgeschlagene doppelte Formel. Die *Dithionsäure* ist trotz der Nichtexistenz saurer Salze zweibasisch und besitzt die Formel $H_2S_2O_6$. Der *Unterphosphorsäure* kommt die Formel $H_4P_2O_6$ und nicht die halbe Formel H_2PO_3 zu. Auch die *Pyrophosphorsäure*, $H_4P_2O_7$, ist vierbasisch. Durch Auflösung von gewöhnlichem oder kristallinischem Phosphorpenoxyd, von glasiger Metaphosphorsäure und durch Zers. von metaphosphorsaurem Blei erhält man Lsgg. die neben viel *Metaphosphorsäure* stets etwas Pyrophosphorsäure enthalten. Die *Metaphosphorsäure* ist in diesen Lsgg. mindestens dreifach polymerisiert. Die *selenige Säure* ist zweibasisch. Durch halbe Neutralisation entstehen Salze von der Formel $SeO_3H \cdot M$ u. nicht etwa Pyroselenite $M_2Se_2O_6$. *Borsäure* u. *arsenige Säure* treten in den Lsgg. einbasisch auf, ohne daß man allerdings zwischen den Formeln HBO_2 und H_2BO_3 , bzw. $HAsO_2$ und H_2AsO_3 entscheiden kann. Das Auftreten von Salzen kondensierter Borsäuren gibt sich bei fortschreitender Neutralisation der Borsäure kryoskopisch gut zu erkennen. Bei der *Chromsäure* u. *Überjodsäure* trifft man einen neuen Typus von kryoskopischen Neutralisationskurven an, indem sich neben der B. von Salzen verschiedener SS. noch eine Rk. zwischen dem Neutralsalze und der überschüssigen Base abspielt. Eine Lsg. von Chromsäure enthält die Säure $H_2Cr_2O_7$, deren neutrales Salz $Na_2Cr_2O_7$ mit überschüssiger Natronlauge unter B. des Salzes Na_2CrO_4 reagiert. Der *Überjodsäure* kommt die Formel HJO_4 zu, die bei der Neutralisation die Salze KJO_4 und $K_4J_2O_6$ bildet. Dieses letzte Salz kann noch mehr Alkali aufnehmen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 491—540. August; 30. 63—163. September.) MEYER.

Anorganische Chemie.

G. Tammann, *Über das Zustandsdiagramm des Wassers*. (Vgl. Ann. d. Physik [4] 2. 1 [1900]; Krystallisieren u. Schmelzen [1903]. S. 326; Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 285; C. 1909. II. 1406; Ztschr. f. physik. Ch. 69. 569; 72. 609; C. 1910. I. 1205; II. 6.) Die Existenz der von BRIDGMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 377; C. 1913. I. 215) gefundenen Umwandlungskurve von Eis II in Eis III wird vom Vf. bestätigt. Daß Vf. sie nicht früher fand, lag daran, daß er bei konstanter Temp. den Druck

erhöht hatte (dabei tritt auch nach BRIDGMANN eine Umwandlung bei der Überschreitung der Umwandlungskurve nicht ein), während die Umwandlung nur durch Temperaturerhöhung bei fast konstantem Volumen erfolgt. Vf. diskutiert eingehend die Verss. von BRIDGMANN, die sich auch noch anders deuten lassen, als es von diesem geschehen ist, sowie seine eigenen früheren Verss., und teilt weitere Verss. bei Drucken zwischen 2000 u. 2500 kg mit. Die bei der Umwandlung von *Eis II* entstehende Eisart bezeichnet Vf. (in Übereinstimmung mit BRIDGMANN) als *Eis III*, während er die von ihm früher *Eis III* genannte Eisart jetzt als *Eis III'* bezeichnet. Die Gleichgewichtskurve von BRIDGMANN für *Eis I*-*Eis III* ist mit der Kurve des Vfs. für *Eis I'*-*Eis III'* identisch. Die Gesamtheit aller Verss. führen zu der Annahme, daß bei Drucken zwischen 2000 u. 2500 kg fünf Formen: *Eis I*, *Eis II*, *Eis III*, sowie *Eis I'* u. *Eis III'* auftreten. Die ersten drei sind, soweit bisher die Erfahrung reicht, als absolut stabil, die beiden letzten als instabil, aber als recht beständig, so lange sie nicht mit den entsprechenden stabileren Formen *I* und *III* in Berührung kommen, zu betrachten.

Für 6 Phasen (*W.* und 5 Eisformen) wären 15 Gleichgewichtskurven möglich. Durch die Lage der Zustandsfelder (das Feld von *Eis II* ist vom Wasserfeld durch das Feld von *Eis III* getrennt) und die Instabilität von *I'* in bezug auf *I* und von *III'* in bezug auf *III* wird aber die Zahl der Gleichgewichtskurven beschränkt, so daß von den 15 Kurven 12 übrig bleiben, deren Realisierung möglich scheint. Von diesen hat Vf. 6 Kurven (*W.*-*Eis I*, *W.*-*Eis III'*, *Eis I*-*Eis III'*, *Eis II*-*Eis III'*, *Eis I*-*Eis II* und *Eis I'*-*Eis III'*) festgelegt; von 3 weiteren Kurven (*Eis I*-*Eis III* oder *Eis I'*-*Eis III*, ferner *W.*-*Eis I'* und *W.*-*Eis III*) wurden je 2 Punkte bestimmt, während von den Kurven *Eis I'*-*Eis II* und *Eis II*-*Eis III* noch keine Punkte bestimmt wurden. Das Diagramm zeigt, daß die von der Thermodynamik zugelassene Verwandtschaft der Flächen des thermodynamischen Potentials (ζ -Flächen), die darin besteht, daß sich ein Teil dieser Flächen untereinander nicht schneiden, für gewisse Formengruppen besteht. Hierauf weist vor allem der fast parallele Verlauf der beiden Gleichgewichtskurven *Eis I*-*Eis III'* und *Eis I'*-*Eis III'*, dann der Umstand, daß sich die Schmelzkurven *W.*-*Eis I* und *W.*-*Eis I'* nicht schneiden, ferner die Nichtexistenz des Tripelpunktes *W.*-*Eis III*-*Eis III'*. Würde für die Formen *Eis I* u. *Eis I'*, sowie *Eis III* u. *Eis III'* die Verwandtschaft der ζ -Flächen nicht zutreffen, so wäre eine größere Anzahl von Gleichgewichtskurven u. Tripelpunkten als bei dieser Verwandtschaft gefunden worden.

Die Zahl der möglichen Tripelpunkte ist bei 6 Phasen ohne Berücksichtigung der Verwandtschaft gleich 20. Davon sind 4, in denen *W.* neben *Eis II* vorkommen würde, wegen der Lage der Gleichgewichtsflächen, weitere 8, weil in ihnen 2 Formen verschiedener Stabilität derselben Gruppe auftreten würden, auszuschließen. Es bleiben somit 4 Tripelpunkte, in denen *W.* als Phase auftritt, u. 4 andere, in denen nur Kristallphasen auftreten. Tripelpunkte *W.*-*Eis I*-*Eis III* bei $-20,8^\circ$ und 2040 kg; *W.*-*Eis I'*-*Eis III* bei $-21,2^\circ$ und 2025 kg (nach dem Diagramm); *W.*-*Eis I*-*Eis III'* bei -22° und 2150 kg; *W.*-*Eis I'*-*Eis III'* bei -22° (die Temp. muß einige Zehntelgrade niedriger als bei dem vorigen Tripelpunkt sein) und 2140 kg; *Eis I*-*Eis II*-*Eis III'* bei -30° und 2195 kg. Außerdem müssen noch existieren die Tripelpunkte *Eis I'*-*Eis II*-*Eis III'*, *Eis I*-*Eis II*-*Eis III*, *Eis I'*-*Eis II*-*Eis III*.

Außerdem wurden noch verschiedene sich selten bildende Eisformen beobachtet. So entstand in zwei Fällen bei -25° aus *Eis I* bei Volumverkleinerung an Stelle des in der Regel sich bildenden *Eis III'* eine andere Eisart, welche ihrem Verhalten nach wahrscheinlich nicht zur Gruppe *III* gehört; vielleicht lag *Eis V* vor. In der Gruppe *I* wurden außer *Eis I* und *Eis I'* (schmilzt ca. $0,15^\circ$ tiefer als *Eis I*) noch zwei instabilere Formen dieser Gruppe gefunden: *Eis I''* (schmilzt zwischen 1400

und 1100 kg ca. $4,2^\circ$ tiefer als Eis I) und *Eis I'''* (schmilzt ca. $5,2^\circ$ tiefer als Eis I). Auch die früher als Eis IV bezeichnete Form, sowie das tetragonale Eis von NORDENSKIÖLD (Ann. der Physik [2] 114. 615) u. das reguläre Eis von BARENDRECHT (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 240; C. 96. II. 534) gehören zur Gruppe I, so daß in dieser Gruppe möglicherweise 7 Formen existieren, die instabiler als das gewöhnliche Eis sind. Schließlich erörtert Vf. die Möglichkeiten der Existenz einer Eisart, die stabiler als das gewöhnliche Eis ist. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 99—136. [21/12.* 1912]; Ztschr. f. physik. Ch. 84. 257—92. 12/8. [6/6.]) GROSCHUFF.

G. Tammann, *Die Beziehungen der Volumfläche zum Polymorphismus des Wassers*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Zusammenhang zwischen den Abnormitäten der Volumfläche des W. u. seinem Polymorphismus auf Grund thermodynamisch-atomistischer Überlegungen. Auf der Volumfläche des W. sind die Spuren von sechs Molekülarten zu finden, während fünf Gruppen von Eisarten bekannt sind; die sechste Molekülart des W. kann sich erst bei sehr hohen Drucken u. relativ hohen Temp. krystallbildend betätigen. Dem entsprechen auch die Beziehungen der Volumina u. Entropien der Molekülarten des W., und die Lage der *pt*-Linien der Abnormitäten zu den der Schmelzkurven der Eisgruppen macht diese Beziehungen besonders wahrscheinlich. Aus der Erfahrung, daß aus einer n. Fl. sich nur die Formen einer Gruppe bilden, ergibt sich weiter, daß mit der Krystallisation in der Regel eine Änderung des Mol.-Gew. nicht verbunden ist, daß nur Molekülarten, die in den Schmelzen vorhanden sind, Krystalle bilden.

Daß die zu einer Krystallgruppe gehörenden Formen in bezug aufeinander total instabil sind, wird thermodynamisch dadurch beschrieben, daß ihre Flächen des thermodynamischen Potentials sich untereinander nicht schneiden. Das deutet in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen auf eine besondere Verwandtschaft der Volumflächen hin, derart, daß, wenn eine Gleichung: $v = f(K + p, T)$ die Volumfläche der stabilen Form einer Gruppe darstellt, die der instabileren durch dieselbe Funktion dargestellt wird, in der die Kohäsion K nur durch einen kleineren K -Wert zu ersetzen ist. Atomistisch ist die Existenz verschiedener Formen derselben Gruppe auf Anordnung derselben Molekülart in verschiedene Raumgitter zurückzuführen, deren Stabilität mit zunehmender Kohäsion oder Molekularattraktion zunimmt. Die Tatsache, daß nur Formen verschiedener Gruppen miteinander ins Gleichgewicht kommen können, würde auf die allgemeine atomische Begründung des dynamischen Gleichgewichts, daß sich in derselben Zeit gleiche Molekülmengen an der Grenzfläche beider Formen umsetzen, zurückzuführen sein. In der Theorie besteht noch insofern eine Lücke, als man das Mol.-Gew. der einzelnen Molekülarten assoziierter Fll. u. deshalb auch das der verschiedenen ihnen entsprechenden Krystallgruppen nicht angeben kann, weil man vorläufig weder über allgemeine stöchiometrische Gesetze (wie bei Gasen), noch über speziellere stöchiometrische Beziehungen verfügt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 157—76. [8/2.*]; Ztschr. f. physik. Ch. 84. 293—312. 12/8. [1/6.]) GROSCHUFF.

E. Beckmann, *Studien über Schwefel, Selen und Tellur*. 1. Modifikationen des Schwefels. Es wurde die *Molekulargröße von in Schwefelkohlenstoff unl. amorphem Schwefel*, und zwar durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Schwefel selbst untersucht. Die *molekulare Erniedrigung des Schwefels* wurde in Gemeinschaft mit C. PLATZMANN durch Anwendung von Diphenyl, Anilin, Chinolin usw. zu 213 bestimmt; sie entspricht einer Schmelzwärme von 14,1. Das damit bestimmte Mol.-Gew. des amorphen Schwefels ergibt sich gleich $S_{6,1}$, der Wert dürfte also über S_6 kaum hinausgehen. Der Schwefel erweist sich als ein nur wenig Dissoziationskraft besitzender Körper, welcher von gel. Substanzen,

die zur Assoziation neigen, z. B. von hydroxyl- und carboxylhaltigen Körpern, zu hohe Werte liefert. — Von den Änderungen beim *Erhitzen des Schwefels* macht sich der Vf. unter Berücksichtigung seiner bisher betätigten Vorstellung über die verschiedenen Färbungen der Jodlsgg. das folgende Bild: Beim Schmelzen des hellgelben S hat man zunächst größere Moleküle, welche am wahrscheinlichsten wie diejenigen der hellgelben CS_2 - etc. Lsgg. der Formel S_8 entsprechen. Schon beim F. aber beginnt eine schwache Dissoziation und zugleich eine Vertiefung der Farbe nach Braun. Dabei treten Moleküle S_6 auf, welche aber größtenteils sich mit unveränderten Molekülen S_8 zusammenlagern und beim Erhitzen auf 160° zur Entstehung des zähl. Schwefels führen. Dieser ist noch relativ hellbraun gefärbt, und der Vf. läßt dahingestellt, wie weit an der Farbe bereits etwas freier amorpher S oder die Eigenfarbe der Additionsverb. ($S_8 + S_8$) beteiligt ist. Geht die Erhitzung über 160° hinaus, so findet sehr rasch Vertiefung der Färbung statt, welche sich bis Tiefschwarzbraun steigert. Die Färbung stimmt durchaus mit der Färbung des Dampfes überein und der Vf. führt dieselbe auf eine fortschreitende B. von freiem, amorphem Schwefel aus der oben erwähnten Additionsverb. u. auf neuentstandene Mengen amorphen Schwefels zurück. Beim Kp. wird von der Additionsverb. nicht allzuviel mehr übrig sein, was, zusammen mit der Wärmewrgk., zur Verflüssigung der Schmelze beiträgt. Als Dampf entwickelt sich ein Gemenge von S_8 und S_6 , was der gefundenen Dichte von über S_7 entspricht. Beim Abschrecken sowohl der Fl. als des Dampfes werden beträchtliche Mengen S_8 in Form amorphen Schwefels erhalten. Erhitzt man aber die Dämpfe über 860° hinaus, so verschwindet die braune Färbung fast vollständig, und die Dampfdichte beweist, daß jetzt das Molekül aus S_2 besteht.

2. Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur zu Halogenen. Dieses Verhalten wird besprochen. Neuere Verss. mit R. HANSLIAN und J. VON BOSSE haben ergeben, daß ebullioskopisch in Jod bei 183° Se_1 bis Se_2 , dagegen in organischen Lösungsmitteln, wie Diphenyl und Anthrachinon, bis 255, bezw. 277° das Molekül Se_8 erhalten wird. *Legierungen von Selen und Jod* geben an Lösungsmittel wie CS_2 oder PAe. das Jod nur sehr unvollständig ab, ohne daß eine bestimmte Grenze und Konstanz vorhanden wäre. Extrahieren bei etwas höherer Temp. färbt die Lösungsmittel aufs neue; durch Erwärmen kann ohne Lösungsmittel bei etwa 110° nach wiederholtem Pulvern alles Jod ausgetrieben werden. Beim Titrieren unter Anwendung von $Chl.$ und $Na_2S_2O_3$ zeigt sich ein analoges Verhalten; bereits entfärbte Lsgg. nehmen nach kurzer Zeit immer wieder die Jodfärbung an. Eine mit E. GRÜNTAL u. O. FAUST ausgeführte Revision der thermischen Analyse von PELLINI u. PEDRINA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 78; C. 1908. II. 1010) zeigte, daß eine exakte Ausführung durch die Neigung selenreicher Legierungen, überkaltete, zum Krystallisieren wenig geneigte, zähe Mischungen zu bilden, sehr erschwert wird. Die Erscheinungen deuten aber auf die Entstehung eines Kryohydrats. Bei 58° schm. eine 50 atom-%ige Legierung vollständig. Merkwürdigerweise hat dieses Kryohydrat genau die Zus. eines Selenmonojodids, Se_2J_2 . Neuere Verss. mit O. FAUST über die Volumänderung, das spezifische Volumen und das elektrische Leitvermögen sprechen dafür, daß es sich nicht um eine Verb. von Jod mit Selen handelt. *Schmelzendes Jod* hat ein Leitvermögen von $0,7 \cdot 10^{-3}$ bei 112° ; beim Erstarren sinkt es rasch u. ist bei Zimmertemp. unmeßbar. — *Geschmolzenes Selen* leitet den Strom nicht; auch die nach dem Abkühlen erhaltene amorphe M. ist nichtleitend; erhitzt man dieselbe aber einige Minuten auf $170-180^\circ$, so wird sie leitend; nach 16 Stdn. betrug das Leitvermögen etwa die Hälfte von $\frac{1}{100}$ -n. KCl bei 20° . Offenbar tritt beim Erwärmen Krystallisation ein. — Gemeinsam mit C. PLATZMANN wurden noch *kryoskopische Verss. in Schwefel* ausgeführt. *Gefülltes Selen* löst sich nur langsam und gibt an Stelle von

Erniedrigungen Gefrierpunkterhöhungen, was auf Ausscheidung von Mischkrystallen zurückzuführen ist. *Jod* löst sich leicht und gibt normales Mol.-Gew. Dessen Werte blieben auch unverändert in selenhaltigem Schwefel. Bei Ggw. von Schwefel bleiben offenbar sowohl Selen als auch Jod gegenseitig unverbunden. Die beiden können also nur ganz schwache Affinitäten zueinander haben. — Nach alledem, dem Nichtbestehen einer Se-J-Verb. etc., muß ein unbekannter Einfluß des Jods bestehen, welcher zur oben erwähnten Spaltung des Selenmoleküls führt. Eine derartige dissoziierende Eigenschaft des Lösungsmittels ist z. B. auch bei Aluminiumchlorid und bei Kupferchlorür ermittelt worden.

Tellur unterscheidet sich auffallend von Schwefel und Selen darin, daß es in geschmolzenem *Jod* unter Rk. mit starker Wärmeentw. in Lsg. geht. Die entstehenden Verb. enthalten im Mol. 1—2 Atome Te. Auch die Volumänderung beim Schmelzen, das spezifische Volumen im festen Zustand und das elektrische Leitvermögen sprechen für die B. einer Verb. TeJ_2 leitet im Gegensatz zu Te wie ein Metalloid. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 886—94. 27/8. [31/7.*] Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie Berlin-Dahlem.)

BLOCH.

Wilhelm Traube, *Über die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf Salze. I.* H. ROSE (POGG. Ann. 28. 120) beobachtete, daß gepulvertes KCl die Dämpfe von SO_2 ohne jede Gasentw. absorbiert unter B. einer mit W. stürmisch HCl entwickelnden Substanz; nach SCHULTZ-SELLACK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 109) kommt der entstehenden Verb. die Zus. $KCl(SO_3)_2$ zu, der aus NaCl gebildeten Verb. die Zus. $NaCl(SO_3)_2$. Der Vf. hat die Einw. von Schwefelsäureanhydrid (in Form von ca. 70% Anhydrid haltiger S.) auf Salze quantitativ verfolgt unter Anwendung eines im Original abgebildeten und beschriebenen Apparates.

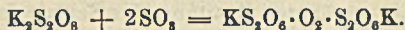
1. Schwefeltrioxyd und Chloride. Aus wss. Lsg. durch A. als sehr zartes Pulver gefälltes und dann getrocknetes *Natriumchlorid* nimmt bei Behandlung mit SO_2 -Dämpfen an Volumen zu u. bildet eine harte M. von krystallinischer Struktur, welche an der Luft unter Abgabe von HCl schwach raucht u. mit W. aufs heftigste reagiert. Das Reaktionsprod. ist als das *Natriumsalz der Chlorpyrosulfosäure*, $NaO \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot Cl$, anzusehen. Als Zwischenprod. entsteht wohl ohne Zweifel chlorsulfosaures Natrium, $Cl \cdot SO_3Na$, welches dann noch 1 Mol. SO_2 bindet. Die B. eines Prod. von der Zus. $NaCl(SO_3)_2$ nach SCHULTZ-SELLACK konnte nie beobachtet werden. Das Natriumchlorpyrosulfonat wird von A. langsamer zers. als von W. Mit in Chlf. gelöstem Diamylamin reagiert es unter B. von *Diamylaminsulfaminsäure*, $C_{10}H_{23}O_3NS$. — *Ammoniumchlorid* verflüssigt sich mit SO_2 -Dämpfen; beim Verweilen im hohen Vakuum geht aus dem fl. Additionsprod. wieder SO_2 fort, und man erhält einen krystallisierten Rückstand, der wie das Prod. aus NaCl, schwache Dämpfe von HCl ausstößt u. von W. unter Zischen zers. wird. Es war zweifelhaft, ob die Einw. von SO_2 unter B. des NH_4 -Salzes der Chlorsulfosäure, bezw. Chlorpyrosulfosäure, $NH_4O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot Cl$, oder aber unter B. des Chlorhydrats der Aminosulfosäure, bezw. Aminopyrosulfosäure, $HCl, NH_4S(O_2)OSO_2H$, vor sich gegangen war. Da bei der Zers. des Prod. durch Alkalien in der alkal. Lsg. sich eine Sulfaminsäure nicht nachweisen ließ, so liegt also das *Ammoniumsalz der chlorsubstituierten Pyroschwefelsäure* vor (vgl. auch das nachfolgende Ref.).

2. Schwefeltrioxyd und Fluoride. Das aus *Natriumfluorid* und SO_2 entstehende Additionsprod. weicht in seinen Eigenschaften von den aus Chloriden erhaltenen ab; es löst sich ohne Erwärmung in W., die wss. Lsg. reagiert fast neutral u. zeigt weder Rk. auf Flußsäure, noch auf Schwefelsäure (vgl. nachfolgendes Referat).

3. Schwefeltrioxyd und Nitrite. *Natriumnitrit* schwillt im SO_2 -Dampf auf und bildet eine harte, krystallinische M., welche von W. unter stürmischer Entw.

von Stickoxyden sogleich völlig zers. wird. Es dürfte das *Na-Salz der Nitrosotrisulfosäure*, $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Na}$, vorliegen.

4. Schwefeltrioxyd und Persulfate. Auch Persulfate absorbieren SO_2 , verlieren dabei aber — vielleicht infolge der bei der Rk. entwickelten Wärme — einen nicht unerheblichen Teil ihres aktiven Sauerstoffs. Vermutlich bilden sich bei der Rk. *Perpyrosulfate*, etwa nach der Gleichung:



Das aus Kaliumpersulfat, ebenso wie das aus Ammoniumpersulfat entstehende Salz bildet an der Luft Nebel, die aber nicht etwa von entweichendem SO_2 herühren, und zerfließt allmählich. Bringt man das Salz in W., so löst es sich unter heftigem Zischen, indem ozonhaltiger Sauerstoff entweicht. Dabei wird fast sämtlicher aktiver Sauerstoff des Salzes gasförmig entwickelt, und die Lsg. enthält nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd und Perschwefelsäure. Läßt man das Salz aber in einer feuchten Atmosphäre allmählich zerfließen, so wird fast gar kein Sauerstoff gasförmig abgegeben; es entsteht vielmehr eine Lsg., welche reichliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd und Überschwefelsäure enthält, u. zwar in wechselnden Mengenverhältnissen.

Zur Herst. eines von organischen Stoffen freien *Dichtungsmittels* für hohes Vakuum wird empfohlen, 3 Tle. Aluminiumsulfat in 4 Tle. konz. H_2SO_4 einzutragen, die Mischung bis zur Lsg. auf dem Wasserbad zu erwärmen u. nach eventuellem Filtrieren so lange bei 100° zu halten, bis sie zu gelatinieren beginnt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2513—24. 27/9. [24/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin) BLOCH.

Wilhelm Traube, *Über Fluorsulfonsäure und ihre Salze*. Natriumfluorid verbindet sich mit Schwefeltrioxyd zu einem Salze, welches in wss. Lsg. die Schwefelsäure nicht ohne weiteres wieder abspaltet, sich in A. leicht l. und so von NaF getrennt werden kann. — Ammoniumfluorid reagiert noch energischer mit SO_2 ; ein Teil des letzteren wird aus dem fl. Reaktionsprod. im Hochvakuum über 95% ig. H_2SO_4 wieder abgegeben, und das Prod. erstarrt dann krystallinisch. Trägt man dieses Endprod. in methylalkoh. NH_3 ein, so l. es sich, und beim Verdampfen des Lösungsmittels erhält man ein gut krystallisierendes Ammoniumsalz. Die Analysen ergeben, daß in diesen Salzen das Natrium- und Ammoniumsalz der in freiem Zustand bereits bekannten (vgl. THORPE, KIRMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 63; C. 93. I. 9. 337) Fluorsulfosäure, $\text{FSO}_3\text{Na}(\text{NH}_4)$, vorliegen. Die Salze der Fluorsulfosäure, sowie die freie S. selbst, sind Verb., welche in wss. Lsg. durchaus nicht leicht zerfallen, sondern z. T. sogar sehr große Beständigkeit zeigen. — Wie NaF und NH_4F reagieren auch andere wasserfreie Salze der Flußsäure mit SO_2 unter B. von Fluorsulfonaten. Es genügt zur Herst. der freien Fluorsulfosäure, ein passendes Fluorid, z. B. NH_4F , in rauch. H_2SO_4 einfach zu lösen; erhitzt man ein solches Gemisch, so dest. freie Fluorsulfosäure ab; behandelt man es mit alkoh. NH_3 , so erhält man nach dem Verdampfen des A. Ammoniumfluorsulfonat in sehr guter Ausbeute. Aus diesem Vers. geht hervor, daß die Fluorsulfosäure unmittelbar beim Lösen des Fluorids in der rauch. Schwefelsäure entsteht. Fluorsulfonate bilden sich ferner beim trocknen Erhitzen von Fluoriden mit Pyrosulfaten. Die Neigung zu ihrer B. ist so groß, daß ihre Komponenten sogar in wss. Lsg. zusammentreten. So erhält man aus 1 Mol.-Gew. Kaliumpyrosulfat und 3—4 Mol.-Gew. Ammoniumfluorid, wenig W. und wss. NH_3 Ammoniumfluorsulfonat durch Behandeln der M. mit A. — Fluorsulfosaure Salze können auch aus der wss. Lsg. der freien Fluorsulfosäure erhalten werden, ein Beweis dafür, daß die S. selbst von W. nicht etwa gleich total zers. wird.

Es scheint, daß Fluoride mit Schwefelsäurehydrat sich kaum umsetzen; sie

reagieren glatt offenbar nur mit dem Anhydrid oder solchen Verbb., welche, wie die Pyrosulfate, das Anhydrid gewissermaßen latent enthalten.

Das Na- und NH_4 -Salz der Fluorsulfosäure reagieren neutral gegen Lackmus u. spalten in wss. Lsg. sobald keine Schwefelsäure ab. Das Na-Salz bildet Blättchen (aus A. + Ä.). Das NH_4 -Salz kann aus h. W. umkrystallisiert werden und bildet dann Nadeln, besser aus absol. A. und hat F. 245° ; von geringen Mengen NH_4F kann es durch Erhitzen im Hochvakuum auf 130° befreit werden, wobei letzteres heraussublimiert. Erwärmt man die Salze mit nicht zu verd. HCl , so werden sie ziemlich rasch in Schwefelsäure und Flußsäure gespalten. Durch Erwärmen mit Alkalien werden sie ebenfalls zerlegt, doch erfolgt auch diese Rk. keineswegs momentan. Erhitzt man sie mit konz., etwa 99%ig. H_2SO_4 in einem Platingefäß an einem absteigenden Platinkühler, so dest. Fluorsulfosäure über. Trockenes Natriumfluorsulfonat hinterläßt beim Glühen für sich reines Natriumsulfat; in einer CO_2 -Atmosphäre bildet sich ein Gas, welches wohl mit *Sulfurylfluorid*, SO_2F_2 , identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2525—30. 27/9. [24/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

H. C. Gore, *Notiz über die Flüchtigkeit der Schwefelsäure beim Vakuumtrocknen*. Pulverisiertes KOH wurde in einem mit konz. H_2SO_4 beschickten Exsiccator 237 Tage lang bei einem Vakuum von 1 mm bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt u. dann auf seinen Gehalt an H_2SO_4 analysiert. Es zeigte sich, daß beträchtliche Mengen H_2SO_4 überdestilliert u. von dem KOH aufgenommen waren. (Journ. of Biol. Chem. 15. 259—61. Aug. Washington, Columbia.)

HENLE.

George W. Morey und Paul Niggli, *Die hydrothermale Bildung der Silicate*. (Ein Rückblick.) Kritische Literaturzusammenstellung über das Thema. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1086—1130. September. [21/7.] Washington, D. C. Carnegie Inst. of Washington. Geophys. Lab.)

STEINHORST.

Franz Tursky, *Ein Beitrag zur Kenntnis des binären Systems: CaSiO_3 - CaF_2* . Vf. untersuchte CaSiO_3 -Mischungen mit 10, 40 u. 70% CaF_2 , thermisch, chemisch und optisch, um einen Einblick in die Rolle des CaF_2 im Schmelzfluß zu erhalten. Bei CaF_2 -armen Gemischen wird das F gänzlich verflüchtigt, bei CaF_2 -reicheren teilweise; das überschüssige Ca muß als feste Lsg. von CaSiO_3 aufgenommen oder in die Glasbasis übergegangen sein. Das CaF_2 selbst bildet mit CaSiO_3 keine feste Lsg., sondern krystallisiert als solches aus. Setzt man so viel CaF_2 zu, daß die Erstarrungstemp. unter den Umwandlungspunkt des CaSiO_3 gedrückt wird, krystallisiert das CaSiO_3 in der β -Form, sonst in der α -Form. Zum Schluß diskutiert Vf. die Anwendung der Versuchsergebnisse auf die Verhältnisse in der Natur. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 315—22. 29/7. [5/5.] Wien. Mineral. Inst. der Univ.)

GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Die Erhärtung des Gipses*. Die Ansicht von CAVAZZI (Gazz. chim. ital. 42. 885; C. 1913. I. 885), daß das Erhärten des Gipses kolloidchemischer Natur sei, hat etwas Bestechendes; doch läßt sich der experimentelle Nachweis nur schwer führen, da der kolloide Zustand nur kurze Zeit anhält. Nach den Verss. des Vf. erhärten auch andere Sulfate, welche mit Krystallwasser krystallisieren (Cadmiumsulfat, Cuprisulfat, Ferrosulfat, Magnesiumsulfat etc.), wenn sie gebrannt, gepulvert und dann mit W. angerührt werden. Sulfate, die nur wasserfrei existieren (BaSO_4), erhärten nicht. Eine strenge Scheidung zwischen krystalloidem und kolloidem W. wird nicht mehr aufrecht erhalten werden können; es scheinen Übergänge zu existieren. (Kolloid-Zeitschrift 13. 61—62. Juli. [19/3.] Stuttgart. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Weitere Untersuchungen über die Kolloidstoffe der Tone*. (Vgl. VAN BEMMELEN-Festschrift 26; C. 1911. I. 1086.) Vf. gibt bereits früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 46; 60. 366; 65. 108; 77. 116; 80. 174; C. 1907. II. 2078; 1909. I. 343; 1910. I. 326; 1912. II. 1522; 1913. I. 1658) mitgeteilte Unterss. kurz zusammenfassend wieder und protestiert zum Schluß gegen zwei Bemerkungen (vgl. LOTTERMOSER, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 76; C. 1913. I. 768) von EHRENBERG, daß SCHLÖSING die kolloiden Eigenschaften der Tone genau gekannt habe, u. von LOTTERMOSER, daß die Unterss. des Vf. über die Konstitution des Zementes und des Eisenbetons nicht viel Neues ergeben hätten. (Kolloid-Zeitschrift 13. 62—63. Juli. [19/3.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. E. Bairsto, *Über die Veränderung in der Leitfähigkeit von Aluminium-Anodenfilmen mit der Temperatur*. Das Gesetz der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit eines Al-Anodenfilms mit der Temp. Θ ist durch die Gleichung: $i = A \cdot e^{\alpha \Theta}$ gegeben, wobei die durch Auftragen erhaltenen Kurven für $\lg i$ nach Θ gerade sind für die ganze Temp.-Änderung, von gewöhnlicher Temp. bis zum Kp. des Elektrolyten. Der Wert des Exponenten α ist von der Formierungsspannung, der Formierungsdauer, der Konzentration des Elektrolyten und des im Elektrolyten anwesenden Kations unabhängig und hängt nur von dem Anion ab, vorausgesetzt, der Vers. wird bei der Formierungsspannung ausgeführt. Ammoniumhydrocarbonat ist eine Ausnahme vom allgemeinen Gesetz. Bei 55° ändert α sich plötzlich. Dieses Verhalten wird aber durch die Zers. des Films erklärt, sowie dadurch, daß die OH-Ionen zum größten Teile die Leitung besorgen. Für eine gegebene Formierungsspannung nimmt α mit der Versuchsspannung ab; wenn aber eine gewisse Stromdichte, die für alle Versuchsspannungen dieselbe ist, erreicht wird, nimmt die Leitfähigkeit viel schneller ab, als durch $A \cdot e^{\alpha \Theta}$ angegeben wird, so daß für eine Temp. von mehr als 60° die Stromspannungskurven ihr Maximum bei einer Spannung erreichen, welche tiefer als die Formierungsspannung liegt. Für Spannungen bis zu etwa der Hälfte der Formierungsspannung ist der Widerstand eines Al-Anodenfilms so gut wie konstant, fällt aber schnell, wenn die Spannung die Höhe der Formierungsspannung erreicht. α ist eine Funktion des Äquivalentgewichtes des Anions in der Lsg. und bietet ein Mittel, die Menge des letzteren zu bestimmen. Eine Abkühlungskurve liegt oberhalb der Erhitzungskurve; α wird aber schließlich so gut wie gleich für beide. (Elektrochem. Ztschr. 20. 96—99. Juli. 130—31. Aug. 155—62. Sept. Lab. f. angew. Elektrizität. Univ. Liverpool.) MEYER.

A. Komarowski, *Über Berylliumperoxyd*. Vf. beobachtete entgegen der Erwartung die Entstehung von basischem Berylliumperoxyd, $2\text{BeO} \cdot 3\text{BeO} \cdot 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Übergießen von basischem Berylliumcarbonat mit Perhydrol und Eindampfen in CO_2 -Atmosphäre auf einem nicht siedenden Wasserbade. Das Peroxyd hat alle Eigenschaften dieser Verbb. und ist auch im Exsiccator über H_2SO_4 ziemlich beständig, indem es nur langsam Sauerstoff verliert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 608—13. 20/5. [Februar.] Odessa. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

W. G. Mixter, *Die Bildungswärme der Oxyde und Sulfide von Eisen, Zink und Cadmium*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 97—112. 21/8. [3/6.] SHEFFIELD Chem. Lab. Yale Univ. New Haven. — C. 1913. II. 751.) BLOCH.

Alan W. C. Menzies, *Die kritische Temperatur des Quecksilbers*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von KÖNIGSBERGER (Chem.-Ztg. 36. 1321; C. 1913. I. 13) gibt Vf. seine bereits 1910 angestellten Verss. über die kritische Temp. des Queck-

silbers bekannt. Das Hg wird vom Vf. ebenfalls in Quarzglascapillaren (von The Silica Syndicate, London) von 0,2 mm innerem Durchmesser erhitzt. Die 7 cm langen Capillaren werden bis auf 0,03 mm Luftdruck leer gepumpt und dann zugeschmolzen. Die fl. Phase verschwindet nach dem Vf. bei ca. 1275°, während die kritische Temp. bis zu diesem Punkte nicht erreicht wird. Ein Zerplatzen der Quarzcapillaren ist in keinem Falle eingetreten. Bei 1275° muß der Dampfdruck des Hg nach der von SMITH und MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1434; Ann. der Physik [4] 33. 979; C. 1911. I. 617) aufgestellten Formel ca. 675 Atmosphären betragen. Nach DAVIES (Philos. Magazine [6] 23. 657; C. 1912. II. 12) und THORPE und RÜCKER (Journ. Chem. Soc. London 45. 135) liegt die kritische Temp. des Hg über 2600°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1065—67. September. [28/6.] Oberlin. Ohio. Oberlin College.) STEINHORST.

H. Ley und W. Fischer, *Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung. I. Mercurisalze.* (Vgl. LEY u. SCHAEFER, Ztschr. f. physik. Ch. 42. 690; C. 1903. I. 756; LEY und HEIMBUCHER, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 301; C. 1904. I. 1397; LEY u. v. ENGELHARDT, Ztschr. f. physik. Ch. 74. 1; C. 1910. II. 855.) Die Absorptionsmessungen wurden im Ultraviolett nach der Methode von HARTLEY-BALY mit Eisenbogenlicht u. Quarzspektrographen ausgeführt. Das *Mercuriion* zeigt wesentlich schwächere Absorption als das *Mercurioion*. In der Reihe der Halogenverbb. wird die Absorption von *Mercurichlorid* zum *Jodid* nach längeren Wellen verschoben; dem *Bromid* kommt eine Mittelstellung zwischen diesen, dem *Rhodanid* eine zwischen *Bromid* u. *Jodid* zu. Die B. der Mercurihalogenide aus den Ionen ist mit einem bathochromen Effekt verknüpft, der beim *Jodid* sehr beträchtlich ist. *Mercuricyanid* ist äußerst durchlässig u. absorbiert beträchtlich weniger als *Mercuriion*, was am besten durch die Annahme einer Metall-Kohlenstoffbindung in diesem Salze erklärt werden kann, der unter Umständen ein hypsochromer Effekt zukommt. Auch *Quecksilberpropionamid*, *Quecksilbersuccinimid*, *Quecksilbermethylchlorid*, *Quecksilberäthylchlorid* absorbieren ebenfalls schwächer als die gewöhnlichen Mercurisalze. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 329—40. 29/7. [18/3.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Mazzucchelli, C. Ranucci und A. Sabatini, *Über das Drehungsvermögen einiger organischer Komplexverbindungen der Molybdänsäure.* (Vgl. A. MAZZUCHELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 439; C. 1911. I. 380.) Die Drehungen wurden nicht bei einer genau während der ganzen Versuchsreihe konstant gehaltenen Temp. gemessen, sondern bei zwei Temp., von denen jede einzelne zwar während einer einzelnen Messung konstant war, aber während der Dauer der Versuchsreihe erheblich schwankte. Aus jedem Paar von Messungen an derselben Lsg. ließ sich mit Hilfe eines linear angenommenen Temperaturkoeffizienten die Drehung auf 15° reduzieren. Die tiefere der beiden Temp. wurde durch fließendes W. hergestellt und schwankte, je nach der Jahreszeit, zwischen 10 und 17°, die zweite Temp. wurde ungefähr auf 30° gehalten. Vf. halten das Verf., das gleichzeitig noch den Temperaturkoeffizienten liefert, für bequemer als eine genaue Temperatureinstellung.

Durch eine erste Versuchsreihe suchen Vf. den Grad der Reproduzierbarkeit der Drehungen in Mischungen von *Wein-* und *Molybdänsäure* zu ermitteln. Die bei Lsgg. gleicher Zus. auftretenden Differenzen übersteigen die Versuchsfehler u. werden auf falsche Gleichgewichte zurückgeführt. Die Kurve, die die Drehung als Funktion des Verhältnisses *Weinsäure* : *Molybdänsäure* darstellt, hat Maxima bei den Verhältnissen $C_4H_6O_8 : MoO_3$, $C_4H_6O_8 : 2 MoO_3$, $C_4H_6O_8 : 3 MoO_3$. Der Schluß auf die Existenz derartiger Verbb. wird dadurch bekräftigt, daß die

Drehungen von komplexen Molybdänweinsäuren bei verschiedener Herkunft der Molybdänsäure (weiß oder gelb) bei gleicher Zus. nicht merklich verschieden sind. Die mehrfach gefundenen, anscheinenden Unterschiede sind durch den Einfluß des Methylalkohols, der im allgemeinen in der weißen S. zugegen ist, bedingt. Die Übereinstimmung der Drehungen beider Molybdänweinsäuren besteht bei zwei Farben (gelb und grün), so daß also auch die Rotationsdispersion übereinstimmt. Ebenso wurde untersucht, ob Molybdänsäuren, die aus verschiedenen Alkalisalzen durch HCl in Freiheit gesetzt wurden, mit Weinsäure im Molekularverhältnis 1:1 verschiedene Drehungen ergaben. Dies ist zwar in konzentrierteren Lsgg. der Fall; aber da die Unterschiede mit wachsender Verdünnung verschwinden, glauben Vff., daß sie nur durch die Verschiedenheit der Kationen und unvollkommene Ionisation bedingt sind, daß aber die entstehenden Molybdänweinsäuren als solche identisch sind. Verss. mit konstanter Menge Natrium-, bzw. Kaliummolybdat, zu dem wachsende Mengen freier Molybdänsäure hinzugefügt werden, ergeben, daß sich wahre Gleichgewichte unabhängig von der Reihenfolge der Hinzufügung der Komponenten herstellen. Das Drehungsvermögen der Kaliumsalze ist größer als das der Natriumsalze. Das Maximum der Drehung tritt für das Verhältnis $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 : 1,5\text{MoO}_3$ ein; dann sinkt sie wieder, um für sehr großen Überschuß von MoO_3 nochmals zu steigen. Vff. erklären dies provisorisch dadurch, daß nach B. des Monomolybdats zugefügte Molybdänsäure das entstandene Komplexsalz wieder zerstören soll, während später ein großer Überschuß Trimolybdat liefert.

Weiter wurde *Äpfelsäure* mit wachsenden Mengen sowohl weißer, wie gelber Molybdänsäure polarisiert. Die Unterschiede in beiden Fällen sind wieder auf den Gehalt der Lsgg. an Methylalkohol zurückzuführen. Aus den Drehungen scheint die Existenz der Individuen $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$ hervorzugehen. Die Messungen zeigen Abweichungen gegen diejenigen von ITZIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2395; C. 1901. II. 461), die sich durch die Verschiedenheit der Präparate erklären.

Das Drehungsvermögen der Komplexe von *Chinasäure* und Molybdänsäure hat einen besonders kleinen Temperaturkoeffizienten von 1% pro Grad. Der Einfluß des Methylalkohols und auch des Äthylalkohols auf die Drehung wird hier durch besondere Verss. festgestellt. Beim Äthylalkohol tritt sicher keine Polymerisation ein, so daß hier ein reiner Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung u. sonach höchstwahrscheinlich auch im Falle des Methylalkohols vorhanden ist. Die spezifische Drehung steigt mit abnehmender Konzentration.

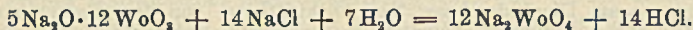
Zur Unters. der Drehung der *Permolybdänsäure* wurden zu Mischungen von Weinsäure und Molybdänsäure wachsende Mengen H_2O_2 zugefügt. Die Drehung steigt zunächst unter B. der beiden SS. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, bzw. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ mit einer spezifischen Drehung von 230, bzw. 515°. Weitere Mengen H_2O_2 lösen die Molybdänsäure unter B. von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von der Weinsäure ab u. erniedrigen die Drehung. Bei Äpfelmolybdänsäure und Chinamolybdänsäure wirken schon die ersten Mengen H_2O_2 schwächend auf die Drehung. Da hier keine Maxima auftreten, so ist auch kein Schluß auf bestimmte Individuen möglich. (Gazz. chim. ital. 43. II. 26—59. 15/7. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

S. B. Kuzirian, *Die Einwirkung des Natriumparawolframats im Schmelzfluß auf Salze der Halogen- und Halogensauerstoffsäuren*. Die Anwendung des Natriumparawolframats, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$, bei der Schmelze zum Austreiben von Kohlendioxyd aus Carbonaten und von Stickstoffpentoxyd aus Nitraten hat sich gut bewährt (Amer. Journ. Science, SILIMAN [4] 31. 497; C. 1911. II. 723). Eine weitere Unters. auf Salze mit flüchtigen SS. ergab, daß Natriumfluorid u. Natriumsilicofluorid durch Natriumparawolframat nur teilweise ersetzt werden, ebenso Natriumfluorid und

-bromid, während das Jod aus dem Natriumjodid vollständig ausgetrieben wird. Ganz entsprechend werden auch die Chlorate und Bromate beim Schmelzen mit Natriumwolframat nur teilweise, die Jodate aber quantitativ zersetzt.

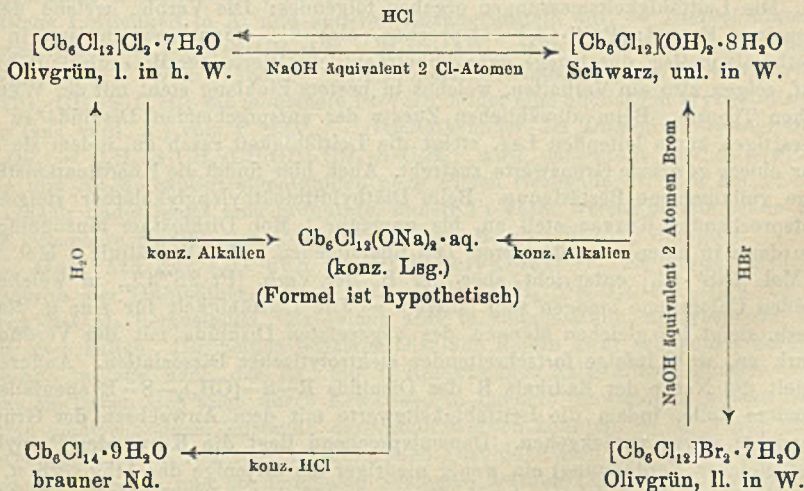
Demnach kann das Jod und der Sauerstoff aus Joditen und Jodaten durch Schmelzen mit Natriumparawolframat quantitativ ausgetrieben werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 301—4. September. Kent Chemical Laboratory der YALE Univ.) MEYER.

S. B. Kuzirian, *Die Anwendung des Natriumparawolframats und der Lötrohrflamme zur Bestimmung der Säurereste in Chloriden, Chloraten, Perchloraten, Bromiden, Bromaten und Fluoriden.* (Siehe vorst. Ref.) Die oben erwähnten Salze, die durch Schmelzen mit Natriumparawolframat nur teilweise zers. werden, kann man quantitativ aufschließen, wenn man in die vor der Gebläseflamme geschmolzene M. überhitzten Wasserdampf einleitet. Die Rk. zwischen Natriumchlorid und Parawolframat verläuft dann nach der Gleichung:



Das Natriumparawolframat, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$, ist ein saures Salz, das sich gern mit Metalloxyden zu Wolframaten verbindet u. dabei flüchtige SS. austreibt. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Natriumwolframat mit dem gleichen Gewicht Wolframtrioxyd. Es ist leicht schmelzbar und nicht flüchtig. Ferner ist es nicht übermäßig hygroskopisch und läßt sich leicht über Schwefelsäure trocknen. Die Dauer der Schmelze ist im Vergleich zu anderen Aufschlußmitteln sehr kurz, so daß es für analytische Zwecke sehr zu empfehlen ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 305—12. September. Kent Chemical Laboratory der YALE Univ.) MEYER.

Herbert S. Harned, *Haloidbasen des Columbiums.* CHABRIE (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 804; C. 1907. II. 25) und CHAPIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 323; C. 1910. I. 1333) beschreiben ein Chlorid der Zus. $(\text{Cb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und ein Bromid der analogen Zus. Vf. ist es gelungen, eine analoge Verb. des Columbiums $(\text{Cb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Chlorocolumbiumchlorid*, herzustellen, bis 100° ohne Zers. erwärm-



bar. Kleine Krystalle von olivgrüner Farbe. Unl. in k. W., l. in h. W. Beim Kochen mit NH₃-haltigem W. tritt keine vollständige Zers. ein. Konz. HNO₃ zer- 92*

setzt das Chlorid beim Kochen, zuerst tritt Braunfärbung ein, dann Ausscheidung von Columbiumhydroxyd. Die Verb. ist völlig l. in konz. Alkalien unter Auftreten einer braungrünen Färbung. — *Chlorocolumbiumhydroxyd*, $(\text{Cb}_2\text{Cl}_2)(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Chlorocolumbiumchlorid wird mit genügend $\frac{1}{10}$ -n. KOH zum Ersatz der 2 ionisierten Chloratome übergossen. Ein schwarzer, mikroskopischer Nd., unl. in W., l. in Alkalien u. SS., fällt aus. Die Lsgg. in SS. sind olivgrün. Die alkal. Lsgg. sind braungrün. — *Chlorocolumbiumbromid*, $(\text{Cb}_2\text{Cl}_2)\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Hydroxyd und HBr. Ll. in k. W. Mit NH_3 tritt Ausfällung leuchtender Krystalle ein. Aus der Tabelle auf S. 1370 sind die wichtigsten Beziehungen der genannten Verbb. zueinander zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1078—86. Sept. [23/6.] University of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

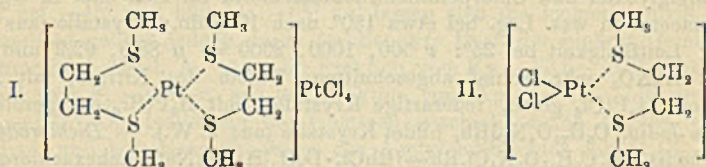
L. Tschugajew und A. Kobljanski, *Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Platinverbindungen organischer Disulfide*. (Vgl. TSCHUGAJEW mit CHLOPIN und BENEWOLENSKY, S. 1276 u. 1279.) Es werden Bestst. der *elektrischen Leitfähigkeit* von Verbb. organ. Disulfide, bezw. von Dithioäthern [von der allgemeinen Formel: $\text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot \text{R} (= \text{S}'')$] mit Platinchlorür in *Methylalkohol als Lösungsmittel* bei 25° mitgeteilt. Der verwendete Methylalkohol war durch mehrstündiges Kochen des Handelspräparates unter Rückfluß mit metallischem Ca u. durch nachträgliches Abdest. hergestellt; seine spezifische Leitfähigkeit betrug $3,57 \cdot 10^{-6}$ ($t = 25^\circ$). Sämtlichen zur Unters. gelangten Dithioäthern, bezw. Disulfiden (vgl. unten) kommt die Fähigkeit zu, Komplexverbb. mit Platinchlorür einzugehen; die verschiedenen Verbb. zeichnen sich jedoch durch recht verschiedenen Stabilitätsgrad aus. Nur diejenigen Dithioäther (1,2 u. 1,3), deren Schwefelatome durch 2 oder 3 C-Atome voneinander getrennt sind, reagieren normal, indem sie mit K_2PtCl_4 rote dimeren Körper ergeben, durch deren Umwandlung gelbgefärbte monomere Formen in vollkommen reinem Zustande leicht erhältlich sind. Von den übrigen Disulfiden sind nur die 1,5-Dithioäther zur B. der roten dimeren Formen befähigt, in keinem Falle gelang es aber, einheitliche monomere Modifikationen zu erhalten. (Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei den früher untersuchten Verbb. organischer Diamine mit Nickel-, bezw. Kupfersuccinimid.)

Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben folgendes: Die Verbb., welche der allgemeinen Formel: $[\text{PtS}'' \cdot \text{Cl}_2]$ entsprechen, also die monomeren, weisen in verd. Methylalkohollsg. durchwegs ganz unbedeutliche Werte der Molekularleitfähigkeit auf, zeigen also ein Verhalten, welches in bestem Einklang steht mit der WERNERSCHEN Theorie. Beim allmählichen Zusatz des entsprechenden Disulfids zu einer derartigen kaum leitenden Lsg. steigt die Leitfähigkeit rasch an, indem sie offenbar einem gewissen Grenzwerte zustrebt. Auch hier findet die Koordinationstheorie ihre vollkommene Bestätigung. Beim Diäthylthioäthylenglykolyäther steigen die entsprechenden Kurven steil an, bis ungefähr 1 Mol. Dithioäther hinzugefügt ist, um dann in einen abschüssigeren Teil überzugehen. Das Verhältnis 1 Mol. S'' zu 1 Mol. $[\text{PtS}'' \cdot \text{Cl}_2]$ entspricht aber der B. der Verb. $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}'']\text{Cl}_2$, in welcher die beiden Chloratome ionogen sein müssen. — Die Leitfähigkeit für eine u. dieselbe Verb. steigt bei gleichen Mengen des zugesetzten Disulfids mit der Verdünnung stark an, wohl infolge fortschreitender elektrolytischer Dissoziation. Andererseits spielt die Natur der Radikale R des Disulfids $\text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ ebenfalls eine gewisse Rolle, indem die Leitfähigkeitswerte mit dem Anwachsen der Gruppengewichte etwas zurückgehen. Dementsprechend liegt die Kurve der Propylverb. (bei gleicher Verdünnung) ein wenig niedriger als diejenige der Äthylverb. u. diese wiederum etwas niedriger als die Kurve der Methylverb. Doch sind die hierbei zur Geltung kommenden Unterschiede so gering, daß die sämtlichen den 1,2-Dithioäthern entsprechenden Kurven bei gleicher Verdünnung als annähernd dieselbe

Lage einnehmend betrachtet werden können. Ähnlich verhalten sich die Derivate der 1,3-Dithioäther. Doch ist in diesem Falle der Verlauf der Kurve nicht so steil, wie bei den 1,2-Disulfiden.

Besonders ist hervorzuheben, daß die Kurven der 1,2-Dithioäther bei gleicher Verdünnung bedeutend höher liegen als diejenigen der 1,3-Dithioäther. An der Hand der Diskussion verschiedener Leitfähigkeitskurven wird der Schluß gezogen, daß der größte Stabilitätsgrad den von 1,2-Dithioäthern sich ableitenden Komplexverb. zukommt. Weniger stabil sind die entsprechenden Derivate der 1,3- und 1,5-Dithioäther. Den 1,1-Dithioäthern, besonders den Disulfiden R—S—S—R kommt die geringste Fähigkeit zur Komplexbildung zu.

A. Derivate der 1,2-Dithioglykoläther. *Dimethyldithioäthylenglykoläther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$; dimere Pt-Verb., pfrsichroter Nd. von ukr., wl. Nadelchen; wandelt sich beim Erwärmen in eine gelbe Modifikation vom F. 226° um, welche in W., Methylalkohol, A. und in Chlf. l. ist; die gelbe Verb. bleibt beim Schütteln mit REISETSEM Chlorid, $(\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3)\text{Cl}_2$, unverändert, die rote wird dagegen in grünes MAGNUSSESCHES Salz, $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$, und in den Dithioäthylenglykoläther übergeführt. Die rote dimere Modifikation entspricht ihrer Konstitution (I.) nach dem grünen MAGNUSSESCHEN Salze, die gelbe monomere (II.) demjenigen



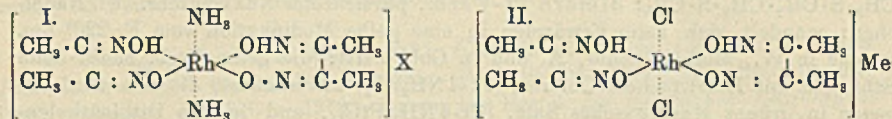
VON PEYRONET. — Von den entsprechenden Verb. des *Di-n-propyldithioäthylenglykoläthers*, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, hat die monomere Verb. F. 255°. — Auch die Leitfähigkeit des monomeren Chlorids des *Diäthyläthylenglykoläthers*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde bestimmt.

B. Derivate der 1,3-Dithioglykoläther. Auch hier entstehen (langsam) zunächst dimere Verb. von braunroter Farbe, welche sich beim Erwärmen in die gelbgefärbten, monomeren Verb. verwandeln; letztere zeichnen sich durch beträchtliche Löslichkeit in A. und anderen Lösungsmitteln aus. — *Diäthyläthyltri-methylenglykoläther*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Die monomere Verb. bildet Nadeln (aus h. W.) vom F. 135°. — *Di-n-propyldithiotrimethylenglykoläther*, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$; die monomere Pt-Verb. bildet eine undeutlich kristallinische Masse (aus verd. A.) vom F. 133°. — *Oxydiäthyläther des Dithiotrimethylenglykols*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OS}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; wird dargestellt aus α -Dichlorhydrin und Na-Mercaptid; eigentümlich nach Pilzen riechende Fl. vom Kp_{16} 143°; D_{20}^4 1,0606; bildet leicht eine braunrote, dimere Pt-Verb., welche bereits bei ca. 93° in die monomere Modifikation (Nadeln aus verd. A. vom F. 156°) übergeht.

C. Derivate der 1,1- und 1,5-Dithioglykoläther. Es wurde versucht, Platinverb. der Dithioäther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ herzustellen. Es gelang aber in keinem Falle, analysenreine Pt-Verb. zu erhalten. Die beiden letzteren Disulfide liefern zwar schokoladenfarbige Pt-Verb., welche nach der Rk. mit I. REISETSEM Salz dimere Formen darstellen; sie ließen sich auch durch Erwärmen in Isomere umwandeln, welche aber nicht in analysenreinem Zustande dargestellt werden konnten. — Es wurde auch versucht, gemischte, von zwei verschiedenen Disulfiden sich ableitende Komplexe in Lsg. herzustellen, und an derartigen Systemen wurden Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 8—22. 21/8. [11/7.] Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.)

BLOCH.

L. Tschugajew und W. Lebedinski, *Zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Rhodiums*. Es ist der Beweis erbracht worden, daß dem Rhodium ganz wie dem dreiwertigen Kobalt die Fähigkeit zukommt, charakteristische Dioximine, d. h. Komplexverbb., welche sich von α -Dioximen ableiten lassen, zu bilden. Es werden Vertreter der folgenden zwei Reihen dargestellt und beschrieben: $[\text{Rh}\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$ und $[\text{RhCl}_2\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{Me}$ (nach WERNER I. und II.). Die Vertreter der ersten Reihe sind Salze der einsäurigen Base $[\text{Rh}\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{OH}$, diejenigen der zweiten Reihe sind Salze der einbasischen Komplexsäure $[\text{RhCl}_2\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$. Beide leiten sich vom *Dimethylglyoxim* ab. Die *Dioximine des Rhodiums* weisen weitgehende Analogie mit den Dioximinen des dreiwertigen Kobalts auf, zeichnen sich aber gegenüber diesen durch einen höheren Stabilitätsgrad aus.



Rhodiumdimethylglyoximinchlorid, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6\text{ClRh} = [\text{Rh}\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$; aus Dimethylglyoxim und Chlorpentaminrhodiumchlorid für sich oder in Ggw. von Ammoniumacetat in wss. Lsg. bei etwa 150° nach 10 Stdn.; Krystalle (aus h. W.) mit $5\text{H}_2\text{O}$; Leitfähigkeit bei 25° : ν 500, 1000, 2000 = μ 88,9, 92,2 und 105,3; liefert mit NaNO_3 mkr. schief abgeschnittene Tafeln des Nitrats, mit NaClO_3 Prismen, mit H_2PtCl_6 gelbe, federartige Krystalle, mit H_2PtBr_6 orangefarbenen Nd., mit KJ das Jodid, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6\text{JRh}$, bildet Krystalle (aus h. W.). — *Dichlorodimethylglyoximinrhodisäure*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Rh} = [\text{RhCl}_2\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$; aus Natriumhexachlororhodiad in W. und Dimethylglyoxim; Krystalle (aus h., HCl-haltigem W.). — NH_4 -Salz, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Rh} + \text{H}_2\text{O}$; bräunlichgelbe Krystalle (aus h. W.); wl. in A.; ν 500, 1000, 2000 = μ 92,1, 93,7 und 95,2 bei 25° ; liefert mit Guanidinrhodanid das Guanidinsalz, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}_2\text{Rh} = [\text{RhCl}_2\cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}\cdot \text{NH} : \text{C}(\text{NH}_2)_2$; gelbe, mkr. Täfelchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 1—7. 21/8. [11/7.] Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) BLOCH.

Organische Chemie.

W. Ipatjew, *Synthese des Methans durch Katalyse*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 433—42. — C. 1913. II. 234.) FRÖHLICH.

B. Fortinski, *Einwirkung von Alkali und trockenem Silberoxyd auf Trimethylenbromid*. Während die α - und γ -Bromverbb. und Oxyde vielfach untersucht worden sind, existieren Unterss. über die entsprechenden β -Verbb. noch recht wenig. Vf. hat aus diesem Grunde das Trimethylenbromid in seinen Abspaltungsreaktionen genauer untersucht. — Die Einw. von 50%ig. KOH-Lsg. auf Trimethylenbromid bei Wasserbadtemp. während 12 Stdn. verläuft unter B. von *Allylkohol* u. *Propylenglykol*, Kp. 214—216°; *Phenylurethanverbb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, F. 137—137,5°; Nadeln aus Bzl.; ll. in A. — Die Einw. von trockenem Silberoxyd auf Trimethylenbromid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad verläuft stürmisch unter B. von *Allylbromid*; bei Anwendung von Ä. als Lösungsmittel verlief die Rk. langsam: nach 5 Tagen konnte aus dem Reaktionsprod. neben unverändertem Trimethylenbromid in geringer Menge *Propylenglykol* erhalten werden; der nicht unzersetzt sd. Rest wurde direkt mit verd. H_2SO_4 im Rohr 6 Stdn. lang auf 160° erwärmt und lieferte ein Prod. vom Kp. 215—217°, das gleichfalls *Propylenglykol* war. Diese Entstehung des Glykols aus dem hochsiedenden Rest erklärt Vf. durch die Annahme, daß ein polymeres

Prod. vorgelegen hätte, welches beim Erwärmen mit H_2SO_4 entpolymerisiert werde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 568—80. 20/5. Kiew. Techn. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

H. van de Walle, *Äthylenisomerie des Acetylendibromids*. Von den stereoisomeren Dihalogeniden (siehe nebenstehende Formeln) sind die Chlorderivate



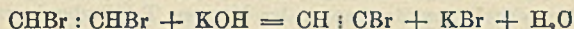
und



(KEYSER, Amer. Chem. Journ. 12. 21. 46) und die Jodderivate (CHAVANNE, Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 287) beschrieben. Von den Bromderivaten ist nur ein einziges vom Kp. 108—112° bekannt (GRAY, Proceedings Chem. Soc. 1896. 7), *Darstellung des*

Acetylendibromids. Die besten Resultate liefert die Reduktion des Acetylentetrambromids mit Zn und Alkohol. Das *Acetylentetrambromid* wurde durch Einleiten von reinem Acetylen in Brom dargestellt; Kp.₁₈ 122°. Das *Acetylendibromid* wurde durch stufenweise Zugabe von 346 g Acetylentetrambromid zu 70 g Alkohol und 70 g granuliertem Zn, darauffolgendes Erhitzen während 5—6 Stunden und Dest. des Reaktionsprod. mit Wasserdampf erhalten; Kp. 108—112°; Ausbeute 90%. Das so gewonnene Gemisch der beiden Isomeren läßt sich durch fraktionierte Dest. nicht trennen. Durch stufenweises Gefrierenlassen des Gemisches (das Gefrieren beginnt bei —45° und hält bis —65° an) lassen sich die Isomeren nicht gewinnen. Die Trennung gelingt jedoch durch fraktionierte Dest. der binären Gemische: Acetylendibromid + absol. A. Aus der Fraktion vom Kp.₇₆₀ 75,6—75,9° erhält man ein Dibromid vom F. —6,5°, u. aus der Fraktion vom Kp.₇₆₀ 77,7—77,8° ein Dibromid vom F. —53°. Die Isolierung der Isomeren geschieht durch Zugabe von W. zur alkoh. Lsg. und sofortiges Trocknen des Acetylendibromids mit $CaCl_2$. Die Isomerisation der beiden Isomeren verläuft sehr rasch, wobei ein Gleichgewichtszustand erreicht wird: F. —45°. An der Luft zers. sich die Verb. infolge von Oxydation sehr schnell, wobei sie einen scharfen Geruch annehmen. Darauf führt Vf. seine Mißerfolge bei der Trennung der Isomeren durch fraktionierte Dest. und durch Gefrieren zurück.

Physikalische Konstanten: I. Verb. vom F. —6,5°: Kp. 103°; D.^{17,5} 2,2667; $n^{17,5} = H_a$ 1,54563, D. 1,55054, G. 1,57381 (ungenau); Mol.-Refr.: H_a 25,955 (ber. 26,498); D. 26,156 (ber. 26,665). II. Verb. vom F. —53°: Kp. 112,5°; D.^{17,5} 2,2846; $n^{17,5} = H_a$ 1,53837, D. 1,54312, F. 1,55406 (ungenau); Mol.-Refr.: H_a 25,456 (ber. 26,498); D. 25,644 (ber. 26,665). — *Zus. des Gemisches im Gleichgewichtszustand*: $n^{17,5} = H_a$ 1,54092, D. 1,54560; D.^{17,5} 2,2788; daraus berechnet: 33,5% des Isomeren vom F. —6,5° bei gewöhnlicher Temp. — Die Geschwindigkeit der Zers. der beiden Isomeren durch alkoh. Kali im Sinne der Gleichung:



ist bei der Verb. vom F. —53° 135-mal größer als bei dem Isomeren vom F. —6,5°. In der Voraussetzung, daß diese Zers. bei der *cis*-Verb. leichter vor sich geht als bei der *trans*-Verb., schreibt Vf. dem Acetylendibromid vom F. —6,5° die *trans*-Konfiguration (II.), demjenigen vom F. —53° die *cis*-Konfiguration (I.) zu. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 209—17. Juli. [30/6.] Brüssel. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

G. Chavanne, *Über eine Anwendung der Youngschen Methode zur Darstellung des absoluten Alkohols*. Die Methode von YOUNG zur Darst. von absol. A., die auf der Dest. des wss. A. mit Bzl. beruht, ist wegen der großen A.-Verluste u. wegen der kleinen Differenz in dem Kp. des Gemisches Bzl. + A. und Bzl. + A. + W. für praktische Zwecke unbrauchbar. Bei Unterss. über die Isomerisation der *Acetyldichloride* fand Vf., daß die beiden Isomeren, sowie das käufliche Acetyldichlorid mit absol. A. binäre Gemische u. mit A. + W. ternäre Gemische bilden,

die sich zur Darst. von absol. A. geeignet erwiesen. Die Kpp. u. die prozentige Zus. der Gemische ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	Acetylendichlorid v. Kp. 48,55°				Acetylendichlorid v. Kp. 60,25°			
	Kp.	Zus.			Kp.	Zus.		
		C ₂ H ₂ Cl ₂	A.	W.		C ₂ H ₂ Cl ₂	A.	W.
Ternäres Gemisch . .	44,4°	94,5	4,4	1,1	53,8°	90,5	6,65	2,85
Binäres Gemisch . .	46,5°	94,00	6,00	—	57,7°	90,2	9,8	—
Binäres Gemisch (Dichloracetylen + W.)	45,3°	98,1	—	1,9	55,3°	96,65	—	3,35

Trotzdem Acetylendichlorid bessere Resultate liefert als Bzl., läßt sich die Methode wegen der großen Alkoholverluste praktisch nicht durchführen. Das Zurückbleiben von kleinen Mengen Acetylendichlorid ist wohl belanglos; es kann nicht mehr schaden, als die Anwesenheit kleiner Aldehydmengen bei der Gewinnung des absol. A. mit CaO. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 205—9. Juli. [21/5.] Brüssel. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

A. Arbusow, *Einwirkung von Brom auf Äthyläther*. Vf. stellte sich zur Aufgabe, die widersprechenden Angaben über Additionsprodd. von Äther und Brom, wie sie bei SCHÜTZENBERGER, MACINTOSH und TSCHELINZEW und KONOWALOWA zu finden sind, einer experimentellen Revision zu unterziehen. — *Perbromid* (SCHÜTZENBERGER), (C₂H₅)₂OBr₃, aus den entsprechenden Mengen Ä. und Brom in der Kälte; F. 21—22°; asymmetrische Täfelchen von roter Farbe. — Ein Dibromid, (C₂H₅)₂OBr₂, entsprechend den Angaben von TSCHELINZEW und KONOWALOWA ließ sich bei 0° durch einen Überschuß von Ä. nicht erhalten: das Prod. war auch in diesem Falle das oben beschriebene *Perbromid*; auch bei einer Reaktionstemp. von 18,5° entsteht dasselbe *Perbromid*; beim Erwärmen des Reaktionsprod. auf 29° entsteht auch nicht das Dibromid, wie TSCHELINZEW beschreibt, wohl aber ein fl. Prod., das bei 0—5° schm., was durch eine Erniedrigung des F. des gewöhnlichen *Perbromids* sich erklären läßt, weil infolge höherer Temp. Zersetzungsprodd. auftreten. Die Bildungswärme der *Perbromide* wurde gleich 8,77 Cal. gefunden. — Die B. eines Dibromids bei —80° nach MACINTOSH wurde bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 442—57. 20/5. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

A. Beychler, *Über einige das Cetylradikal enthaltende Substanzen*. (Vgl. S. 132. 133 u. 491.) Durch Erhitzen äquimolekular Mengen Triäthylamin und Cetyljodid während einiger Stunden auf 130° und Krystallisation des Reaktionsprod. aus A. erhielt Vf. *Triäthylcetylammoniumjodid*, C₁₆H₃₃(C₂H₅)₃NJ; Ausbeute 50%. L. in h., wl. in k. W.; l. in h. Eg.; unl. in Ä.; l. in k. A.; in h. A. mit AgNO₃ versetzt, B. von AgJ; mikrokristallinische Nadeln. Die Lsgg. des Jodids schäumen stark in der Wärme. F. 179—181°. Die wss. Lsgg. sind kolloidal. Die Siedepunktsbestst. wurden nach der LANDSBERGERSCHEN Methode ausgeführt. Das Jodid verhält sich dabei dem cetylsulfosauren Na analog. Die Leitfähigkeitsdiagramme zeigen bei gewissen Temp. einen plötzlichen Abfall: bei den 0,0666-n. Lsgg. bei 24°, bei den 0,0333-n. Lsgg. bei 19,9°; gleichzeitig erfolgt plötzliche Krystallisation. — In der Hoffnung, das *Triäthylcetylammoniumhydroxyd* darstellen zu können, behandelte Vf. das *Jodid* mit AgO in A. Nach Verdampfen des A. hinterblieben 2 Schichten, von denen die untere trüb und gelblich, die obere durchsichtig war. Letztere war unl. in W., erstarrte bei 0°, verflüssigte sich bei 4° u. reagierte stark alkal.: alles Eigenschaften des *Diäthylcetylamins*. Die Ammoniumbase zersetzte sich

also bei der Dest. des A. Das Amin ist unl. in W., l. in A. u. Ä.; $K_{p,10-12}$ 193 bis 201°. — Hydrochlorid des Diäthylcetylamins: perlmutterartige Lamellen; sehr verd. wss. Lsgg. zeigen Opalescenz. Die Siedepunktsbestat. ergaben ähnliche Resultate wie beim Triäthylcetylammmoniumjodid. Die Leitfähigkeitskurve gibt eine fast gerade Linie. Bei einer Verd. 0,00052-n. scheint die Leitfähigkeit dem Werte μ_{∞} sich zu nähern. — Durch Vermischen der h. Lsgg. von cetylsulfosaurem Natrium und $AgNO_3$ erhält man *cetylsulfosaures Silber*; Stäbchen, l. in h. W. — Zur Darst. des *Triäthylcetylammmoniumsalzes der Cetylsulfosäure*, $C_{18}H_{33}SO_3N(C_2H_5)_3$, wird das cetylsulfosaure Ag (8,68 g) mit Triäthylcetylammmoniumjodid (9,52 g) in 600 cem A. erhitzt; kein bestimmter F.; allmähliche Verflüssigung bei 172–179°. Pseudolsgg. mit h. W., an Stärke erinnernd; beim Abkühlen matt werdend. L. in A., unl. in Ä. Mikrokrystallinische, doppelbrechende Platten aus Eg.; F. 55° des Eg-haltigen Prod. Die Leitfähigkeitskurve zeigt eine Diskontinuität zwischen 42 u. 40° (Temp. des Mattwerdens der Pseudolsg.). Aus den kleinen Werten für die molekulare Leitfähigkeit ergibt sich, daß die Substanz in der Pseudolsg. in multimolekularer Form vorliegt. Die Verbb. erinnern in dem Verhalten ihrer Lsgg. und in der chemischen Struktur an die Seifen. Fetthaltige Wolle wurde (mit Ausnahme des Triäthylcetylammmoniumsalzes der Cetylsulfosäure) weitgehend entfettet. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 217–25. Juli. [30/6.]) SCHÖNFELD.

Rasik Lal Datta, *Jodplatinat substituierter Ammonium- und Sulfoniumbasen*. (Vgl. S. 1281.) *Ammoniumjodplatinat*, $(NH_4)_2PtJ_6$. Aus mäßig starken Lsgg. von Ammoniumjodid und einer 10⁰/₆ig. Lsg. von Chlorplatinssäure. Schwarzes Pulver, in W. mit dunkelroter Farbe l. In einer gesättigten Lsg. von Ammoniumjodid unl. — *Dipropylammmoniumjodplatinat*, $2N(C_3H_7)_2H_2J \cdot PtJ_4$. Schwarzer Nd. In W. wl. zu einer roten Lsg. — *Tetrapropylammmoniumjodplatinat*, $2N(C_3H_7)_4J \cdot PtJ_4$. Aus verd. Lsgg. schokoladenfarbenes Salz. — α -*Picolinjodplatinat*, $2C_6H_7NHJ \cdot PtJ_4$. Schwarzes, in W. zu einer rothraunen Lsg. wl. Salz. — *Chinolinjodplatinat*, $2C_6H_7NHJ \cdot PtJ_4$. Schwarzes, in W. swl. Salz. — *Trimethylsulfoniumjodid*, $2S(CH_3)_3J \cdot PtJ_4$. Schwarzes Pulver. — *Triäthylsulfoniumjodid*, $2S(C_2H_5)_3 \cdot PtJ_4$. Schokoladenfarbenes Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1185–88. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

M. Kusnezow, *Katalytische Zersetzung der Aldehyde*. Eine ältere Beobachtung des Vfs., daß bei der katalytischen Darst. von Formaldehyd mit einer Kupferspirale sich stets CO und H bilden, erwies sich als eine allgemeine Zersetzungsreaktion der Aldehyde durch Katalyse bei höheren Temp. In einem im Original näher beschriebenen App. wurde eine katalytische Zers. verschiedener Aldehyde qualitativ und quantitativ verfolgt. Die Resultate sind kurz zusammengefaßt folgende. Zum Katalysieren dienten *Metalle* als Pulver oder Beschläge. Am energischsten wirken die Metalle der achten Gruppe des MENDELEJEWSCHEN Systems; außerdem Kupfer in feynverteiltem Zustande. Überhaupt spielt der physikalische Zustand der Metalle eine große Rolle. Die Zers. geht bei einigen Metallen, z. B. Palladium, schon bei 200° in beträchtlichem Umfange vor sich, bei anderen, z. B. Kupfer, erst bei 600°. — Die Zerss. wurden durchgeführt für Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd und p-Tolylaldehyd. *Alle Aldehyde zersetzen sich unter B. von CO und dem entsprechenden KW-stoff*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 557–63. 20/5.) FRÖHLICH.

Harry Medforth Dawson, *Ketoenoltautomerie und die Absorptionsspektren der aliphatischen Ketone*. Die Rkk. *aliphatischer Ketone* mit Natriumdisulfid oder Hydr-

oxylamin (STEWART, Journ. Chem. Soc. London 87. 410; C. 1905. I. 1588) verlaufen so sehr viel schneller als die Tautomerisation der $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Gruppe (Journ. Chem. Soc. London 99. 1740; C. 1911. II. 1913), daß sie mit dieser in keinem Zusammenhang stehen können; sie sind auch untereinander typisch so verschieden, daß sie nicht einmal angenähert als Maß der relativen Reaktivitäten der $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Gruppe in den Ketonen angenommen werden können. Nun ist die Absorption von Ketoenolautomeren durch die Isomerisation: $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO} \rightleftharpoons \cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\cdot$ erklärt (STEWART, BALY, Journ. Chem. Soc. London 89. 489; C. 1906. I. 1778) worden, was ebenfalls nicht richtig sein kann, da ein Zusatz einer solchen Menge HCl, die die Geschwindigkeit der Isomerisation des Acetons auf das 60000fache erhöht (Journ. Chem. Soc. London 101. 1503; C. 1912. II. 1725), auf die Absorption (BRANNIGAN, MACBETH, STEWART, Journ. Chem. Soc. London 103. 406; C. 1913. I. 2084) des Acetons kaum einen Einfluß hat. Hierzu ist noch zu bemerken, daß die sogenannte Persistenz der selektiven Absorption keine definierte physikalische Bedeutung hat, und daß vergleichbare Werte nur in den Auslöschungskoeffizienten der selektiv absorbierten Strahlen zu erhalten sind, für welche Annäherungswerte aus den Auslöschungskurven abgeleitet werden können, die man aus den Absorptionsspektren bei verschiedenen Verdünnungen erhält. Es besteht also kein Zusammenhang zwischen den Isomerisationsgeschwindigkeiten aliphatischer Ketone und den Absorptionskoeffizienten von Strahlen derjenigen Schwingungszahlen, die man als charakteristisch für die $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Gruppe angenommen hat. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1308—16. Juli. Leeds. Univ. Phys.-Chem. Lab.)

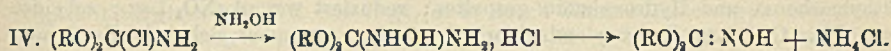
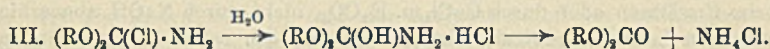
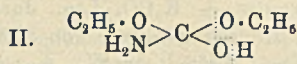
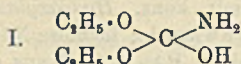
FRANZ.

J. Houben und Erich Schmidt, *Über Imido- und Oximidokohlensäureester*. Der von SANDMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 862) durch Reduktion von Chloryliminokohlensäureester mit Alkali u. arseniger S. erhaltene Körper, der den Stickstoffgehalt eines reinen Iminokohlensäureesters zeigte, stellt ein Hydrat des Esters von sehr beträchtlichem Wassergehalt dar. Seine starke Zers. bei der Dest. kennzeichnet ihn als wasserhaltigen Ester, während der wasserfreie ohne jede Zers. destillierte. Als die stickstoffreichere Verunreinigung, welche die stimmenden Analysenzahlen SANDMEYERS für N bedingte, wurde *Urethan* ermittelt. Dieses bildet sich beim Stehen des Iminoesters, bzw. seines Hydrats mit wss. Kalilauge oder mit W. und beim Behandeln des reinen Esters mit festem Ätzkali; beim Trocknen mit pulverförmigem Ätzkali war der Iminokohlensäureester schon nach wenigen Stunden in *Urethan*, *Äthylat* und *Cyanat* umgewandelt. Die Umsetzungen des Iminoesters erklären sich zwanglos, wenn man dem *Hydrat des Esters* die Formel I. zugrunde legt; andererseits erklärt die Auffassung des Hydrats als Halbacetal (II.) die durch Abspaltung von A. erfolgende B. des Urethans.

Dem nach SANDMEYER dargestellten Iminoester ist schon von vornherein Urethan beigemischt. Da der Zerfall des Urethans durch alkoh. Kali oder durch festes Ätzkali u. Ätznatron, wobei es in Isocyanat u. Alkoholat umgewandelt wird, nicht so rasch erfolgt wie der des Iminokohlensäureesters, so wird mehr Urethan nachgebildet als zerstört. Der analysenreine *Iminokohlensäureester* wurde bei Verwendung geglühten Natriumsulfats zum Entwässern und sorgfältiger Fraktionierung im Vakuum erhalten. Auch der ganz reine Ester verändert sich bei längerem Stehen, selbst in zugeschmolzener Flasche, wobei er neben Kohlensäureester ein *Cyanursäurederivat* bildet.

Folgende Überlegungen führten zur Darst. des *Oximidokohlensäureesters*. Das Chlorhydrat des Imidoesters läßt sich als Chloraminoäther der Formel $(\text{RO})_2\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{NH}_2$ auffassen; es ist zu erwarten, daß das Chloratom beim Zusammentreffen mit W. sich sofort gegen Hydroxyl austauscht, u. daß die freiwerdende Salzsäure nach

Anlagerung an die Aminogruppe die Abspaltung von Salmiak u. B. von Diäthylcarbonat bewirkt, entsprechend Schema III. Durch diese Auffassung findet die Zersetzlichkeit des Imidoesterchlorhydrats wie der PINNERSchen Imidoätherchlorhydrate eine einfache Erklärung. Mit Hydroxylamin war ein Austausch des Chloratoms des Chloraminoäthers gegen den Hydroxylaminrest u. nach Anlagerung der Salzsäure eine Abspaltung von Salmiak und B. von Oximidokohlensäureester zu erwarten, entsprechend Schema IV. Durch Schütteln äth. Iminokohlensäureestern mit wss. Hydroxylaminchlorhydrat waren danach die richtigen Bedingungen zur B. von Oximidokohlensäureester geschaffen. Neben dem Äthylester wurde der Methyl ester dargestellt; beide lassen sich in wesentlich besserer Ausbeute auch direkt aus frisch bereiteten Chloryliminokohlensäureestern erhalten. Aus den Estern, die die Acetale des Monoxims der Kohlensäure, $\text{HON} : \text{C} : \text{O}$, darstellen, soll versucht werden, das Monoxim wie auch das Dioxim darzustellen.



Experimenteller Teil. *Chloryliminokohlensäurediäthylester*, $\text{Cl} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; F. 39°; Kp.₁₃ 78—80°; wird durch wss. Säuren sehr leicht in Kohlensäureester u. Chlorylamin, NH_4Cl , gespalten, läßt sich dagegen mit wasserfreier H_2SO_4 ohne Zers. auf 120° erwärmen; sehr beständig gegen Alkalien; scheidet aus der wss. Lsg. von KSH Schwefel ab; aus der PAe.-Lsg. fällt auf Zusatz einer Lsg. von Thionylchlorid ein schweres Öl; läßt sich unzersetzt unter verd. Sodalg. oder über Ätzkali und P_2O_5 im Vakuumexsiccator aufbewahren. — Bei der Darst. des Chloryliminoesters wurden als Nebenprodd. erhalten: *Diiminooxalester* und eine stark chlorhaltige ölige Verb., die bedeutend schwerer ist als W.; letztere macht im Verlaufe weniger Stunden einem in A. u. Ä. l., chlorhaltigen Körper (Nadeln vom F. 148—149°) Platz; er entwickelt beim Erwärmen mit HCl unter Salmiakbildung acetaldehydartigen Geruch; sein Halogen wird von alkalischem Arsenit nicht angegriffen. — *Chloryliminokohlensäuredimethylester*, Kp.₁₃ 63—64° (ohne Zers.); bei seiner Darst. wurden ähnliche Nebenprodd. erhalten wie die eben erwähnten.

Iminokohlensäurediäthylester, $\text{HN} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, erhalten (unter Eiskühlung) durch Reduktion des Chloryliminoesters mit Alkali u. Alkaliarsenit oder mit Natriumsulfid, resp. Natriumhydrosulfid, nicht aber mit Natriumbisulfid, stark basisch riechende, wasserhelle Fl.; D.²⁰ 0,9637; Kp.₁₃ 40°; in k. W. unter Hydratbildung u. Erwärmung leichter l. als in w.; wird aus seiner wss. Lsg. durch Kalilauge abgeschieden und langsam zersetzt; bildet mit wss. SS. rasch Diäthylcarbonat; geht mit alkal. Hypochlorit- und Hypobromitlg. rasch in das *Chloryl-*, bzw. das *Bromylderivat* über. Mit H_2S entstehen Schuppen, die sich besonders rasch an feuchter Luft zersetzen. Chlorhydrat, ziemlich beständig. — *Jodyliminokohlensäurediäthylester*, $\text{JN} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhalten unter Eiskühlung aus dem Iminoester durch Schütteln mit Jodjodkaliumlg. bei Ggw. 33%ig. Kalilauge; besonders in der Wärme leicht zersetzliche, gelbe Krystalle; l. in A., Ä. und PAe.; sehr unbeständig gegen SS. und Ammoniak; wird bei längerem Schütteln seiner Lsgg. mit Quecksilber völlig deshalogeniert, wahrscheinlich unter B. von *Aziäthylcarbonat*; reagiert in äth. Lsg. mit AgNO_3 unter B. von AgJ ; aus seinen wss. Lsgg. fällen Ammoniakdämpfe sofort Jodstickstoff. — Reiner, wasserfreier, destillierter Iminokohlensäureester bildet bei mehrwöchentlichem Stehen in zugeschmolzener Flasche neben Diäthylcarbonat einen *Cyanursäureabkömmling*;

Mol.-Gew. 236,2; stark lichtbrechende Würfel vom F. 98—99°; l. in A. und Ä.; gibt mit h., verd. HCl ein in W. und Essigsäure unl., in Mineralsäuren, KOH und NaOH l. Pulver; wird aus der alkalischen Lsg. durch Ammoniumsulfat ausgefällt; zerfällt beim Erhitzen unter teilweiser Sublimation und Ausstoßen von Cyansäuredämpfen unter Hinterlassen einer gelben Substanz. — Der Iminokohlensäureester liefert beim Kochen mit W., neben *Diäthylcarbonat*, *Urethan* (69,1% der theoretischen Menge); durch Kochen mit Ätzkali u. Kaliumcarbonatlsg. Ammoniumcarbonat und Kaliumcarbonat; beim Stehen mit festem Ätzkali *Kaliumisocyanat*. — *Phenylcarbamidokohlensäurediäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(OC_2H_5)_2$; Krystalle aus A., sintert bei 100°; schm. bei 101°. — *Phenylthiocarbamidokohlensäurediäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N : C(OC_2H_5)_2$, weiße Krystalle aus A.; F. 117—118°.

Oximidokohlensäurediäthylester (*Acetal des Oxykohlenoxims*), $HON : C(OC_2H_5)_2$, erhalten aus dem *Imidokohlensäureester* oder aus frisch bereitetem *Chlorylaminokohlensäureester* + K_2CO_3 -Lsg. durch Schütteln mit konz. *Hydroxylaminchlorhydratlsg.* in einer Ausbeute von 30,1, resp. 80% der Theorie; farblose Nadelchen; F. 37°; Kp.₁₂ 105°; ll. in W., A., Ä. und Bzl.; wl. in PAe.; wird aus der wss. Lsg. beim Erwärmen oder durch $CaCl_2$ u. K_2CO_3 , nicht durch NaOH abgeschieden; reagiert gegen Lackmus neutral; wird durch verd. SS. schon in der Kälte in *Diäthylcarbonat* und *Hydroxylamin* gespalten; reduziert wss. $AgNO_3$ -Lsg.; scheidet mit Cl in CCl_4 -Lsg. *Hydroxylaminchlorhydrat* aus; verwandelt sich beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Na_2CO_3 -Lsg. in eine wl. Verb. — *Oximidokohlensäuredimethylester*, $HON : C(OCH_3)_2$, leichter l. in W. als der Äthylester; l. in A., Ä. u. Bzl.; Nadelchen vom F. 70°; von charakteristischem, an Kohlensäuredimethylester erinnerndem Geruch; reagiert gegen Lackmus neutral; zersetzt sich mit wss. Mineralsäuren schon in der Kälte in *Dimethylcarbonat* und *Hydroxylamin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2447—60. 26/7. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

I. Petrow, *Über 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure*. Vf. hat die *1,1-Methylcyclopentancarbonsäure* hergestellt; Kp. 216—217°; D₄⁰ 1,0386. (Journ. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 45. 644. 20/5. [6/4.] Kiew. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Frédéric Reverdin, *Kleine Mitteilung über eine photochemische Reaktion*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 59—60. 15/7. — C. 1913. II. 141.) FÖRSTER.

C. G. Derick und J. H. Bornmann, *Molekulare Umlagerungen von Kohlenstoffverbindungen*. Teil II. *Aromatische (N) Acylamine und die Beckmannsche Umlagerung*. (Teil I, DERICK, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1333; C. 1910. II. 1701.) Nicht umkehrbare Umlagerungen von Kohlenstoffverb. führen stets zu Verb. mit einem Mindergehalt von freier Energie (vgl. Teil I), als Maß für die Stabilität wurde der log. der Ionisationskonstante gewählt. Auf Grund der vorliegenden Unters. stellen Vf. den Satz auf: Irreversible intramolekulare Umlagerungen von Kohlenstoffverbindungen finden in der Richtung einer Verringerung der Ionisationskonstante statt, bezw. es werden Verb., die sich gegen Ionisation neutraler (d. h. stabiler) verhalten, gebildet. Um die relative Stabilität zweier isomerer Verb. gegen Umlagerungen dieser Art zu vergleichen, ist nur der Vergleich ihrer Ionisationskonstanten nötig. Die Verb. mit der größeren Ionisationskonstante ist gegen Umlagerungen meist instabil u. besitzt die Möglichkeit einer Umlagerung in die entsprechende Isomere.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten *Diacylamine* u. *Monoacylamine* nebst den isomeren *Acylaminoketonen*, sowie den zugehörigen Ionisationskonstanten (K) zusammengestellt:

(N)-Diacylamin	Ionisationskonstante	Acylaminoketon	Ionisationskonstante
Diacetanilid	$K_s^{25^{\circ}} = 7 \times 10^{-9}$	p-Acetylaminoaceto-	
Dipropionanilid . . .	$K_s^{26,5^{\circ}} = 5 \times 10^{-9}$	phenon	$K_b^{26^{\circ}} = 2 \times 10^{-13}$
		p-Propionylamino-	
		propiofenon	$K_b^{24^{\circ}} = 4 \times 10^{-12}$
(N)-Monacylamin		Acylaminoketon	
Acetanilid	$K_b^{26^{\circ}} = 1 \times 10^{-13}$	p-Aminoacetophenon	$K_b^{20^{\circ}} = 4,5 \times 10^{-10}$
Propionanilid	$K_b^{30^{\circ}} = 3 \times 10^{-13}$	p-Aminopropiofenon	$K_b^{30^{\circ}} = 2,4 \times 10^{-10}$
Benzanilid	$K_b^{21^{\circ}} = 2 \times 10^{-13}$	p-Aminobenzophenon	$K_b^{26^{\circ}} = 5,7 \times 10^{-10}$
Chloracetanilid . . .	$K_s^{25^{\circ}} = 2 \times 10^{-13}$	p-Aminochloraceto-	
		phenon	$K_b^{26^{\circ}} = 2,3 \times 10^{-10}$

Die Umlagerungen des Diacetanilids u. Dipropionanilids in die entsprechenden isomeren Acylaminoketone gehorchen dem obigen Leitsatz, damit Umlagerungen dieser Art stattfinden können, muß der Amidostickstoff des Anilins (bezw. eines analogen aromatischen Amins) zweimal durch Acylradikale ersetzt werden, deren Negativität zwischen 206 u. 355 liegt, d. h. durch Säureradikale organ. SS., deren Ionisationskonstanten zwischen $1,4 \times 10^{-6}$ und $1,55 \times 10^{-3}$ bei 25°. Die Ionisationskonstanten von Diacetanilid und Dipropionanilid (7×10^{-9} und 5×10^{-9}) zeigen, daß Säureradikale, die sich von SS. mit Ionisationskonstanten von $1,8 \times 10^{-5}$ bis $1,4 \times 10^{-5}$ ableiten, zweimal am Amidostickstoff des Anilins substituiert werden müssen, damit die basische Natur in die einer S. umgewandelt wird. — Die Ionisationskonstanten einer Reihe von Säuren sind bei 25° die folgenden: Ameisensäure, $K_s^{25^{\circ}} = 2,14 \times 10^{-5}$, Essigsäure $1,86 \times 10^{-5}$, Propionsäure $1,45 \times 10^{-5}$, n-Buttersäure $1,56 \times 10^{-5}$, Isobuttersäure $1,60 \times 10^{-5}$, n-Pentanonsäure $1,60 \times 10^{-5}$, Acrylsäure $5,6 \times 10^{-5}$, α, β -Pentenonsäure $1,48 \times 10^{-5}$, β, γ -Pentenonsäure $3,35 \times 10^{-3}$, α -Chlorbuttersäure $1,39 \times 10^{-5}$, β -Chlorbuttersäure $8,59 \times 10^{-5}$, γ -Chlorbuttersäure $3,0 \times 10^{-3}$, α -Brompropionsäure $1,38 \times 10^{-3}$, β -Brombuttersäure $9,8 \times 10^{-5}$, Jodessigsäure $7,5 \times 10^{-4}$, α -Oxypropionsäure $1,38 \times 10^{-4}$, β -Oxypropionsäure $3,1 \times 10^{-5}$, Benzoesäure $6,9 \times 10^{-5}$, o-Toluylsäure $1,25 \times 10^{-4}$, m-Toluylsäure $5,1 \times 10^{-5}$, p-Toluylsäure $5,1 \times 10^{-5}$, o-Chlorbenzoesäure $1,32 \times 10^{-5}$, Salicylsäure $1,04 \times 10^{-3}$. Die Negativitäten der entsprechenden Säureradikale sind aus der Arbeit von DERICK (Journ. Amer. Chem. Soc. 33. 1152; C. 1911. II. 1759) zu ersehen, die für Chloracetyl ist 355.

Die Ionisationskonstanten für p-Acetylaminoacetophenon u. p-Propionylamino-propiofenon sind basisch und der Ordnung 10^{-12} , wodurch gezeigt wird, daß die einfache Substitution von Acylradikalen des Amidostickstoffs aromatischer Aminoketone nicht ausreicht, um die anfängliche basische Natur der Aminoketone zu überwinden. Die Acylradikale leiten sich in diesem Falle von Essigsäure ($K_s^{25^{\circ}} = 1,8 \times 10^{-5}$) und Propionsäure ($K_s^{25^{\circ}} = 1,4 \times 10^{-5}$) ab. Die Ionisationskonstanten von Acetanilid, Propionanilid, Benzanilid und Chloranilid sind basisch und von der Ordnung 10^{-12} ; sie zeigen, daß eine einfache Substitution der Acylradikale des Amidostickstoffs des Anilins nicht ausreicht zur Überwindung der anfänglichen basischen Natur des Anilins. In diesem Falle leiten sich die Acylradikale von SS. ab, deren Stärke von der der Propionsäure ($K_s^{25^{\circ}} = 1,4 \times 10^{-5}$) bis zu der der Chloressigsäure ($K_s^{25^{\circ}} = 1,55 \times 10^{-5}$). Die Ionisationskonstanten der isomeren p-Aminoketone (s. o.) zeigen, daß die aromatischen Aminoketone Basen sind mit Ionisationskonstanten, die in die gleiche Ordnung wie die des Anilins fällt.

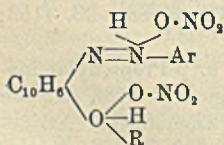
Oxim	Ionisations- konstante	Isomeres Acylamin	Ionisations- konstante
Acetophenoxim . . .	$K_b^{27^\circ} 1,16 \times 10^{-10}$	Acetanilid	$K_b^{28^\circ} 1 \times 10^{-13}$
Benzophenoxim . . .	$K_b^{24^\circ} 2,0 \times 10^{-11}$	Benzanilid	$K_b^{30^\circ} 2 \times 10^{-13}$

Diese BECKMANN'schen Umlagerungen gehorchen ebenfalls dem von den Vff. aufgestellten Leitsatz über irreversible intramolekulare Umlagerungen.

Da die Ionisationskonstanten von Anilin (vgl. H. LUNDÉN, Affinitätsmessungen) bei verschiedenen Temp. bekannt sind, so haben Vff. Anilinsgg. verschiedener Konzentrationen als Standard (OH)-Ion-Konzentrationen verwendet. Beim Messen der basischen Konstanten ist es ratsam, die Standardlg. zu verdünnen, entsprechend der schweren Löslichkeit der Acylamine und Aminoketone. Der Vorteil besteht darin, daß der Experimentator unabhängig von der Ionisationskonstante des Indicators ist und einen Indicator auswählen kann, der große Farbenänderungen bei kleinen Änderungen in der H^+ - u. $(OH)^-$ -Ionen Konzentration gibt. Für genügend l. SS. und Basen werden die Ionisationskonstanten mit einem Fehler von 2% bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1269—89. Sept. [23/7.] Urbana, Illinois. Lab. of Org. Chem. of the Univ. of Illinois.) STEINHORST.

G. Charrier und G. Ferreri, Esterifizierung von o-Oxyazoverbindungen.

III. Mitteilung. (II. Mitteilung siehe S. 671, vgl. auch S. 1297.) Beschrieben werden die Nitrats von Äthern der Arylazo- β -naphthole. Sie entstehen durch Zufügen einer äth. Lsg. von Salpetersäure (s. S. 1298) in geringem Überschuß zur Ä.-Lsg. der Äther. Sie sind im allgemeinen wohlkristallisierte Substanzen, enthalten 2 Mol. HNO_3 und sind leicht in reinem Zustande darzustellen, da sie in HNO_3 -haltigem Ä. so gut wie unl. sind. Ll. in A. unter partieller Zers., mäßig l. in Chlf., wl. in Ä., Bzl. und Lg.; krystallisieren zum größten Teil aus Chlf., einige auch aus Bzl.; unverändert l. in verd. HNO_3 , werden sie von W. langsam hydrolysiert; stabil an der Luft, lassen sich lange aufbewahren, manche, wie z. B. das Nitrat des Phenylazo- β -naphtholäthyläthers, zers. sich spontan. Im allgemeinen sind sie viel stabiler wie die Chlorhydrate und verlieren die S. selbst im Vakuum nicht. Im Gegensatz zu den Chlorhydraten haben sie einen scharfen F., indessen erweist sich die geschm. M. als ein Gemisch von 1-Nitro-2-naphtholäther u. Aryldiazoniumnitrat; erhitzt man etwas über den F., so tritt lebhafte Zers. und Gasentw. ein, und man erhält nur noch Nitronaphtholäther. Die für die Nitrats möglichen Formeln werden nochmals erörtert, und entscheiden sich Vff. wie bisher für die nebenstehende Formulierung. Die nach dieser Formel erklärte Zers. gibt zugleich eine experimentelle Bestätigung der BLOOMSTRAND'schen Diazoniumsalzformel.



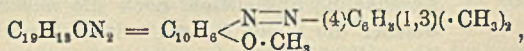
Experimenteller Teil. Nitrat des Phenylazo- β -naphtholmethyläthers, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot 2HNO_3$, rote Nadeln mit metallischem Reflex, goldgelbe Blättchen aus Chlf., F. 67°, zers. sich bei 69—70° unter heftiger Gasentw.; l. unter partieller Zers. in A., wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg.; Einw. von W. und von Wärme normal. — Nitrat des Phenylazo- β -naphtholäthyläthers, $C_{13}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, rubinrote, prismatische Tafeln mit cautharidengrünem Reflex, F. 80—81° unter lebhafter Zers.; wl. in Ä., leichter in A. unter partieller Dissoziation, l. in Chlf., fast unl. in Bzl. und Lg.; an der Luft lange Zeit beständig, wird von W. langsam hydrolysiert. — o-Toluolazo- β -naphtholmethyläther, Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, B. aus den Komponenten in Ä.; grüne, metallglänzende Nadeln; wird beim Erwärmen in HCl, Methylchlorid u. o-Toluolazo- β -naphthol gespalten, W. hydrolysiert augenblicklich.

Nitrat, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, nadelförmige, cantharidengrüne Krystalle, F. 71° unter Zers.; ll. in reinem Ä. u. in A., wl. in Lg. u. Bzl., mäßig l. in Chlf.; W. hydrolysiert leicht; bei vorsichtigem Erwärmen entstehen 1-Nitro-2-naphtholmethyläther u. o-Toluoldiazoniumnitrat. — Nitrat des o-Toluolazo- β -naphtholäthyläthers, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen, F. $62-63^\circ$ unter Zers.; mäßig l. in A. und Chlf., weniger l. in HNO_3 -haltigem Ä., in Bzl. u. Lg.; liefert bei vorsichtigem Erwärmen ebenfalls 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und o-Toluoldiazoniumnitrat. — Nitrat des m-Toluolazo- β -naphtholmethyläthers, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen, F. 72° unter Zers., zers. sich bei $74-75^\circ$ unter Gasentw.; ll. in A., Chlf., weniger in Ä. u. Bzl., swl. in Lg.; Spaltung bei vorsichtigem Erhitzen analog der vorhergehenden Verb., W. hydrolysiert. — Nitrat des m-Toluolazo- β -naphtholäthyläthers, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen, F. 84° unter Zers.; l. in A. und Chlf., wl. in HNO_3 -haltigem Ä., fast unl. in Bzl. und Lg.; wird durch Wärme in 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und m-Toluoldiazoniumnitrat zerlegt; W. hydrolysiert. — p-Toluolazo- β -naphtholmethyläther, Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, rote, goldglänzende Nadeln aus der Ä.-Lsg.; zers. sich bei etwa 100° in HCl , Methylchlorid u. p-Toluolazo- β -naphthol; W. hydrolysiert augenblicklich. Bromhydrat, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HBr$, grüne Nadeln mit metallischem Reflex. Nitrat, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln, F. 77° unter Zers.; wl. in Ä., leichter l. in A. unter starker Dissoziation, unl. in Bzl. und Lg., zll. in w. Chlf.; spaltet in der Nähe seines F. leicht in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther u. p-Toluoldiazoniumnitrat; W. hydrolysiert leicht. — Nitrat des p-Toluolazo- β -naphtholäthyläthers, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, granatrote, goldglänzende Blättchen, F. 94° unter Zers. und Gasentw.; reichlich l. in A. und Chlf., weniger in Ä. und Bzl. besonders in Ggw. von HNO_3 , fast unl. in Lg. und PAc.; Spaltung bei 100° analog wie beim Methyläther; W. hydrolysiert.

as-o-Xylolazo- β -naphthol, $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N=N(4) \cdot C_6H_5(1,2) \cdot (CH_3)_2 \\ O-H \end{array} \right.$, kirsch-

rote, goldglänzende Nadeln aus A., F. 146° ; wl. in w., swl. in k. A., leichter l. in Ä., sl. in Chlf. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — Methyläther, $C_{19}H_{18}ON_2 = C_{18}H_{16}N_2 \cdot O \cdot CH_3$, ziegelrote, prismatische Blättchen aus A., F. 106° ; reichlich l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, zll. in verd. S. auch in der Kälte, wird beim Erwärmen damit verseift. Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, rote Nadeln. Bromhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HBr$, granatrote Nadelchen. Nitrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, kaffeebraune, goldglänzende Schuppehen, F. $87-88^\circ$ unter Zers.; wl. in Ä., Bzl. u. Lg., ll. in A. u. Chlf.; wird nahe dem F. zers. in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther und as-o-Xyloldiazoniumnitrat; W. hydrolysiert. — Äthyläther des as-o-Xylolazo- β -naphthols, $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{18}H_{16}N_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, hellrote, goldglänzende Nadeln aus A., F. $94-95^\circ$; mäßig l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie A., Ä., Bzl., Chlf. und Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, l. auch in verd. SS., wird beim Kochen damit verseift. Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl$, kaffeebraune Nadelchen mit Metallreflex. Bromhydrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HBr$, rote Nadelchen.

Methyläther des as-m-Xylolazo- β -naphthols,



granatrote, prismatische Blättchen mit violettem Reflex, F. $72-73^\circ$; mäßig l. in h. A., weniger in k., ll. in Ä., Chlf. und Bzl., l. auch in verd. SS., ll. in konz. mit roter Farbe; wird beim Aufkochen mit verd. SS. verseift zu as-m-Xylolazo- β -naphthol (F. $163-164^\circ$), Reduktion ergibt as-m-Xylidin und 1-Amino-2-naphtholmethyläther. Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, und Bromhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HBr$,

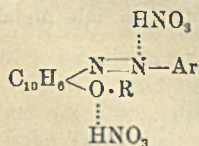
granatrote, mkr. Nadeln. Nitrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Nadeln, F. 83° unter Zers., lebhaftes Gasentw. bei 84°, bei vorsichtigem Erhitzen tritt (ca. beim F.) Spaltung ein in *as-m-Xyloldiazoniumnitrat* und 1-Nitro-2-naphtholmethyläther; ll. in A., weniger in Ä., l. in Chlf. und in w. Bzl., unl. in Lg.

as-m-Xylolazo-β-naphthylamin, $C_{18}H_{17}N_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \cdot (4) \cdot C_8H_5(1,3) \cdot (CH_3)_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, orangefarbene Blättchen aus A., F. 128°; mäßig l. in w. A., wl. in k., ll. in Ä., Bzl. und Chlf., swl. in Lg.; ll. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — 1,6-Dinitro-2-naphtholmethyläther, $C_{11}H_8O_2N_2$, B. aus 1-Nitro-2-naphtholmethyläther und HNO_3 (D. 1,40); F. 157–158°. — Äthyläther des *as-m-Xylolazo-β-naphthols*, $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{18}H_{16}N_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, granatrote Nadeln, F. 47°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln, ll. in konz. H_2SO_4 und in verd. SS. unter Rotfärbung Chlorhydrat, $C_{30}H_{30}ON_2 \cdot 2HCl$, kaffeebraune Nadeln. Bromhydrat, $C_{30}H_{30}ON_2 \cdot 2HBr$, granatrote Nadeln. Nitrat, $C_{30}H_{30}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Nadeln, F. 82° unter Zers.; l. in A. und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., swl. in Lg. Spaltung beim Erwärmen normal, W. hydrolysiert.

Methyläther des *p-Xylolazo-β-naphthols*, $C_{19}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6 [O \cdot CH_3] \cdot N=N \cdot (2)C_8H_5(1,4) \cdot (CH_3)_2$, granatrote, prismatische Tafeln aus A., F. 91–92°; reichlich l. in A., Ä., Bzl. und Chlf., weniger in Lg.; l. in konz. Mineralsäuren unter Rotfärbung. Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, granatrote Nadelchen. Bromhydrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen. Nitrat, $C_{19}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Plättchen, F. 75° unter Zers.; l. in A. und Chlf., wl. in Ä., Bzl. und Lg. — *p-Xylolazo-β-naphtholäthyläther*, $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{18}H_{16}N_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, rote, lamellenartige Aggregate oder granatrote Nadeln aus A., F. 61–62°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, l. auch in verd. SS. Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl$, kupferrote, zu Warzen vereinigte Nadeln. Bromhydrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HBr$, kupferrote Nadelchen. Nitrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelrote, prismatische Plättchen mit Metallganz, F. 71° unter Zers.; Löslichkeiten, Einw. von Wärme und Hydrolyse wie bei dem Methylätherderivat.

α-Naphthalinazo-β-naphtholmethyläther, $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_6 [O \cdot CH_3] \cdot N=N \cdot (\alpha)C_{10}H_7$, Chlorhydrat, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, blauviolette, metallisch glänzende Nadelchen; ziemlich stabil an trockener Luft, wird durch Feuchtigkeit, sowie durch W. leicht hydrolysiert; zers. sich bei etwa 100° in *α-Naphthalinazo-β-naphthol* (F. 230°), Methylchlorid u. HCl. Bromhydrat, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot 2HBr$, braugrünlliche, irisierende Nadeln; Spaltung durch Wärme u. Hydrolyse analog wie beim Chlorhydrat. (Gazz. chim. ital. 43. II. 211–27. 20/8. [Mai.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSZNY.

G. Charrier und G. Ferreri, *Esterifizierung von o-Oxyazoverbindungen*. IV. Mitteilung. (III. Mitt. s. vorsteh. Ref.) In Fortsetzung der vorhergehenden Arbeit werden beschrieben die Nitrate der Äther der Anisyl- und Phenetylazo-β-naphthole, sowie diejenigen der Nitroarylazo-β-naphtholäther. Auch hier verläuft



die Spaltung beim Erhitzen analog wie bei den vorhergehenden, ihre Konstitution ist also die gleiche (s. vorsteh. Ref.). In Betracht zu ziehen wäre (nach WERNERSCHEN Anschauungen) vielleicht noch die nebensteh. Formel, in welcher die S. als Ganzes mittels einer Nebervalenz an das O-, bzw. N-Atom gebunden erscheint. Die endgültige Entscheidung über die Frage dürfte vielleicht die Unters. des Absorptionsspektrums liefern.

Experimenteller Teil. Methyläther des *o-Anisylazo-β-naphthols* (I.), Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, granatrote Nadelchen; Bromhydrat, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HBr$, braunrote Nadelchen; werden beide beim Erwärmen unter Abspaltung von

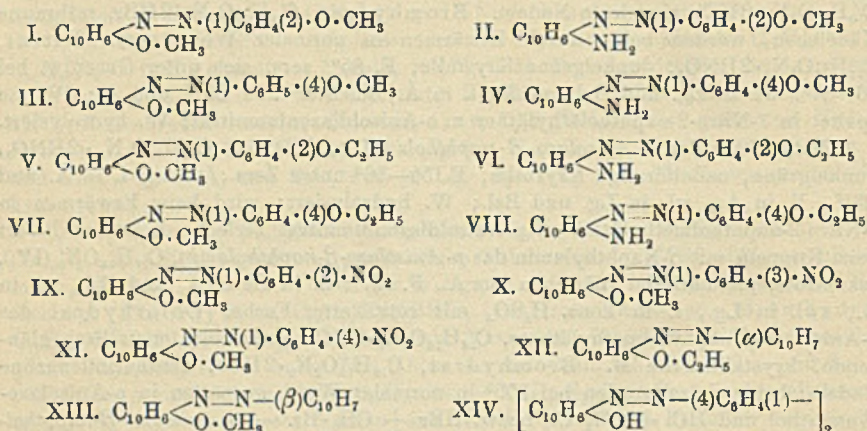
HCl und Methylchlorid, bezw. HBr und Methylbromid zers. Nitrat, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelgrüne Nadeln, F. 90—91° unter Zers.; ll. in A. und Chlf., weniger l. in Ä. u. Bzl., swl. in Lg.; wird bei vorsichtigem Erhitzen gespalten in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther und *o*-Anisoldiazoniumnitrat. Letzteres, zur Kontrolle auch durch Diazotieren von *o*-Anisidin dargestellt, liefert, mit β -Naphthylamin gekuppelt, *o*-Anisolazo- β -naphthylamin, $C_{17}H_{15}ON_3$ (II.), granatrote Prismen aus A., F. 133—134°; wl. in PAe., ll. in Chlf., Ä. und Bzl., wl. in w. A., swl. in k., l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — *o*-Anisolazo- β -naphtholäthyläther (analog I.), Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HCl$, ziegelrote Nadeln. Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HBr$, rotbraune Nadelchen, werden beide durch Erwärmen in normaler Weise zers. Nitrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelgrüne Krystalle, F. 85°, zers. sich unter Gasentw. bei 86—87°; wl. in Lg. und Bzl., mäßig l. in Ä., leichter l. in Chlf. und A.; Wärme spaltet in 1-Nitro-2-naphtholäthyläther u. *o*-Anisoldiazoniumnitrat; W. hydrolysiert.

Methyläther des p-Anisolazo- β -naphthols (III.), Nitrat, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle, F. 55—56° unter Zers.; mäßig l. in Ä. und Chlf., ll. in A., wl. in Lg. und Bzl.; W. hydrolysiert; wird beim Erwärmen in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther u. *p*-Anisoldiazoniumnitrat zerlegt. Letzteres liefert beim Kuppeln mit β -Naphthylamin das *p*-Anisolazo- β -naphthylamin, $C_{17}H_{15}ON_3$ (IV.), granatrote, prismatische Blättchen aus A., F. 127°; ll. in Chlf., Ä. und Bzl., wl. in A., swl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. Chlorhydrat des *p*-Anisolazo- β -naphtholmethyläthers, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, granatrote, metallisch glänzende, krystallinische M. Bromhydrat, $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HBr$, cantharidengrüne Nadeln; beide Salze werden bei 100° in normaler Weise gespalten in *p*-Anisolazo- β -naphthol und $HCl + CH_3 \cdot Cl$, bezw. $HBr + CH_3 \cdot Br$. — *p*-Anisolazo- β -naphtholäthyläther (analog III.), Nitrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen aus Ä., F. 67° unter Zers.; ll. in A. und Chlf., weniger in Ä., swl. in Lg. u. Bzl.; W. hydrolysiert, Wärme zers. in 1-Nitro-2-naphtholäthyläther u. *p*-Anisoldiazoniumnitrat. Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen aus Ä., Wärme spaltet leicht.

o-Phenetolazo- β -naphtholmethyläther (V.), Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HCl$, granatrote Krystalle aus Ä.; mäßig stabil an der Luft, W. spaltet, Wärme zersetzt. Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen, wenig stabil an der Luft, wird durch W. sofort hydrolysiert, durch Erwärmen in normaler Weise gespalten. Nitrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, grünbraune Blättchen aus HNO_3 -haltigem Ä., wird beim Trocknen dunkelrot, gepulvert rotviolett; F. 92—93° unter Zers.; ll. in A. und Chlf., weniger in Ä., fast unl. in Bzl. und Lg.; spaltet, etwa bis zum Schmelzen erhitzt, leicht in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther u. *o*-Phenetoldiazoniumnitrat. — *o*-Phenetolazo- β -naphtholäthyläther (analog V.), Bromhydrat, $C_{20}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HBr$, braune Blättchen, wird beim Erhitzen in Äthylbromid, HBr u. *o*-Phenetolazo- β -naphthol gespalten. Nitrat, $C_{20}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, grüne Nadelchen, F. 86° unter Zers.; mäßig l. in A., Chlf., weniger in Ä., Bzl. u. Lg.; wird von W. hydrolysiert; zers. sich beim Schmelzen in 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und *o*-Phenetoldiazoniumnitrat. Letztere Verb. gibt mit β -Naphthylamin in A. das *o*-Phenetolazo- β -naphthylamin, $C_{18}H_{17}ON_3$ (VI.), rote Blättchen aus A., F. 117°; ll. in Chlf., Ä. und Bzl., mäßig l. in w., wl. in k. A., fast unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe.

Methyläther des p-Phenetolazo- β -naphthols (VII.), Chlorhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HCl$, dunkelrote, mkr. Krystalle; Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen, Spaltung beim Erwärmen normal. Nitrat, $C_{19}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, grüne Nadeln aus Ä., F. 71° unter Zers.; mäßig l. in A. und Chlf., weniger in Ä. und Bzl., fast unl. in Lg.; wird von W. dissoziiert; beim Erwärmen auf den F. entstehen 1-Nitro-2-naphtholmethyläther und *p*-Phenetoldiazoniumnitrat. Letzteres

gibt mit β -Naphthylamin das *p*-Phenetolazo- β -naphthylamin, $C_{18}H_{17}ON_3$ (VIII.), orangegelbe, goldglänzende Blättchen aus A., F. 133–134°; ll. in Chlf. und Bzl., relativ wl. in w., swl. in k. A., fast unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — *p*-Phenetolazo- β -naphtholäthyläther (analog VII.), Nitrat, $C_{20}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$, rotgelbe, goldglänzende Lamellen aus Ä., F. 73–74° unter Zers.; ll. in A. und Chlf., wl. in Ä., Bzl. und Lg.; wird leicht von W. hydrolysiert und spaltet etwa beim F. in bekannter Weise. Bromhydrat, $C_{20}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HBr$, goldgelbe Plättchen, spaltet sich beim Erwärmen mit großer Leichtigkeit.



Methyläther des o-Nitrobenzolazo- β -naphthols, $C_{17}H_{13}O_3N_3$ (IX.), granatrote Blättchen aus A., F. 136–137°; mäßig l. in A., weniger in Ä., sl. in Chlf. und Bzl., swl. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; unl. selbst in sd., verd. SS., wird dabei leicht verseift. Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$, kaffeebraune Nadelchen. Bromhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HBr$, hellbraune, krystallinische Masse. Nitrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, ziegelrote Krystalle, F. 103°; wl. in Ä., Chlf., Bzl. und Lg., wird von A. fast vollständig zers., von W. hydrolysiert. — *o-Nitrobenzolazo- β -naphtholäthyläther*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$ (analog IX.), granatrote Tafeln aus A., F. 111°; wl. in der Kälte, leichter in der Wärme in A. und Ä., ll. in Bzl., Toluol und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung, wird beim Aufkochen mit verd. SS. verseift. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HCl$, und das Bromhydrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HBr$, bilden ziegelrote Krystalle, die beim Erwärmen leicht spalten. Nitrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, dunkelrote, metallglänzende Blättchen, F. 105° unter Zers., wird von A. und Ä. leicht dissoziiert, wl. in den anderen Solvenzien, wird von W. dissoziiert; beim Erwärmen tritt Spaltung ein.

Methyläther des m-Nitrobenzolazo- β -naphthols (X.), Nitrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, goldgelbe Blättchen, F. 66–68° unter Zers.; ll., besonders in der Wärme, in A. u. Chlf., aber mit starker Dissoziation, weniger l. in Bzl. und Lg.; wird von W. hydrolysiert. — *m-Nitrobenzolazo- β -naphtholäthyläther* (analog X.), Bromhydrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HBr$, ziegelrote Krystalle. Nitrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, goldgelbe Blättchen, F. 70° unter Zers.; Eigenschaften und Löslichkeit analog den Nitraten der o-Isomeren, Stabilität geringer wie diese.

Methyläther des p-Nitrobenzolazo- β -naphthols, $C_{17}H_{13}O_3N_3$ (XI.), granatrote, irisierende Blättchen, F. 128–129°; mäßig l. in A., sl. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä., fast unl. in Lg., unl. in verd. SS., l. in konz. unter Rotfärbung. Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$, ziegelrote Krystalle. Bromhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen. Nitrat, $C_{17}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen, F.

75° unter Zers.; l. unter partieller Dissoziation in A., leichter l. in Chlf., swl. in Ä., Bzl. und Lg.; wird durch W. hydrolysiert, zers. sich beim Erwärmen. — *p*-Nitrobenzolazo- β -naphtholäthyläther, $C_{18}H_{15}O_3N_3$ (analog XI.), granatrote Blättchen aus A., F. ca. 186°; mäßig l. in A. u. Ä., ll. in Chlf., Bzl. und Toluol, wl. in Lg., unl. in verd. SS., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; wird beim Aufkochen mit verd. SS. leicht verseift. Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HCl$, und Bromhydrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HBr$, bilden beide ziegelrote Krystalle und zers. sich augenblicklich mit W., beim Erwärmen werden sie in bekannter Weise gespalten. Nitrat, $C_{18}H_{15}O_3N_3 \cdot 2HNO_3$, cantharidengrüne Blättchen, F. 95–97° unter Zers.; zeigt die geringe Stabilität und die Löslichkeit der Nitrate der o- und m-Isomeren.

Äthyläther des α -Naphthalinazo- β -naphthols (XII.), Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, blauviolette Nadeln, stabil an trockner Luft, werden durch Feuchtigkeit leicht zers. Bromhydrat, $C_{22}H_{18}ON_2 \cdot 2HBr$, cantharidengrüne Nadeln, zers. sich leicht an feuchter Luft u. mit W. Nitrat, $C_{22}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, kupferrote Nadeln aus HNO_3 -haltigem Ä., F. 62° unter Zers.; ll. in Chlf., weniger in A. und Ä., fast unl. in Bzl. und Lg. — *Methyläther des β -Naphthalinazo- β -naphthols* (XIII.), Chlorhydrat, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, cantharidengrüne Nadeln, wenig stabil an der Luft. Bromhydrat, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot 2HBr$, kaffeebraune Nadelchen. Nitrat, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelgrüne Nadeln, F. 80–81° unter Zers.; l. in Chlf. und A., weniger in Ä., fast unl. in Bzl. und Lg.

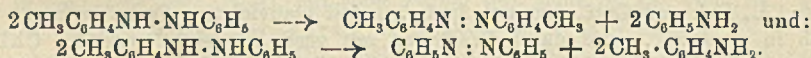
*Biphenyl-*p,p'*-bisazo- β -naphthol*, $C_{32}H_{22}O_2N_4$ (XIV.), B. aus Tetrazodiphenyl (diazotiertem Benzidin) und β -Naphthol in alkal. Lsg. Dunkelgrünes, mkr. Pulver aus Toluol, F. ca. 275°; wl. in w., swl. in k. Bzl. u. Toluol, sonst unl., l. in konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe. Überschüssiges Diäthylsulfat in Ggw. von viel 50%ig. Kalilauge führt über in den *Diäthyläther*, $C_{36}H_{30}O_2N_4$, rotes, mkr. Pulver aus A., F. ca. 98–100°; viel weniger l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als die bisher beschriebenen Äther der Arylazonaphthole, wl., selbst in der Wärme, in A., Ä., Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg., l. mit blauvioletter Farbe in konz., wie auch in verd. SS., wird durch Erwärmen mit verd. SS. leicht verseift. Chlorhydrat, $C_{36}H_{30}O_2N_4 \cdot 4HCl$, dunkelgrüne, metallglänzende, krystallinische Masse. Bromhydrat, $C_{36}H_{30}O_2N_4 \cdot 4HBr$, dunkelgrüne Krystalle mit metallischem Reflex. Nitrat, $C_{36}H_{30}O_2N_4 \cdot 4HNO_3$, dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle, mit bronceartigem Reflex, F. 60–61°; swl. in A., Ä., Bzl. und Lg., leichter l. in Chlf.; wird beim Erwärmen in 1-Nitro-2-naphtholäthyläther u. Biphenylbisdiazoniumnitrat gespalten und durch W. hydrolysiert. (Gazz. chim. ital. 43. II. 227–44. 20/8. [Juni.] Turin. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Felix H. Witt, *Über das o-Aminoazobenzol. II.* (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2380; C. 1912. II. 1354.) Nach den Unterss. von GATTERMANN und WICHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1636; C. 88. 853) muß bei der Umlagerung des Diazoaminobenzols das *o*-Aminoazobenzol neben der isomeren *p*-Verb. entstehen; es wird jedoch bei den in der Technik üblichen Verff. durch Wasserstoffentziehung in das Phenylaziminobenzol umgewandelt. Die Umlagerung der Diazoaminoverb. läßt sich nun so leiten, daß das *o*-Aminoazobenzol unverändert bleibt. Um dies zu erreichen, gibt man zu einer Lsg. von salzsaurem Anilin in Anilin bei 40° Diazoaminobenzol, erwärmt das Gemisch, das sich beim Auflösen der Diazoaminoverb. stark abkühlt, wieder auf 40°, um eine vollständige Lsg. zu erzielen, läßt dann die Lsg. erkalten u. 24 Stdn. stehen. Die Trennung des o- u. *p*-Aminoazobenzols wird durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. bewirkt. Hierbei scheidet sich zunächst die *p*-Verb. in Form ihrer wl. Benzoladditionsverb. (vgl. O. N. WITT, THOMAS, Journ. Chem. Soc. 43. 113; C. 83. 389) aus, während die *o*-Verb., die in Bzl. sl. ist, sich aus der Mutterlauge isolieren läßt. Die *Benzolverb.*

des *p*-Aminoazobenzols krystallisiert in großen, gelben Prismen und verliert an der Luft ihr Krystallbenzol unter B. eines gelben Pulvers von reinem *p*-Aminoazobenzol. Die Trennung der beiden Azoverbb. kann auch durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. bewirkt werden, worin die *p*-Verb. swl. ist. — Das *o*-Aminoazobenzol kondensiert sich mit Aldehyden zu Triazinern (vgl. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 487; 24. 1001; C. 90. I. 713; 91. I. 923, NOELTING, WEGELIN, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 30. 2595; C. 98. I. 59). — Verb. $C_{15}H_{11}N_3$ (Formel I.). Aus *o*-Aminoazobenzol in Eg. mittels 40%ig. Formaldehydls. und HCl. Gelblichweiße Nadeln aus Aceton und Aldehyd, zers. sich bei ca. 210°. — Verb. $C_{19}H_{15}N_3$ (Formel II.). Analog der vorigen Verb. mittels Benzaldehyd. Weiße Krystalle mit rötlichem Schimmer aus Ä. und A., l. in Aceton, A. u. Eg.; zers. sich bei 215°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2557—59. 27/9. 30/7.) SCHMIDT.

Geo O. Curme jr., *Die thermale Zersetzung symmetrischer Diarylhydrazine — eine Reaktion erster Ordnung.* Vf. führt die von STIEGLITZ und CURME JR. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 911; C. 1913. I. 1760) gemachten Verss. über die Umwandlung von Hydrazobenzol in Azobenzol u. Anilin weiter fort und dehnt dieselben auf weitere Diarylhydrazine aus. Das zu weiteren Verss. verwendete *p*-Methylhydrazobenzol wird durch Reduktion von *p*-Methylazobenzol mit Zinkstaub in alkal. Lsg. erhalten. Das erhaltene Prod. wird zweimal aus 95%ig. A. umkrystallisiert, F. 91°. Die völlig farblose Verb. hebt man in evakuierten, zugeschmolzenen Röhren auf. Die Prüfung der Reinheit der Substanz (99,6—100%), sowie die Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung von *p*-Methylhydrazobenzol in Anilin und *p*-Azotoluol, sowie in *p*-Toluidin und Azobenzol sind eingehend beschrieben. Die Umwandlung verläuft wie folgt:



Eine indirekte Methode ermöglicht die Best. der Menge der gebildeten Amine; es wurden 33% Anilin und 67% *p*-Toluidin gefunden. Die Geschwindigkeitsmessung ist für verschiedene Konzentrationen durchgeführt, es ergibt sich auch in diesem Falle, daß der Geschwindigkeitskoeffizient unabhängig von der Konzentration der Lsg. ist. Die Messungen stimmen mit den Anforderungen einer Rk. erster Ordnung überein. Als Mittel ergibt sich für $K_{\text{monomol.}}$ der Wert 0,001465. — Das zu den Verss. verwendete *p*-Hydrazotoluol wird durch Reduktion von Nitrotoluol mit Zinkkrystallen erhalten. F. 134°. Die Substanz wird in evakuierten, zugeschmolzenen Röhren aufgehoben. Die Reinheitsbest. der Substanz ergab 99,6 bis 100,1%. In diesem Falle ergibt sich aus zwei Best. der Wert für $K_{\text{monomol.}}$ zu 0,001605. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die zahlreichen Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 35. 1143—73. September. [3/7.] Chicago. Kent. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

Karl Lederer, *Einwirkung von Jodmethyl auf aromatische Telluridverbindungen.* Es gelang nicht, Jodmethyl mit Diphenylselenid zur Rk. zu bringen. Die aromatischen Telluride unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Sulfiden und Seleniden dadurch, daß sie sich leicht mit Jodmethyl vereinigen. Diphenyltellurid liefert mit CH_3J Diphenylmethyltelluroniumjodid; langsamer verläuft die Rk. mit der *p*-Tolylverb., noch langsamer mit Di-*o*-tolyltellurid. Die Salze sind relativ beständig; nur die *p*-Tolylverb. gibt unbeständige Salze. Durch Umsetzung mit Ag_2O erhält man aus den Jodiden die freien Basen; diese sind, mit Ausnahme

der o-Tolylverb., sirupartige, äußerst hygroskopische Öle. Sie bläuen rotes Lackmuspapier u. bräunen Curcumapapier, setzen NH_3 aus dessen Salzen in Freiheit, Schwermetalle werden als Hydroxyde gefällt. Mit KBr oder KJ entstehen die Bromide, bezw. Jodide der Tellurbasen in sehr reiner Form. Diese Basen sind nicht in stande, sich mit CO_2 zu vereinigen. Mit Jodäthyl reagiert das Diphenyltellurid nur sehr wenig; die Additionsfähigkeit gegenüber den Halogenalkylen ist also begrenzt. — Als sehr gute Methode zur Herst. von Telluridverb. erwies sich die Einw. von Telluridhalogeniden auf GRIGNARDSche Lsgg., wobei als Nebenprodd. die Ditelluride auftreten.

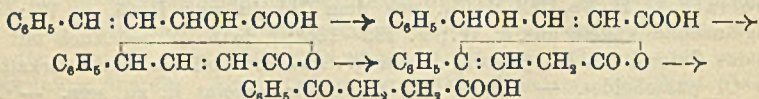
Diphenylmethyltelluroniumsalze, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{CH}_3)$ -Anion. Jodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{JTe}$, durch 48-stdg. Einw. von Jodmethyl auf Diphenyltellurid. Krystallisiert mit 1 Mol. CH_3J , das bei 60° entweicht; bei längerem Erhitzen wird die Substanz schmierig u. zerfällt in ihre Komponenten. Das Krystall- CH_3J kann auch entfernt werden, wenn man das Prod. längere Zeit unter Ä. stehen läßt. Farblose Nadeln aus h. W.; F. 123 — 124° unter Zers., wenn das Bad auf 110° erhitzt war, sonst 2 — 3° tiefer; swl. in k. W.; leichter in h. W. Aus w. A. erhält man in geringer Menge kleine Nadeln. Unl. in Ä., sl. in k. Chlf. Wird das Jodid mit Dimethylanilin nur kurz aufgeköcht, so entsteht Phenyltrimethylammoniumjodid u. Diphenyltellurid. Durch einige Minuten langes Kochen zerfällt das Jodid in seine Komponenten. — Bromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrTe}$, aus dem Chlorid durch KBr; durch Kochen des Jodids in W. mit AgBr; kleine Säulen aus W.; F. 137 — 138° ; wl. in W., unl. in Ä., spielend ll. in Chlf. A. bewirkt Zerfall in die Komponenten. — Chlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClTe}$, aus dem Jodid durch Kochen mit AgCl; F. 129 — 130° unter Zers.; sl. in W. u. Chlf.; wird durch w. A. gespalten. — Nitrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NTe}$, aus dem Jodid in W. durch AgNO_3 ; meist verwachsene, rhombische Tafeln aus W.; F. 168 — 169° ; ll. in w. W. u. A. — Chloroplatinat, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Te}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, mkr., längliche Plättchen aus h. W.; F. 157 — 158° unter vorherigem Erweichen; swl. in h. W. u. A. — Chromat, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Te}_2\text{H}_2\text{CrO}_4$, hellorangerote Nadelchen aus h. W.; sintert bei 147 — 148° , F. 151° ; l. in h. W. — Dichromat, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Te}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, orangerote, vierseitige Blättchen aus h. W.; beginnt von 153° ab sich zu zers.; l. in h. W. — Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Te}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus dem Chlorid in W. u. Pikrinsäure; 2 — 3 cm lange Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus h., verd. wss. Lsg.; F. 93 — 94° ; wl. in h. W. — HgCl_2 -Doppelsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Te}, \text{HCl}, \text{HgCl}_2$, aus dem Chlorid und HgCl_2 in W.; weiße, seidenglänzende Nadeln aus h. W.; F. 135 — 136° ; l. in h. W. — Auch mit AuCl_3 bildet das Chlorid ein Doppelsalz, das in W. swl. ist und sich beim Erkalten als dickes Öl ausscheidet. — Das CuCl_2 -Doppelsalz scheint ll. zu sein. — ZnCl_2 -Doppelsalz, kleine, weiße Schuppen aus W.; F. 149 — 150° unter vorangehendem Sintern. — Diphenylmethyltelluroniumhydroxyd, durch Schütteln von Jodid u. Ag_2O in W.; blasige M. beim Eindunsten der Lsg. im Vakuum; besitzt einen an Piperidin oder Pyrrolidin erinnernden Geruch; äußerst hygroskopisch. Liefert beim Erwärmen in W. ziemlich rasch das Diphenyltellurid. Reagiert in wss. Lsg. stark alkal. gegen Lackmus u. Curcuma; fällt aus Schwermetallsalzen die Hydroxyde. Mit KBr oder KJ entsteht Bromid, bezw. Jodid in sehr reiner Form. Mit HCl, HBr, HJ bilden sich wieder die entsprechenden Salze. Beim Kochen mit konz. NH_4Cl -Lsg. entweicht NH_3 .

Durch Einw. von Jodäthyl auf Diphenyltellurid erhielt man stets nur sehr geringe Mengen Rk.-Prod. — *Di-p-tolylmethyltelluroniumsalze*, $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{CH}_3)$ -Anion. Jodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{JTe}$, aus Jodmethyl u. Di-p-tolyltellurid (impfen!). Krystallisiert mit 1 Mol. CH_3J , das durch Übersichten mit Ä. entfernt werden kann; schm., rasch erhitzt, bei 85 — 86° unter teilweiser Zers.; der F. ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens; spielend ll. in Chlf.; kaum l. in k. W.; sd. W. zers. Ausbeute fast quantitativ. Die Salze scheinen nicht sehr beständig zu sein;

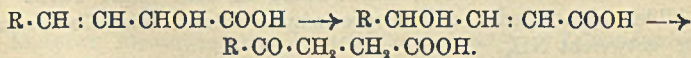
sie wurden meist harzig oder unrein erhalten. Chlorid, aus dem Jodid durch AgCl. Bromid, F. 73—74° unter vorübergehendem Sintern. Dichromat, aus h. W., schm. unter vorherigem Sintern bei 54—55°. Chloroplatinat, gelbbraun, amorph aus h. W., sintert bei 80%, schm. bei 104—105°. ZnCl₂-Salz, harzig. AuCl₃-Salz, F. 35 bis 36°. CuCl₂-Salz scheint ll. zu sein. — Pikrat, C₁₅H₁₆Te, C₆H₅O₇N₃, lange, gelbe Nadeln aus h. W., erweicht bei 153°, F. 157—158°; l. in h. W. — HgCl₂-Doppelsalz, C₁₅H₁₇ClTe, HgCl₂, aus dem Chlorid und HgCl₂ in W.; regellose Blättchen aus h. W.; fühlt sich fettig an; F. 149—150° unter lebhaftem Aufschäumen unter vorherigem Sintern; l. in h. W. — Di-*o*-tolylmethyltelluroniumhydroxyd, analog der Phenylverb.

*Di-*o*-tolylmethyltelluroniums*salze, (o-CH₃·C₆H₄)₂Te(CH₃)-Anion. Jodid, C₁₅H₁₇TeJ, durch 14-tägiges Stehen der Telluridverb. in Jodmethyl; kleine, glasglänzende Krystalle (aus sd. W.); F. (rasch erhitzt) 125—126°; ll. in w. Chlf., wl. in k. und h. W.; A. zers. — Bromid, C₁₅H₁₇TeBr; kleine Prismen aus W.; F. (rasch erhitzt, Bad 120°) 134—135°; spielend ll. in Chlf., wl. in W. — Nitrat, C₁₅H₁₇TeNO₃, sechseckige Tafeln aus W.; F. 155—157°; wird leicht citronengelb. — Pikrat, C₁₅H₁₆Te, C₆H₅O₇N₃, längliche Plättchen mit schiefen Endflächen aus h. W.; F. 143 bis 144°. — Chloroplatinat, C₃₀H₃₄Te₂PtCl₆, mkr., vierseitige Säulen aus W.; sintert bei 180°, F. 186°. — Dichromat, C₃₀H₃₄Te₂Cr₂O₇, orangefarbene Nadeln aus h. W.; F. (schnell erhitzt) 171—172° unter Zers.; der F. ist wesentlich abhängig von der Art des Erhitzens. — Chromat, C₃₀H₃₄Te₂CrO₄, kleine, gelbe Säulen aus W.; F. 161—162°. — HgCl₂-Doppelsalz, C₁₅H₁₇ClTeHgCl₂, verfilzte Nadeln aus W.; F. 134—135° unter Zers. — Basisches ZnCl₂-Doppelsalz, (o-CH₃·C₆H₄)₂Te(CH₃)Cl, Zn(OH)Cl, mkr. Säulen aus h. W. — Di-*o*-tolylmethyltelluroniumhydroxyd, analog der Phenylverb.; nicht hygroskopische, halbfeste M.; läßt sich in W. unzers. kochen. (LIEBIGS Ann. 399. 260—74. 2/9. [13/6.] Brüssel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Bongault, *Über die Isomerisierung der β,γ-ungesättigten α-Oxysäuren in γ-Ketosäuren*. Vf. weist darauf hin, daß durch die ihm geglückte Isolierung der Phenyl-γ-oxycrotonsäure (S. 39) die Richtigkeit des ersten Teiles der ERLÉNMEYER-Schen Hypothese:



erbracht sein dürfte. Die Annahme einer intermediären B. von Lactonen im weiteren Verlauf der Isomerisierung ist aber durchaus unnötig, da, wie Vf. l. c. gezeigt hat, die Umlagerung der Phenyl-γ-oxycrotonsäure in Benzoylpropionsäure ebenso leicht durch Alkalien, welche die Mitwirkung der Lactone ausschließen, wie durch starke SS. hervorgerufen wird. Der Reaktionsverlauf dürfte also folgender sein:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 403—5. [25/8.*])

DÜSTERBEHN.

Enrico Rimini, *Neue Untersuchungen über das Santenon*. I. Mitteilung. In Fortsetzung der Unterss. von ANGELI und Vf. (Gazz. chim. ital. 26. II. 36; C. 97. I. 417 u. Gazz. chim. ital. 30. I. 599) über die Einw. von HNO₂ auf Fenchon- und Campherxim hat Vf. das niedere Homologe dieses letzteren, das Santenon-

oxim (π -Norcampheroxim), derselben Behandlung unterworfen. Einw. von konz. H_2SO_4 auf das aus dem Oxim des Santenons, des natürlichen sowohl wie des synthetischen, durch HNO_3 entstehende Pernitrosoderivat liefert neben Santenon die Verb. $C_9H_{14}O$, vom Vf. *Isosantenon* genannt. Dieselbe ist gesättigt, da sie permanganatbeständig ist, und weil bei der Oxydation mit $NaOBr$ oder $KMnO_4$ in der Wärme daraus eine einbasische, gesättigte S. $C_7H_{11}\cdot CO_2H$ erhalten wird. Das Prod. der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte dagegen ist eine α -Ketonsäure $C_7H_{11}\cdot CO\cdot CO_2H$. Aus der B. dieser beiden SS., aus der B. von Jodoform mit $J + KOH$, sowie aus der B. eines Dibromisantenons, welches bei der Oxydation mit Hypobromit dieselbe S. $C_7H_{11}\cdot CO_2H$ liefert, folgert Vf. die Anwesenheit einer Acetylgruppe im Mol., also Isosantenon = $C_7H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$, Dibromisantenon $C_7H_{11}\cdot CO\cdot CHBr_2$. Wahrscheinlich ist ferner die Anwesenheit eines 5-Ringes im Mol., wobei also eine Sprengung des äußeren 6-Ringes unter Intaktbleiben der Brücke anzunehmen wäre.

Experimenteller Teil. *Santenonoxim*, $C_9H_{16}ON$. Bei der Darst. aus synthetischem Santenon nach den Vorschriften von SEMMLER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 127; C. 1908. I. 635) erhält man im Gegensatz zu dem natürlichen, fl. Oxim ein festes Prod. Blättchen aus PAe., F. 80–81°; sl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Bei der Einw. von Nitrit auf die chlorwasserstoffsäure Lsg. des Santenonoxims entsteht statt des erwarteten Pernitrosoderivats ein *blaues Öl*, Kp.₉₁ 113–116°, $C_9H_{14}NOCl$, welches selbst in äth. Lsg. nach wenigen Tagen farblos wird und mit Semicarbazid das Semicarbazon des Santenons (F. 224°)

liefert, also wahrscheinlich die Gruppe $\begin{matrix} >C < \\ & NO \\ & Cl \end{matrix}$ besitzt. — *Pernitrososantenon*, B. nach den Vorschriften für die Darst. des Pernitrosotanacetons (vgl. Gazz. chim. ital. 30. I. 602; C. 1900. I. 1026). Man erhält so ein gelbes Öl, verschieden von Santenon, das ein Gemisch ist. Reinigung durch Fraktionierung versagt, da das Pernitrososantenon ebenso wie die anderen fl. Pernitrosoderivate beim Erwärmen unter Entw. nitroser Gase zersetzt wird. Die Ggw. des Pernitrososantenons wurde nachgewiesen durch Kochen mit KOH, es entsteht mit Wasserdämpfen flüchtiges *Santenon*, und durch Behandeln mit Hydroxylamin oder Semicarbazid in A., unter Abspaltung von Stickoxydul entsteht *Santenonoxim* — Krystalle aus PAe., F. 80 bis 81° —, bezw. *Santenonsemicarbazon* — F. 224° unter Zers. — Da die Rk. mit Semicarbazid fast quantitativ verläuft, berechnet sich aus der Ausbeute an Semicarbazon die Anwesenheit von ca. 30% an Pernitrosoderivat in dem Gemisch.

Beim Behandeln des oben erwähnten Gemisches mit konz. H_2SO_4 nach den Vorschriften für die Darst. von Isocampher aus Pernitrosocampher und -fenchon erhält man ein leicht gelbliches Öl, welches beim Behandeln mit Semicarbazid ein weniger l. Prod., *Semicarbazon des Santenons* (F. 224° unter Zers.), und ein leichter l., das *Semicarbazon des Isosantenons*, $C_{10}H_{17}ON_2$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 172–175°, liefert. Bei der Zers. desselben mit konz. H_2SO_4 oder mit Phthal säureanhydrid und Wasserdampfdest. entsteht *Isosantenon*, $C_9H_{14}O$, fast farbloses Öl von Pfefferminzgeruch, Kp. 180–186°, Kp.₂₅ 89–91°, reagiert augenblicklich mit Permanganat, diese Rk. wird jedoch verursacht durch Spuren von Verunreinigungen von starkem Reduktionsvermögen, zur Reinigung wurde es daher versetzt mit 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. unter Eiskühlung bis zur bleibenden Färbung. Das aus diesem Prod. gewonnene *Semicarbazon* schmilzt, aus A. umkrystallisiert, scharf bei 175° und lieferte bei der Zers. *Isosantenon* vom Kp. 185–186°. Dasselbe war farblos und lange Zeit beständig an der Luft. — *Isosantenonoxim*, $C_9H_{16}ON$, sirupförmiges Öl, Kp.₂₈ 155–164°, liefert beim Aufkochen mit verd. H_2SO_4 leicht Isosantenon zurück im Gegensatz zum Santenonoxim.

Dibromisantenon, $C_9H_{12}OBr_2$, B. aus Isosantenon und Brom (4 Atome) in

essigsaurer Lsg. Blättchen aus Pae., F. 47—48°, hat zu Tränen reizenden Geruch. — *Oxydation des Isosantenons*: Beim Behandeln mit KMnO_4 in alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. entsteht ein Sirup, $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, der, mit PbO_2 in Essigsäure erwärmt, reichlich CO_2 entwickelt und mit Semicarbazid ein Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, liefert, welches, aus Methylalkohol gereinigt, bei 196° schm. Bei der Oxydation in der Wärme erhält man eine *einbasische, gesättigte S. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$* , Krystalle aus W., F. 38—39°; wl. in W.; flüchtig, intensiv nach Fettsäuren ähnlich wie Valeriansäure riechend, das Ag-Salz ist swl. in W. Dieselbe S. $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ entsteht auch bei der Oxydation des Isosantenons mit frisch bereiteter NaOBr -Lsg. neben wenig Bromoform und etwas mehr CBr_4 . Unter denselben Bedingungen liefert *Oxydation des Dibromisantenons* mit NaOBr , ebenfalls neben CHBr_3 und CBr_4 , die S. $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ vom F. 39°. (R. I. Lombardo di Scienze e Lettere; Estr. dei Rend. 46. 787—96. 6/9. [3/7.*] Pavia. Chem.-Pharm. u. Toxikol. Inst. d. Univ.; Sep. vom Vf.) CZENSNY.

Yeinosuke Shinosaki, *Über japanisches Pfefferminzöl*. Vf. bringt Analysenwerte von Pfefferminzölen von in Japan nachgebauten englischen und deutschen Pflanzen in den hauptsächlichen japanischen Anbaudistrikten und setzt sie in Vergleich mit Ölen aus dort heimischen Varietäten. 1. *Hokkaido-Pfefferminzöl*. Saatgut aus Mitcham und Hamburg wurde 5 Jahre lang kultiviert. Die erhaltenen Öle hatten folgende Eigenschaften:

	Hamburg		Japan	Mitcham	
	1910	1911	1911	1910	1911
D. ¹⁵	0,9638	0,9105	0,8989	0,9228	0,9132
n _D ²⁰	1,6117	1,4672	1,4602	1,4717	1,6573
SZ.	19,53	0	0	4,42	7,06
Menthylacetat (°/o)	24,94	11,08	6,35	26,59	13,65
Mentholester (°/o)	19,65	8,69	5,00	20,88	10,75
Freies Menthol (°/o)	66,06	57,61	64,30	66,00	64,65
Gesamtmenthol (°/o)	85,71	66,30	69,30	66,88	75,60
Löslichkeit in 70°/ig. A. bei 20°	in 2,5 Vol.	unl. in 15 Vol.	in 2,8 Vol.	unl. in 15 Vol.	in 3 Vol.
Ölausbeute (°/o)	0,79	0,63	0,84	1,23	0,99
α_D	—	—42,25°	—28,92°	—52,25°	—63,60°

2. *Okayama-Pfefferminzöl*. Die im Bezirk Okayama nachgebaute deutsche Pfefferminze hatte rote Stengel. Ihre Blätter waren viel länger wie bei der einheimischen Sorte. Ölausbeute aus einheimischen Pflanzen 1,6%, aus der nachgebauten deutschen 0,8%. Die betreffenden Öle verhielten sich wie folgt (die ersten Werte sind für deutsche Pflanzen, die eingeklammerten für einheimische): D.¹⁵ 0,9161 (0,8977), $\alpha_D = -18,15^\circ$ (-40°), SZ. 3,45 (2,8), VZ. 33,46 (13,85), EZ. 30,01 (11,05), Freies Menthol 36,07 (79,14)%, Mentholester 8,36 (2,06)%, Gesamtmenthol 58,61 (82,23)%. Löslichkeit in 70°/ig. A. bei 20° unlöslich (l. in 3 Vol.). — Die nächste Versuchsreihe beschäftigt sich mit echtem japanischen *Hokkaido-Pfefferminzöl* und bringt Vergleiche über die Ölausbeute und das Verhalten der Öle bei den verschiedenen Trocknungsarten der Kräuter. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt, dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. — Schließlich bringt Vf. Analysen von Ölen aus den ganzen Pflanzen, aus den Blättern, aus abgefallenen Blättern, von Handelsöl und rektifiziertem Öl. Nachstehend die erhaltenen Werte:

	Öl aus der ganzen Pflanze	Öl aus den Blättern	Öl aus abgefallenen Blättern	Handelsöl	Rektifiziertes Öl
D. ²⁰	0,8982	0,9028	0,9000	0,9000	0,8990
n _D ²⁰	1,4607	1,4600	1,6600	1,6601	1,6579
α _D	-34,00°	-33,33°	-21,15°	-33,85°	-37,30°
SZ.	1,53	1,04	0,76	2,18	3,60
Menthylacetat (°/o)	4,10	4,56	13,44	3,18	11,47
Mentholster (°/o)	3,23	3,51	75,59(?)	3,0	9,03
Freies Menthol (°/o)	78,17	67,91	75,37	71,20	45,33
Gesamtmenthol (°/o)	81,40	71,41	85,96	74,20	54,41
Löslichkeit in 70°/oig. A. bei 20°	in 2,4 Vol.	in 2,6 Vol.	in 2,6 Vol.	in 2,8 Vol.	in 3,0 Vol.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 658—60. August. [24.5.] Tokyo. Japan. Univ.)

GRIMME.

L. Reutter, *Analyse des Harzes von Pinus Brutia*. Das Harz von Pinus Brutia bildet braungelbliche, leicht zerreibbare Stücke mit schwach aromatischem, terpeninähnlichem Geruche. Es ist fast vollständig l. in Aceton und A., zl. in Ä. u. Chlf., swl. in Terpeninöl, Bzl., Toluol, PAe. u. CS₂. Mit NH₃ oder NaOH gelbgrüne Lsgg. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer. SZ. 122,55—126,5, VZ. 287,4 bis 190,3, EZ. 63,84—64,85, F. 74—75,5°. Das Harz gibt die charakteristische Cholesterinkr. 30 g ergaben 6,45 g vegetabilische Verunreinigungen und 4,2 g eines hellgelben, nach Terpeninöl riechenden, äth. Öles, welches Borneolkrystalle abscheidet. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 492. 16/8. Genf. Univ.)

GRIMME.

Robert Jansen, *Über die Darstellung von Dianisidin*. Kurze Beschreibung des technischen Prozesses, der aus Methylierung von o-Nitrophenol mit CH₃Cl + NaOH, Reduktion des o-Nitroanisols mit Zn und wss.-alkoh. NaOH u. Umlagerung des entstandenen Hydrazo-o,o-dimethoxybenzols mit w., wss. H₂SO₄ in o-Dianisidin besteht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 247—48. 1/9.; Chem. Ztschr. 12. 171—72. 15/9.)

HÖHN.

Oskar Widman, *Über die Konstitution der sogenannten α- und β-Halogen-diphenacyle*. II. Abhandlung. (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3261; C. 1909. II. 1558) (Vgl. auch nachstehendes Ref.) Nach PAAL, STERN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1609; C. 1901. II. 116) und PAAL, SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2336; C. 1903. II. 496) addieren die α- und β-Chlor- oder -Bromdiphenacyle leicht Fettsäurechloride oder -bromide und die β-Verbb. in Eg. noch leichter HCl und HBr. Die Additionsprodd. sollten (wie auch die Muttersubstanzen) sowohl gegen Ketonreagenzien, wie auch Hydroxylreagenzien unempfindlich sein und von Alkalien nicht angegriffen werden. Ferner sollen die Verbb. β-Chlordiphenacyl + Acetylbromid und β-Bromdiphenacyl + Acetylchlorid identisch sein. In der Tat kann man die Verb. β-Bromdiphenacyl + HCl andauernd mit Acetanhydrid kochen, ohne daß Rk. erfolgt; setzt man jedoch wenig konz. H₂SO₄ hinzu, so erfolgt sofort Acetylierung. Die so erhaltenen Verbb. sind mit den Säurehalogenidadditionsprodd. identisch, die nach dieser Methode bequem dargestellt werden können. Jedenfalls enthalten die Halogenwasserstoffadditionsprodd. eine Hydroxylgruppe.

In Fortsetzung seiner Verss. über die Angreifbarkeit der letzteren Verbb. durch alkoh. KOH hat Vf. festgestellt, daß aus den gemischten Additionsprodd. stets nur der addierte Halogenwasserstoff austritt. Auch die Säurehalogenidadditionsprodd. sind nicht beständig; sie werden ebenso leicht von Alkaliäthylaten angegriffen, und zwar zuerst von Halogenwasserstoffverbb. und dann regenerierten

α - und β -Halogendiphenacylen. — Bei Nachprüfung der von PAAL, SCHULZE behaupteten Identität der Verb. β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid zeigte sich, daß diese Körper zwar den gleichen F. haben, aber bei Behandlung mit Na-Äthylat in A. verschiedene Prodd. geben. Sie können demnach nicht identisch sein; die übereinstimmenden FF. beruhen auf einem Zufall; beide Verb. sind isomorph (LENK). Bei den entsprechenden Propionyl- und Valerylverb. unterscheiden sich sogar die FF. scharf voneinander.

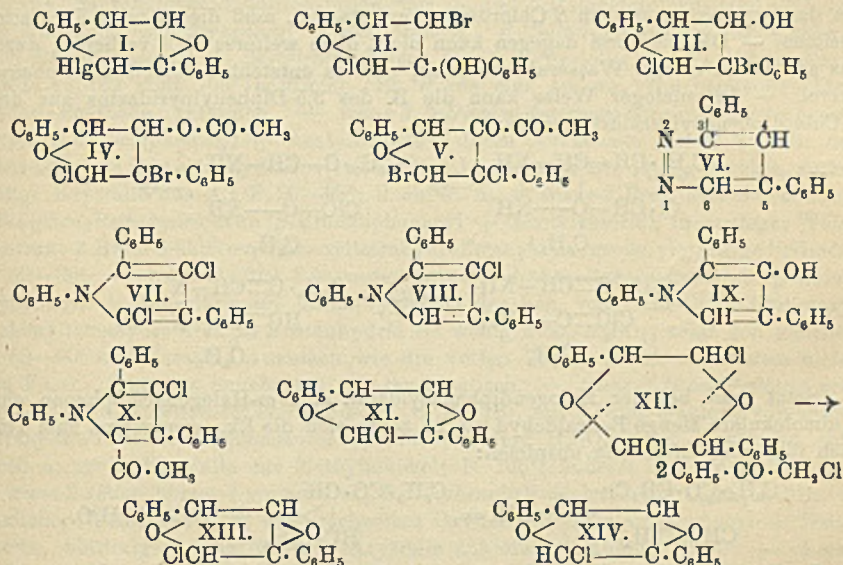
Durch diese neuen Beobachtungen wird eine Korrektur der früher aufgestellten Formeln erforderlich. Formel I. dürfte die einzige sein, welche dem gesamten Verhalten der Halogendiphenacyle Rechnung trägt. Sie enthält eine „Oxido“-Gruppe und erklärt damit besonders gut das Vermögen, Halogenwasserstoff und Säurechloride zu addieren. Demnach müssen die Halogenwasserstoffadditionsprodd. hydroxylhaltig sein und sich als Halogenhydrine verhalten. Für solche Verb. existieren nach der Theorie zwei strukturisomere Formen, z. B. für das β -Chlordiphenacyl + HBr II. und III. In II. steht die OH-Gruppe zu Br und Cl in ungefähr derselben Stellung; beide Halogene sollen also durch alkoh. KOH gleich leicht abgespalten werden. III. dagegen kann nur HBr abgeben. Daß die Halogenwasserstoffverb. acidiert werden können und dabei mit den Säurehalogenidadditionsprodd. identische Körper geben müssen, ist klar. Aus den Formeln für die Verb. β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid (IV.) und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid (V.) folgt auch, daß sie nicht identisch sein können.

Um die Konstitutionsfrage besser beurteilen zu können, wurde das Verhalten der Chlordiphenacyle zu Anilin näher untersucht. Beim Erhitzen der Lsg. von α -, bezw. β -Chlordiphenacyl in Anilin erfolgt heftige Rk. Die α -Verb. liefert eine Substanz der Zus. $C_{22}H_{18}NCl$, die β -Verb. eine solche der Zus. $C_{22}H_{17}ON$; letztere Verb. enthält eine Hydroxylgruppe. Löst man das Prod. oder sein Acetylderivat in Acetanhydrid + wenig H_2SO_4 , so entsteht eine Verb. $C_{28}H_{21}O_3N$; aus diesem Diacetylderivat kann durch Kochen mit Natriumäthylat die erste Acetylgruppe leicht abgeschieden werden. Man erhält auf diese Weise ein Acetylderivat $C_{24}H_{19}O_2N$, das mit dem ersten Monoacetylderivat isomer ist. — Ebenso eigentümlich verhält sich das α -Chlordiphenacyl und Anilin gewonnene Prod. beim Behandeln mit Acetanhydrid + H_2SO_4 . Es entsteht sehr leicht ein Acetylderivat $C_{24}H_{18}ONCl$, aus welchem sich das Acetyl weder mit Alkalien, noch mit SS. entfernen läßt. Auch das Cl- und O-freie Reduktionsprod. liefert ein gegen Alkalien und SS. beständiges Acetylderivat. Die α -Verb. scheinen aromatischen Charakter, die β -Verb. Phenolcharakter zu besitzen. — Eine Aufklärung dieser Verhältnisse ergab sich beim Behandeln der Chlordiphenacyle mit Hydrazinhydrat. Das α -Chlordiphenacyl geht dabei in einen Körper der Zus. $C_{18}H_{12}N_2$ über. Unter Zugrundelegung der Formel I. für die Chlordiphenacyle dürfte der Verb. $C_{18}H_{12}N_2$ die Konstitution VI. zukommen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Verb. mit 3,5-Diphenylpyridazin identisch ist.

Chlortriphenylpyrrol ergab bei der Reduktion mit HJ ein bei 150–151° schm. 1,3,5-Triphenylpyrrol, das sich als identisch erwies mit dem Reduktionsprod. der Verb. α -Chlordiphenacyl + Anilin. Durch Einw. von PCl_5 auf letztere Verb. bildet sich die gleiche Substanz (VII.), welche man aus dem Pyrrolon oder Chlorpyrrol und PCl_5 erhält (Dichlortriphenylpyrrol). Daraus geht hervor, daß die Verb. α -Chlordiphenacyl + Anilin stellungsisomer mit dem 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol und selbst 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol (VIII.) ist. Durch Einw. von PCl_5 läßt sich die Verb. β -Chlorphenacyl + Anilin in VIII. überführen; erstere Verb. ist also 4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol (IX.). — Verb. VIII. liefert ein Acetylderivat, dem die Formel X. zukommen muß, d. h. es muß ein Methylketon vorliegen. In ähnlicher Weise sind auch die übrigen abnormen Acetylverb. zusammengesetzt; auch das synthetisch

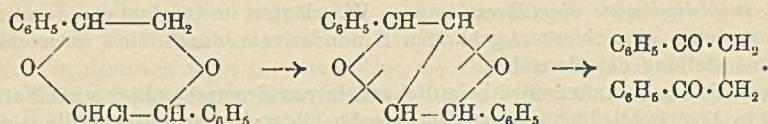
aufgebaute 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol gibt ein solches Keton. Neu ist die Beobachtung, daß man *Pyrrrole* durch kurzes Erwärmen mit *Acetanhydrid* + *wenig* H_2SO_4 in *Methylketone* überführen kann. — Vf. erläutert im Original den genetischen Zusammenhang aller hierher gehörigen Anilinderivate durch eine übersichtliche Zusammenstellung der Formeln.

Nach PAAL, DEMELER wird beim Behandeln von Bromacetophenon mit Natriumäthylat in A. ausschließlich α -Bromdiphenacyl gebildet; ferner soll sich die α - in die β -Verb. durch Kochen mit A. umwandeln lassen. Beide Angaben stimmen nicht; α - und β -Verbb. entstehen stets nebeneinander. Man kann α -Chlor- wie α -Bromdiphenacyl stundenlang mit reinem A. kochen, ohne daß eine Veränderung eintritt. Versetzt man aber die alkoh. Lsg. des α -Halogendiphenacyls mit etwas NaCl und einigen Tropfen NaOH und läßt die Lsg. bei Zimmertemp. stehen, so wandelt sich die α -Verb. beinahe quantitativ in die β -Verb. um. Die Ausbeute an α -, bzw. β -Verb. hängt also von der Zeit ab, während welcher das Reaktionsprod. in Berührung mit dem alkal. Reaktionsgemisch bleibt. Auch die entgegengesetzte Umlagerung, der β - in die α -Verb., ist möglich, und zwar über das Halogenwasserstoffadditionsprod. Offenbar sind die beiden Verbb. stereoisomer; die α -Verb. stellt die labile, die β -Verb. die stabile Form dar.



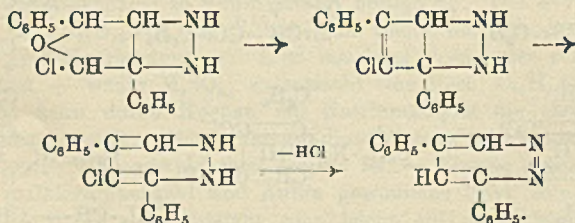
Man kann die Rk.-Prodd. der α - und β -Halogendiphenacyle in drei Klassen einreihen: 1. Acetophenon oder dessen Substitutionsprod.; 2. Körper mit der Atomkombination $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$; 3. Verbb. mit der Kombination $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$. Diese Verhältnisse sind nicht anders zu erklären als durch die Annahme, daß die α - u. β -Chlordiphenacyle ein ringförmiges Gebilde enthalten, in welchem eine C-Bindung verhältnismäßig leicht gelöst, wiederhergestellt und sogar in eine andere umgewandelt werden kann. Formel (XI.) erklärt alle Rkk. in befriedigender Weise. — Bei Einw. von HCl in Eg. addiert sich dieser zu dem Dreiring größtenteils unter Sprengung einer O-Bindung; ein kleiner Teil kann sich auf Kosten der zentralen C-Bindung anlagern. Die in letzterem Falle entstandene Verb. zerfällt dann in zwei Mol. Halogenacetophenon. In ähnlicher Weise läßt sich auch die B. des Benzoylcarbinolacetats und des Phenacylmethylanilins erklären. Für die Re-

duktion der Halogendiphenacyl zum Diphenacyl ist eine Rk. in drei Stufen anzunehmen:

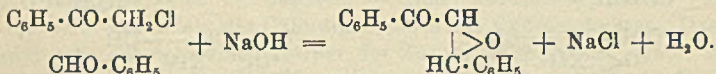


Den gleichen Verlauf nimmt die Rk. bei der Reduktion eines Halogenwasserstoffadditionsprod. mit Na-Amalgam, nur werden zuerst Halogendiphenacyl wiedergebildet. Nimmt man an, daß das erste noch halogenhaltige Zwischenprod. zum Teil noch weiter reduziert wird, so ist die gleichzeitige B. von Acetophenon erklärt.

Was die Rk.-Prodd. von α -, bezw. β -Chlordiphenacyl und Anilin betrifft, so muß der Grund für den verschiedenen Rk.-Verlauf in den verschiedenen Konfigurationen der stereoisomeren Verb. zu suchen sein. Diese werden durch die Formeln (XIII.) (α -Chlordiphenacyl, cis-Form) u. (XIV.) (β -Chlordiphenacyl, trans-Form) veranschaulicht. Nur in der trans-Form nehmen das Cl-Atom und ein H-Atom eine solche Stellung zueinander ein, daß sie sich verbinden und als HCl austreten können. Die hierbei entstehende Verb. lagert sich dann in ein Oxyderivat um. Da das Oxypyrrrol aus dem β -Chlordiphenacyl stammt, muß dieses trans-Figuration besitzen. — Die cis-Form dagegen kann nicht ohne weiteres HCl verlieren; durch das sd. Anilin erfolgt Wasserabscheidung, und es entsteht 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrrol. — In analoger Weise kann die B. des 3,5-Diphenylpyridazins aus dem α -Chlordiphenacyl erklärt werden:



Setzt man bei der Halogendiphenacyldarst. dem ω -Halogenacetophenon eine äquimolekulare Menge Benzaldehyd zu, so sollte sich die Rk., wenigstens zum Teil, nach folgender Gleichung abspielen:



In der Tat konnte sowohl bei dem mit Chlor-, wie mit Bromacetophenon ausgeführten Vers. das erwartete Benzoylphenyloxydian gewonnen werden. Diese Beobachtung bestätigt die Deutung des Reaktionsverlaufs. — In der DARZENS-CLAISENSchen Rk. können ω -Halogenketone die Chlorfettsäureester ersetzen; man kann auf diese Weise eine neue Reihe Oxidverb. synthetisieren. — Die von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 47. 842) beschriebene Verb. ist kein ω -Brompropylphenylketon, sondern ein α -Brom- α '-phenyltetrahydrofuran.

Das Experimentelle ist mitbearbeitet von G. Karl Almström. Darst. der cis- und trans-2-Halogen-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofurane (XIII. und XIV.) (früher α - und β -Halogendiphenacyl); durch Einw. von Natriumalkoholat auf ω -Chloracetophenon in A. bei -10° u. Zusatz von W. trans-(β)-Form, Krystalle aus Bzl.; schm. langsam bei $147-148^\circ$ (nicht bei $154-155^\circ$, wie STÄDEL, RÜGHEIMER angeben); ist, im Gegensatz zur cis-Form, in k. Bzl. swl. — cis-(α)-Form, Krystalle

aus A.; F. 117—119°; l. in k. Bzl. — *trans*-(β)-Bromderivat, in analoger Weise aus Bromacetophenon; F. 161°. — Verwendet man statt eines Überschusses an Na genau die berechnete Menge, so ergeben sich ganz andere Resultate. — Man konnte reines *cis*-(α)-Chlorid 3 Stdn., reines Bromid sogar 7 Stdn. in A. kochen, ohne daß Veränderung eintrat. Fügt man jedoch etwas NaCl und NaOH hinzu, so hat sich nach 24-stdg. Stehen die *cis*-Verb. quantitativ in die *trans*-Verb. umgelagert. — Halogenwasserstoffadditionsprodd. der *trans*-Halogenoxidodiphenyltetrahydrofurane. *2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran* (β -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff), aus *trans*-Chlorid in Eg. + HCl durch Erwärmen und Stehenlassen; Krystalle; F. 164° unter Gasentw.; Ausbeute ca. 80%. Liefert durch Einw. von Na-Äthylat in A. *cis*-(α)-Chlorid und *trans*-(β)-Chlorid. — *2-Chlor-3-brom-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran* (β -Chlordiphenacyl + HBr), aus *trans*-Chlorid in Eg. + HBr; nadelförmige Krystalle (aus A.); F. 155° unter Gasentw. HBr addiert sich leichter an das Chlorid als HCl. Liefert beim Behandeln mit 2 Mol. Na-Äthylat *trans*-(β)-Chlorid (F. 147—148°); die wss. Mutterlauge zeigte starke Br-Rk. Beim Kochen des Additionsprod. mit alkoh. AgNO₃-Lsg. gab das Additionsderivat eine Fällung, die nur Br, kein Chlor enthält.

Acidylderivate der *2,3-Dihalogen-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofurane* (Säurehalogenidadditionsprodd. der α - und β -Halogendiphenacyle). Vf. hat die Verb. α -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid, β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid u. β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid nach PAAL dargestellt; der F. ersterer Verb. wurde zu 102 statt 106° bestimmt. Es wurde eine andere, viel bequemere Darstellungsmethode gefunden. — *trans-2,3-Dichlor-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran* (β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid), durch Aufkochen der HCl-Verb. des *trans*-Chlorids in Acetanhydrid + wenig H₂SO₄; wasserklare, langgestreckte, sechsseitige Krystalle aus A.; F. 97—98°; ll. in w. A. — *trans-2-Brom-3-chlor-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran* (β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid), in analoger Weise aus *trans-2-Brom-3-chloroxydiphenyltetrahydrofuran*; klare, große, vierseitige Prismen; F. 89—90°. — *trans-2-Chlor-3-brom-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran* (β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid), durch Versetzen der Lsg. von *trans*-Chlor-3-bromoxydiphenyltetrahydrofuran in Acetanhydrid + wenig konz. H₂SO₄; zeigt den gleichen F. 89—90° und dasselbe Aussehen wie die vorige Verb., ist aber trotzdem nicht, wie PAAL, SCHULZE annehmen, mit ihr identisch. — *trans-2-Brom-3-chlor-4-propionyloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran*, C₁₉H₁₈O₃ClBr, aus *2-Brom-3-chloroxydiphenyltetrahydrofuran* in Propionsäureanhydrid + wenig H₂SO₄ beim Erwärmen zum Kochen; große Krystalle aus Methylalkohol; F. 106°; äußerst ll. in Methylalkohol. — *trans-2-Chlor-3-brom-4-propionyloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran*, C₁₉H₁₈O₃ClBr, in ähnlicher Weise aus dem entsprechenden Oxyderivat (β -Chlordiphenacyl + HBr); dünne, blätterige, atlasglänzende Krystalle aus Methylalkohol; F. 69°. — *trans-2-Brom-3-chlor-4-valeryloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran*, C₂₁H₂₂O₃ClBr, aus dem Oxyderivat in Valeriansäureanhydrid + wenig H₂SO₄; zu Ballen vereinigte Nadeln aus w. Methylalkohol; F. 104—105°; äußerst ll. in w. Methylalkohol. — *trans-2-Chlor-3-brom-4-valeryloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran*, C₂₁H₂₂O₃ClBr, in analoger Weise aus dem *trans-2-Chlor-3-bromoxyderivat*; haarfeine Nadeln aus w. Methylalkohol; schm. langsam bei 93°.

Einwirkung von Natriumäthylat auf die Acidylverbindungen der *2,3-Dihalogen-4-oxydiphenyltetrahydrofurane* (IV. und V.). Die Acidyl-derivate sind gegen Alkalien äußerst empfindlich. Zuerst tritt die Acidylgruppe heraus unter B. des entsprechenden Oxyderivats; in Ggw. von überschüssigem Alkali kann dieses in Halogenoxidoverbb. umgewandelt werden. So erhält man aus *2,3-Dichlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran* und 1 Mol. Na-Äthylat in A. bei —10 bis —20° *2,3-Dichloroxydiphenyltetrahydrofuran* (F. 162°). Bei Verwendung

von 2 Mol. Na-Äthylat erhält man die trans-Chloroxidoverb. (β -Chlordiphenacyl) (F. 148^o). — cis-2,3-Dichlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran gibt mit 1 Mol. Na-Äthylat in k. A. einen weißen, harzigen Körper, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. — 2-Brom-3-chlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran (β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid) liefert mit 1 Mol. Na-Äthylatlg. 2-Brom-3-chloroxyverb. (β -Bromdiphenacyl + HCl); F. 161^o unter Gasentw. — Behandelt man die 2-Chlor-3-bromacetoxyverb. in derselben Weise mit Natriumäthylat, so ergibt sich cis-2-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran (α -Chlordiphenacyl); Krystalle aus A.; F. 118 bis 119^o.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Halogenoxidodiphenyltetrahydrofurane. 3,5-Diphenylpyridazin (VI.), durch Kochen der cis-Chloroxidoverb. (α -Chlordiphenacyl) mit überschüssigem 99^o/₁₀ig. Hydrazinhydrat; große, rhombische, stark glänzende Tafeln von schwach gelber Farbe; F. 139—140^o; ll. in w. Methyl- und Äthylalkohol, sowie in k. Bzl. und Eg.; wl. in PAe. Verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig ohne Zers.; wird von konz. H₂SO₄ gelb gelöst u. durch W. wieder ausgefällt. — Chloroplatinat, [C₁₆H₁₃N₂]₂H₂PtCl₆, gelbes, aus kleinen, dicken Prismen bestehendes Pulver. — Die trans-Chloroxidoverb. liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat keine krystallisierende Substanz. — Einwirkung von Anilin auf trans-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran (β -Chlordiphenacyl). 4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol (IX.), durch kurzes Kochen von trans-Chlorid mit Anilin und Eingießen in verd. Essigsäure; durch mehrstdg. Erwärmen von 2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran (III.) mit Anilin; citronengelbe, atlasglänzende, platte Nadeln aus A. (oder Eg.); F. 150^o; ll. in sd. Eg. und w. Bzl., schwieriger in w. A.; die gelben Lsgg. fluorescieren sehr stark blaugrün. Unl. in rauchender HCl u. wss. KOH, ll. in alkoh. KOH. Die Chlf.-Lsg. entfärbt nicht Br; die Lsg. in reinem Aceton reduziert sogleich KMnO₄. Oxydation mit KMnO₄ in stark alkal. Lsg. führt zu Oxalsäure und Benzoesäure. — 4-Oxy-1-p-tolyl-3,5-diphenylpyrrol, C₂₃H₁₉ON, durch Erwärmen von 2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran mit überschüssigem p-Toluidin; citronengelbe, langgestreckte, zugespitzte Tafeln aus A.; F. 152^o. Die Lsgg. fluorescieren stark ins Grüne; ähnelt in Eigenschaften und Rkk. dem Triphenylderivat. — 4-Acetoxy-2-acetyl-1,3,5-triphenylpyrrol, C₂₆H₂₁O₃N, aus Oxy- oder Acetoxytriphenylpyrrol in Acetanhydrid + H₂SO₄; zu Ballen vereinigte, weiße Nadeln aus h. Eg.; F. 189—190^o; ll. in sd. Bzl. oder A.; so gut wie unl. in PAe. — 4-Oxy-2-acetyl-1,3,5-triphenylpyrrol, C₂₄H₁₉O₂N, aus letzterer Verb. und Na-Äthylat in A. beim Ansäuern mit Essigsäure; feine Nadeln aus A.; schm. langsam bei 180—181^o; ll. in w. A. L. in sehr verd. NaOH (gelbe); bei Zusatz von konz. NaOH wird das Na-Salz gefällt. Schon bei Sättigung mit CO₂ werden die alkal. Lsgg. entfärbt unter Abscheidung der freien Verb. — 4-Acetoxy-1,3,5-triphenylpyrrol, C₂₄H₁₉O₂N, durch Einw. von Acetylchlorid auf die Lsg. von 4-Oxytriphenylpyrrol in Aceton + NaOH unter Kühlung; weiße, zu Ballen vereinigte Nadeln aus A.; F. 132—133^o; ll. in sd. A. Ist in alkoh. NaOH unl.; beim Kochen entsteht unter Verseifung eine gelbe Lsg. In Acetonlsg. wird KMnO₄ nicht entfärbt.

Einwirkung von Anilin auf cis-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran. 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol, C₂₃H₁₆NCl, aus cis-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran durch Erhitzen mit Anilin, durch Erhitzen von 4-Oxytriphenylpyrrol und PCl₃ im Rohr auf 170—190^o; gelbstichige, längliche, glänzende Schuppen oder Tafeln (aus Eg.); F. 146—147^o; ll. in Bzl., zll. in sd. Eg., wl. in A. Bei Tageslicht fluorescieren die Lsgg. nicht; im Licht der Quecksilberlampe zeigen sie blaue Fluorescenz. Das Gemisch mit 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol (F. 147^o) schm. schon bei 130^o. 4-Chlortriphenylpyrrol ist sehr beständig; wird weder von sd. Na-Äthylatlg., noch von Na-Amalgam, noch von HNO₃ angegriffen, desgleichen

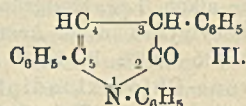
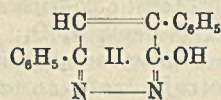
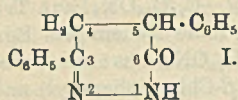
nicht von KMnO_4 in stark alkal. Lsg. Durch Einw. von sd. HNO_3 entsteht ein Harz. — *2-Acetyl-4-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ONCl}$, aus Chlortriphenylpyrrol und sd. Acetanhydrid + H_2SO_4 ; feine, wollige Nadeln aus A.; zll. in A.; F. 136° ; Ausbeute ca. 90%. Beständig gegen alkoh. NaOH und HCl , ebenso gegen sd., alkal. KMnO_4 -Lsg. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Cl}$, Kugeln von feinen Nadeln aus Essigsäure; schm. unter vorangehendem Sintern und schwacher Gasentw. bei ca. 236° ; wl. in A., leichter in Bzl.

2-Cinnamoyl-4-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol, $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{ONCl}$, durch Kochen von Acetylchlortriphenylpyrrol und Benzaldehyd in NaOH + A.; dicke, gelbe Nadeln aus sd. Eg.; F. 197° ; wl. in sd. Eg. — *2,4-Dichlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$, durch Erwärmen von 2- oder 4-Chlortriphenylpyrrol mit PCl_5 u. PCl_3 ; vierseitige, kurze, schief abgeschnittene Prismen aus A.; dendritische Krystallaggregate aus Eg.; F. $152\text{--}153^\circ$; ll. in Aceton, Ä., sd. Eg., zll. in Lg., wl. in A. — *1,3,5-Triphenylpyrrol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$, aus 4-Chlortriphenylpyrrol und HJ (1,22) + rotem Phosphor im Rohr bei 160° ; schwach gelbe, lange, zugespitzte Nadeln aus h. Eg.; F. $150\text{--}151^\circ$; sil. in Bzl., Chlf., ll. in w. Eg. u. sd. A., wl. in Pae. Unl. in sd. HCl , l. in konz. H_2SO_4 (gelb). Die w., mit einigen Tropfen HCl versetzte alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan langsam dunkel blaugrün. Im Lichte der Quecksilberlampe fluoresciert die alkoh. Lsg. blaugrün. — *2(?)Acetyl-1,3,5-triphenylpyrrol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus Triphenylpyrrol in sd. Acetanhydrid + wenig H_2SO_4 ; weiße, feine Nadeln aus Eg.; F. $165\text{--}166^\circ$; ll. in h. Eg. — *Phenacilmethylanilin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}$, aus cis- oder trans-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran (α - oder β -Chlordiphenacyl) und Methylanilin im Rohr bei $130\text{--}140^\circ$; große, dünne, hellgelbe Blätter aus A.; F. 119 bis 120° . — *Einw. von Na-Äthylat auf Bromketone vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{R}$* ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder CH_3). *Bromdesoxybenzoin* liefert, in k., alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat behandelt, Benzoin; aus *Brompropiofenon* entsteht wahrscheinlich Oxypropiofenon, $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. — In dem nach PERKIN dargestellten angeblichen *o-Brompropylphenylketon* konnte durch Ketonreagenzien eine Ketogruppe nicht nachgewiesen werden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 37. 1—45. 5/5. [22/1.]; LIEBIGS Ann. 400. 86—130. 15/9. [25/5.] Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

G. Karl Almström, *Über einige Pyridazin- und Pyrrolabkömmlinge*. Um Sicherheit über die Konstitution des 3,5-Diphenylpyridazins vom F. 140° und des 1,3,5-Triphenylpyrrols vom F. 151° (vgl. vorsteh. Ref.) zu erlangen schien es am geeignetsten, die Verbb. auf einem zweifelfreien Wege zu synthetisieren. Das von 4 möglichen Isomeren allein bekannte 3,6-Diphenylpyridazin schm. bei 222° . Auch bei den Triphenylpyrrolen sind 4 Isomere möglich, während nur die 1,2,5-Verb. (F. 231°) bekannt ist. — *3,5-Diphenylpyridazin-(6)* (I), durch Erwärmen von α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure (aus dem Nitril durch H_2SO_4) mit Hydrazinhydrat; perlmutterglänzende Schuppen; große, nadelförmige Krystalle aus A.; F. 154 bis 165° ; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., Lg. L. in H_2SO_4 mit tieferer Farbe, die beim Erwärmen in Gelb übergeht. Fällt beim Verdünnen unverändert wieder aus. Unl. in Alkalien. Die Eg.-Lsg. entfärbt Brom beim Erhitzen. — Dabei entsteht *6-Oxy-3,5-diphenylpyridazin* (II), kleine, platte Nadeln aus A.; F. $183\text{--}184^\circ$; ll. in Bzl. und Eg., zll. in Aceton und sd. A., wl. in Ä. und Lg. L. in NaOH ; die sd. Eg.-Lsg. entfärbt Brom nicht.

6-Chlor-3,5-diphenylpyridazin, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, man kocht Oxyridazin mit einem Überschuß von Phosphoroxychlorid u. gießt auf Eis; große, tafelförmige, rosafarbige Krystalle aus A.; F. $86\text{--}88^\circ$; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., wl. in Lg. — Liefert mit HJ (1,22) + rotem P im Rohr bei 160° *3,5-Diphenylpyridazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2$, stark glänzende, schwach gelbliche, große, dünne, rhombische Tafeln aus A.; F. 139 bis 140° (vgl. voriges Ref.); verdampft beim Erhitzen; löst sich gelb in konz. H_2SO_4 ,

und wird durch W. wieder abgeschieden; ll. in h. Methyl- und Äthylalkchol, sl. in Bzl., Eg., wl. in Lg. — Chloroplatinat, $2C_{16}H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$, gelbes Pulver von dicken, prismatischen Kryställchen. — *Pikrat*, $C_{16}H_{12}N_2 + C_6H_5O_7N_3$, aus den Komponenten in A.; grünlichgelbes Pulver; Krystalle aus Bzl.; F. 137—138°. — *3,4-Diphenylpyridazinon*, $C_{16}H_{14}ON_2$, aus Desylessigsäure und Hydrazinhydrat in W.; dünne Blättchen aus A.; F. 217—218°; ll. in A., Eg., Aceton; zll. in Bzl., wl. in Lg., Ä. Unl. in Alkalien; tiefrot l. in H_2SO_4 . Entfärbt in Eg.-Lsg. Br erst beim Erwärmen. — *6-Oxy-3,4-diphenylpyridazin*, $C_{16}H_{12}ON_2$, aus 3,4-Diphenylpyridazinon in sd. Eg. und Brom; feine Nadeln aus A.; F. 177—178°; ll. in Bzl. und sd. A., zwl. in Ä., swl. in Lg. Löst sich in w. NaOH; beim Erkalten trübt sich die Fl. — *6-Chlor-3,4-diphenylpyridazin*, $C_{16}H_{11}N_2Cl$, durch Behandeln der 6-Oxyverb. mit $POCl_3$; platte Nadeln aus A.; F. 110—111°; ll. in Eg., A., Ä., Bzl.; wl. in Lg. — Liefert beim Kochen mit HJ (Kp. 127°) und rotem P *3,4-Diphenylpyridazin*, $C_{16}H_{12}N_2$; schwachbraune, kleine, dünne, schief viereckige Krystalle aus Methylalkohol bei 0°; F. 106—107°; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Eg. und Bzl., wl. in Lg.; ohne Zers. destillierbar. Löst sich in H_2SO_4 gelb. — Chloroplatinat, $2C_{16}H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$, mikroskopische, dunkelgelbe Schuppen. — *Pikrat*, $C_{16}H_{12}N_2 + C_6H_5O_7N_3$, dunkelgelbes Krystallpulver aus Bzl.; F. 155—156°.



1,3,5-Triphenylpyrrolon-(2) (III.), man kocht α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure mit Anilin und gießt in stark verd. Essigsäure; fast farblose, mkr., viereckige Säulen aus sd. Eg.; F. 197—198°; swl. in A. und Lg., etwas leichter in sd. Eg., zll. in Aceton und sd. Bzl. Wird beim Schm. tiefgrün, beim Erkalten gelbgrün, gelb und wieder fast farblos. Die Lsg. in Acetanhydrid wird bei fortgesetztem Kochen stark grün und entfärbt sich beim Erkalten wieder. Unl. in wss., ll. in alkoh. NaOH, und zwar mit tiefgelber Farbe, die beim Ansäuern verschwindet. Absorbiert in Eg. kein Br; reduziert $KMnO_4$ in Acetonlsg. — *2-Acetoxy-1,3,5-triphenylpyrrol*, $C_{24}H_{19}O_2N$, durch Einw. von Acetylchlorid auf das Pyrrolon in Aceton + NaOH; durchsichtige Tafeln aus Eg.; F. 172—173°; geschm. grün, in der Kälte farblos. Sl. in sd. Eg.; zwl. in A. und Bzl. Das Pyrrolon kann also in Ggw. von Alkalien als Oxypyrrol reagieren. — Beim Behandeln mit Acetanhydrid und wenig konz. H_2SO_4 geht das Pyrrolon in eine *Verbindung* von der gleichen Zus. $C_{22}H_{17}ON(?)$ über (wahrscheinlich ein Kondensations- oder Polymerisationsprod.); schiefe Tafeln aus Eg.; F. 254—257°. — *2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $C_{23}H_{18}NCl$, aus Pyrrolon u. PCl_3 im Rohr bei 110—120° oder durch Kochen mit $POCl_3$; strohgelbe, platte, stark glänzende Nadeln aus Eg.; F. 145—146°; ll. in Bzl. und sd. Eg., wl. in A. und Lg. Die alkoh. Lsg. fluoresciert im Lichte der Quecksilberlampe blau. — *2,4-Dichlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $C_{23}H_{15}NCl_2$, aus der 2-Chlorverb. und $PCl_3 + POCl_3$ bei 140°; große, farblose, dendritische Krystallaggregate aus Eg.; F. 152—153°; ll. in Aceton, Ä., Bzl., zll. in w. Eg. u. in Lg., wl. in Ä. (vgl. vorstehendes Ref.). Die alkoh. Lsg. fluoresciert im Lichte der Quecksilberlampe schwach bläulich. — *1,3,5-Triphenylpyrrol*, $C_{21}H_{17}N$, aus 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol und HJ (1,22) u. wenig rotem P im Rohr bei 150—160°; fast weiße, nadelartige Krystalle aus Eg.; F. 151—152°; sl. in Bzl., Aceton, Chlf., zll. in w. Eg. und sd. Methyl- und Äthylalkohol, wl. in Lg. Die Lsg. in A. + HCl färbt einen Fichtenspan langsam dunkel blaugrün; die alkoh. Lsg. fluoresciert im Lichte der Quecksilberlampe blau. Ist mit dem aus α -Chlordiphenacyl gewonnenen Produkt identisch (vgl. vorsteh. Ref.). — *4-Acetyl-2-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $C_{24}H_{15}ONCl$,

durch Kochen von Monochlorpyrrol mit Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 ; unregelmäßige Tafeln aus Eg.; F. 188—189°. Die Acetylgruppe ist am C gebunden. — *4-Cinnamoyl-2-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol*, $C_{21}H_{21}ONCl$, aus Acetylchlorotriphenylpyrrol und Benzaldehyd in A. + NaOH; schwachgelbe Krystalschuppen aus A.; F. 150—151°; mäßig l. in A. — *2-Chlor-1,4,5-triphenylpyrrol*, $C_{22}H_{16}NCl$, durch Kochen von *1,4,5-Triphenylpyrrolon-(2)* (aus Desyllessigsäure und Anilin; Krystalle aus Eg.; F. 189°) mit $POCl_3$; hellgraue, platte Prismen oder viereckige Tafeln aus Eg.; F. 165—166°; ll. in Bzl. und sd. Eg., wl. in A., Ä. und Lg. — *1,4,5-Triphenylpyrrol*, $C_{22}H_{17}N$, aus dem Chlorpyrrol und HJ (1,22) und wenig rotem P im Rohr bei 160°; fast farblose, feine Nadeln aus Eg. (nach dem Trocknen wollige Masse); F. 176—177°; ll. in Bzl. und w. Eg., zwl. in A. und Ä., swl. in Lg.; verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zers. Die Lsg. in Eg. fluoresciert blau (Verunreinigung?). (LIEBIGS Ann. 400. 131—46. 15/9. [25/5] Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemische Synthese der Glucoside mehrwertiger Alkohole: α -Glucoside des Glycerins und Glykols.* (Vgl. S. 1223.) Vff. haben α -Glucosidase auf Lsgg. von Glucose in 10—94%ig. Glycerin, bezw. 10 bis 50%ig. Glykol bei gewöhnlicher Temp. einwirken lassen und durch die Zunahme der Rechtsdrehung festgestellt, daß in allen Fällen eine B. von α -Glucosid erfolgte. Die Abscheidung einheitlicher Glucoside unterblieb vorläufig. Beim Glykol trat die Glucosidbildung rascher ein, als beim Glycerin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 405—8. [25/8.]*.) DÜSTERBEHN.

A. Windaus und A. Schneckenburger, *Über Gitonin, ein neues Digitalisglykosid.* KRAFT (Arch. der Pharm. 250. 139; C. 1912. I. 1576) fand an einem KILIANISCHEN Digitoninpräparat, daß das vermeintlich einheitliche, kristallisierte Digitonin ein anderartiges, amorphes Glykosid beigemischt enthielt. Die Vff. haben dieses neue Glykosid, das *Gitonin* genannt wird, aus einer größeren Probe von Digitonin, das von KILIANI selbst dargestellt war, und aus dem von MERCK in den Handel gebrachten Digitonin dargestellt. Die Löslichkeit der beiden Glykoside in A. wechselt auffällig mit dessen Wassergehalt. Es lösen je 100 ccm bei 22°:

	Gitonin	Digitonin
Absoluter Alkohol	0,983 g	1,765 g
95%ig. Alkohol	0,204 „	0,447 „
85%ig. Alkohol	0,402 „	0,258 „
50%ig. Alkohol	0,778 „	0,829 „

Demnach eignet sich zur Isolierung des Gitonins 95%ig. A., zur Reindarst. des Digitonins dagegen 85%ig. A. — *Gitonin*, $C_{49}H_{80}O_{23}$ (?). Man löst Digitonin MERCK in h., 95%ig. A. und läßt die Lsg. unter Schutz vor Verdunstung mehrere Wochen stehen. Weiße, amorphe Kugeln; fängt an, sich bei 255° gelb zu färben, ist bei 272° zers.; wl. in W., Methylalkohol, A., unl. in Aceton u. Ä.; $[\alpha]_D^{20} = -50,69^{\circ}$ (0,1964 g Substanz in 19,269 g Pyridin). Beim Erhitzen von wenig Substanz mit konz. HCl tritt zuerst rosarote Färbung auf, nach kurzem Kochen wird die Fl. weinrotähnlich gefärbt u. gibt geschüttelt einen grüngelben Schaum. — *Cholesterinadditionsprod.*, $C_{49}H_{80}O_{13} + C_{27}H_{46}O$. Nadeln aus Methylalkohol; wl. — *Stigmasterinadditionsprod.*, $C_{49}H_{80}O_{23} + C_{30}H_{50}O$. Nadeln. — Beim Erhitzen mit 95%ig. A. und konz. HCl auf dem Wasserbade wird das Gitonin in Zucker u. *Gitogenin* gespalten. — *Gitogenin*, $C_{26}H_{42}O_4$ (oder $C_{26}H_{44}O_4$). Blättchen aus A. oder Bzl., F. 271—272°; ll. in Chlf., h. A., wl. in Eg. u. Ä., unl. in W. — *Diacetylgitogenin*,

$C_{26}H_{40}O_4(CO \cdot CH_3)$. Aus Gitogenin, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Nadeln aus PAe., F. 243—244°. — *Dipropionylgitogenin*, $C_{28}H_{40}O_4(CO \cdot CH_2CH_3)_2$. Beim Erhitzen von Gitogenin mit Propionsäureanhydrid. Blättchen aus PAe. oder A., F. 195 bis 196°; ll. in Ä. und Chlf., etwas weniger l. in PAe. oder A. — *Dicarbonssäure*, $C_{26}H_{40}O_6$. Aus Gitogenin in Eg. mittels KILIANIS Chromsäuremischung. Blättchen und Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 242—243°. — *Dimethylester*, $C_{26}H_{38}O_4(O \cdot CH_3)_2$. Mittels Diazomethan in absol. Ä. Blättchen aus Methylalkohol, F. 145—146°. — Die Unters. über die Zuckercomponenten des Gitonins ist noch nicht abgeschlossen. Da bei der Oxydation des bei der Spaltung des Glykosids erhaltenen Zuckergemisches mit HNO_3 Schleimsäure entsteht, ist Galaktose vorhanden. Andere Hexosen konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Pentosen lassen sich in dem Zuckersirup nachweisen; eine quantitative Best. derselben ergibt ein Gehalt an 21% Pentosen; Methylpentosen fehlen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2628—33. 27/9. [9/8.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

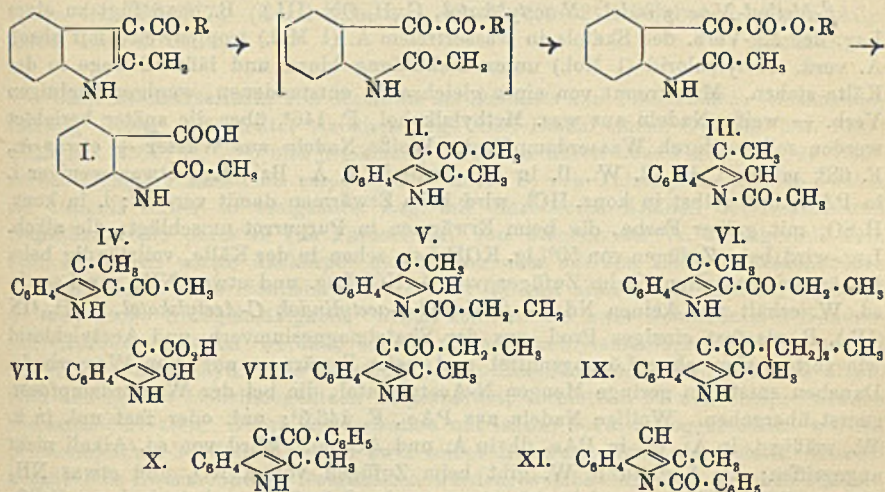
O. Pilytý und H. Will, *Über die Kondensation von Oxalester mit Acetylpyrrolen*. α, β' -Dimethylpyrrol- β -äthanonoxalester (siehe Formel). Beim Kochen von α, β' -Dimethylpyrrol- β -äthanon (α, β' -Dimethyl- β -acetylpyrrol) und Oxalsäureäthylester in absol. alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat. Prismatische, gelbe Blättchen aus A., F. 179,5°; unl. in W., ll. in h. A., wl. in k. A., zwl. in Ä., ll. in kalten Alkalien. — $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ HC-NH \end{array} \text{---} C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ α, β' -Dimethylpyrrol- β -äthanonoxalsäure, $C_{10}H_{11}O_4N_4$. Aus dem Ester mittels 2 1/2 %ig. KOH bei Zimmertemperatur.

Prismatische, gelbe Stäbchen aus A., verkohlt bei ca. 174°, ohne zu schmelzen. — *Hydrazinverb. des Esters* $C_{10}H_{13}ON_3$. Aus dem Ester und Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel. Farblose, sechsheitige Blättchen aus W., F. 235°; ll. in A. und h. W., weniger l. in Ä. — *Phenylhydrazinverb. des Esters* $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Aus dem Ester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Schwach gelb gefärbte Nadeln aus A., F. 189°, unl. in W. — Der Ester gibt mit kochender HCl bei kürzerer Einw. einen grünen, bei längerer Einw. einen blauen, indigoähnlichen Farbstoff. — *Verb.* ($C_{12}H_{16}O_4N_2$)_x. Beim Kochen des Esters mit konz. HCl. Fast schwarzes, amorphes Pulver von grünem Stich, unl. in W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in Alkalien mit tieferer Farbe. — α, β -Dimethyl- β' -äthanonoxalsäureester, $NC_6H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Beim Kochen von α, β -Dimethylpyrrol- β' -äthanon und Oxalsäureäthylester in absol. A. mit Na-Äthylat neben einer in Ä. unl. krapproten Verb. Prismen aus A., F. 80°, l. in A., Essigester, Ä., unl. in W. Beim Kochen mit konz. HCl entsteht ein krapproter, vielleicht mit obigem identischer Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2607—12. 27/9. [4/8.]) SCHMIDT.

Bernardo Oddo, *Synthesen von N- oder C-substituierten Produkten des Skatols und des Methylketols*. V. Mitteilung in der Indolgruppe. (IV. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. 43. I. 385; C. 1913. I. 2037.) Läßt man auf die Magnesieverb. des Skatols in äth. Lsg. beim Kp. des Ä. *Acylchloride* einwirken, so entsteht ausschließlich das C-Acylderivat, das isomere N-Acylderivat entsteht garnicht oder doch höchstens in Spuren. Bei tiefer Temp. dagegen und in Anwesenheit von Ä. werden beide Derivate zu etwa gleichen Teilen erhalten. Sie lassen sich, da auch das N-Acylderivat durch die Einw. des W.-Dampfes nicht gespalten wird, durch Wasserdampfdest. trennen; zuerst geht über das N-Derivat, dann folgt das andere, welches sich durch seine Resistenz gegen sd. Alkali als C-Acylderivat, also als Keton erweist. Beim *Methylketol* ist die Tendenz, C-Acylderivate zu bilden, viel ausgeprägter. Bei den vom Vf. untersuchten Säurechloriden — *Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-* u. *Benzoylchlorid* — gelang es nur bei letzterem, das *N-Benzoyl-*

methylketol zu erhalten, und zwar nur, wenn bei tiefer Temp. gearbeitet wurde, aber auch dann entstanden nur Spuren der Verb., und die Rk. war stets unvollständig. Das Verhalten der beiden Methylindole gegen Säurechloride ist also ein sehr ähnliches wie gegen CO_2 und die Ester der Chlorkohlensäure, nur ist die Tendenz zur B. der C-Substitutionsprodd. gegenüber den Säurechloriden noch viel ausgeprägter. Dem Methinwasserstoff des Methylketols scheint demnach eine viel größere Beweglichkeit zuzukommen wie demjenigen des Skatols, eine Beweglichkeit, bei deren Beurteilung allerdings die Natur der reagierenden Radikale nicht außer acht gelassen werden darf.

Zum Beweise für die Ketonatur der entstandenen Verb. diente dem Vf. außer der Resistenz gegen sd. Alkali noch der oxydative Abbau mittels KMnO_4 . Die B. der so aus den β -Acyl- α -methylindolen entstehenden *Acetyl-o-aminobenzoessäure* (I.) wird gegenüber anderen Erklärungsversuchen (vgl. MAGNANINI, Gazz. chim. ital. 18. 94) folgendermaßen gedeutet ([] bedeutet hypothetisches Zwischenprod.):



Zur Bekräftigung werden noch einige analoge Rkk. angeführt. Über Verss., die bei der Rk. auftretenden Zwischenprodd. zu isolieren, soll später berichtet werden. Die erwähnten C-Acylverb. sind schwache Basen, sie lösen sich leicht in konz. Salzsäure, fallen aber beim Verdünnen der Lsg. durch W. infolge Hydrolyse der entstandenen Chlorhydrate wieder aus, in ca. 20%ig. HCl sind sie noch genügend löslich. In konz. HCl gel., geben sie mit den meisten Alkaloidreagenzien Ndd., vom α -Methyl- β -acetylindol u. vom β -Methyl- α -acetylindol wurden auch die normal zusammengesetzten Platin-, bezw. Golddoppelsalze dargestellt. Leitet man in die Lsg. der Verb. in wasserfreiem Ä. HCl-Gas ein, so fallen die entsprechenden Chlorhydrate krystallinisch aus, die indessen an der Luft verwittern und nach kurzer Zeit das unveränderte Keton zurücklassen. Das Chlorhydrat des C-Acetyl-skatols entspricht der dimeren Formel $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}]_2 \cdot \text{HCl}$, während das des isomeren C-Acetylmethylketols nach der einfachen Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ konstituiert ist, ebenso wie auch das Skatol selber ein dimolekulares Chlorhydrat bildet, das Methylketol ein einfaches.

Experimenteller Teil. α -Methyl- β -acetylindol, C-Acetylmethylketol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ (II.). B. durch allmähliches Zufügen einer mit Ä. verd. äquimolekularen Menge Acetylchlorid zu einer äth. Lsg. der Magnesiumverb. des Methylketols unter Kühlung und Ausschluß der Feuchtigkeit, nachherigem etwa 1-stünd. Erwärmen auf dem

Wasserbade und Zers. mit Eis. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 196°; wl. in W., Ä., Bzl., ll. in A. und Aceton; wird von h. Alkalihydraten nicht verändert; identisch mit der Verb. von JACKSON (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 880) und E. FISCHER (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2960), zl. in verd. HCl, ll. in konz., l. in konz. H₂SO₄ mit leicht gelblicher Farbe, die beim Erwärmen bläulichgelb wird. Chlorhydrat, C₁₁H₁₁ON·HCl, feinkörniges, weißes Pulver, wird an der Luft leicht hydrolysiert; Chloraurat, C₁₁H₁₁ON·HCl·AuCl₃, gelber, flockiger Nd., F. 158° unter Zers., bräunt sich bei etwa 135°; ll. in A. läßt sich jedoch daraus nicht ohne Zers. umkrystallisieren, wird mit W. alsbald zers.; Chloroplatinat, (C₁₁H₁₁ON·HCl)₂PtCl₄, gelber, flockiger Nd., schwärzt sich bei etwa 170°, F. 195° unter Zers., wird vom W. leicht hydrolysiert. Die chlorwasserstoffsäure Lsg. des Ketons gibt mit Phosphorwolframsäure einen weißen Nd., mit Kaliumcadmiumjodid einen weißen Nd., der bald graubraun wird, mit Kaliumwismutjodid einen schmutziggelben, mit Kaliumbichromat einen grünbraunen Nd.

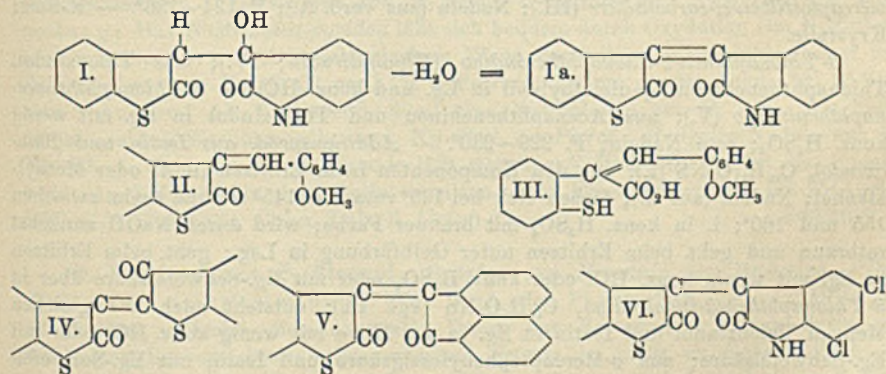
β-Methyl-N-acetylmindol, N-acetylskatol, C₁₁H₁₁ON (III.). B., man fügt zu einer Lsg. der Mg-Verb. des Skatols in wasserfreiem Ä. (1 Mol.) tropfenweise mit absol. Ä. verd. Acetylchlorid (1 Mol.) unter Eiskühlung hinzu und läßt 12 Tage in der Kälte stehen. Man trennt von einer gleichzeitig entstandenen, weniger flüchtigen Verb. — weiße Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 146°, über die später berichtet werden soll — durch Wasserdampfdest. Weiße Nadeln aus Wasser + etwas A., F. 68°, mäßig l. in sd. W., ll. in A., sowie in k. Ä., Bzl., Lg., etwas weniger l. in PAe.; unl. selbst in konz. HCl, wird beim Erwärmen damit verseift; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Purpurrot umschlägt; die alkoh. Lsg. wird beim Zufügen von 50%ig. KOH-Lsg. schon in der Kälte, vollständig beim Erwärmen, gespalten; beim Zufügen von AgNO₃-Lsg. und etwas NH₃ zur Lsg. in sd. W. erhält man keinen Nd. — *β*-Methyl-*α*-acetylmindol, C-Acetylskatol, C₁₁H₁₁ON (IV.), B. als fast einziges Prod. aus der Skatolmagnesiumverb. und Acetylchlorid wie vorher aber ohne Lösungsmittel und beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Daneben entstehen geringe Mengen N-Acetylskatol, die bei der Wasserdampfdest. zuerst übergehen. Wollige Nadeln aus PAe., F. 146,5°; unl. oder fast unl. in k. W., mäßig l. in Ä., wl. in PAe., ll. in A. und Aceton. Wird von sd. Alkali nicht angegriffen; die Lsg. in h. W. gibt beim Zufügen von AgNO₃ und etwas NH₃ einen gelblichen Nd., der sich alsbald zers. unter Schwärzung; l. in k. konz. H₂SO₄ mit orangegelber Farbe, beim Erwärmen tritt wie bei dem N-Acetylisomeren eine purpurrote Farbe auf. Die Verb. zeigt weniger basische Eigenschaften wie das isomere C-Acetylderivat des Methylalkohols. Chlorhydrat, (C₁₁H₁₁ON)₂·HCl, gelbe Krystalle, mäßig l. in Äther, verwittert an der Luft unter hydrolytischer Spaltung. Die Lsg. in konz. HCl gibt mit Phosphorwolframsäure einen schmutzigweißen, bald gelb werdenden Nd., mit Kaliumwismutjodid einen geringen violetten, später grauen Nd., mit Kaliumbichromat eine schwache, gelblichweiße Fällung; AuCl₃ gibt nur in konz. Lsgg. einen gelben Nd.; Chloroplatinat, (C₁₁H₁₁ON·HCl)₂PtCl₄, gelber, pulveriger Nd.

Bei der Einw. von Propionylchlorid auf die Mg-Verb. des Skatols unter denselben Bedingungen wie beim Acetylchlorid entstehen die beiden isomeren Propionyl-derivate, die durch fraktionierte Wasserdampfdest. getrennt werden. Zuerst geht über das N-Propionyl-*β*-methylindol, N-Propionylskatol, C₁₂H₁₃ON (V.), Krystalle aus W. u. wenig A., F. 45°. — *α*-Propionyl-*β*-methylindol, C-Propionylskatol, C₁₂H₁₃ON (VI.), aus PAe. u. etwas Lg., F. 161°; ist im Gegensatz zum N-Derivat beständig gegen Alkali und bildet ein Ag-Derivat; beim Schmelzen mit Kali entsteht *β*-Indolcarbonsäure (VII.). — *α*-Methyl-*β*-propionylindol, C-Propionylmethylketol, C₁₂H₁₃ON (VIII.), B. aus Magnesiummethylketol u. Propionylchlorid auf dem Wasserbade; weiße Krystalle aus Bzl., F. 194°; l. in A. und Bzl., wl. in Äther,

weniger l. in Lg., fast unl. in PAe., wl. selbst in sd. W.; beständig gegen Alkali, liefert ein Ag-Derivat. Bestst. des Mol.-Gew. in Phenylhydrazin ergaben die Hälfte des berechneten Wertes, demnach scheint das Vorliegen von wenn auch sehr unbeständigen Hydrazonen erwiesen. Bei der Oxydation mit KMnO_4 in sd. wss. Lsg. entsteht *Acetyl-o-aminobenzoessäure*.

α -Methyl- β -butyrylindol, *C-Butyrylmethylketol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$ (IX.), weiße Krystalle aus Bzl., die an der Luft leicht gelblich werden, F. 157–158°; wl. in Lg., fast unl. in PAe., l. in Bzn. und A., wl. in sd. W.; resistent gegen Alkali, liefert ein Ag-Salz. — α -Methyl- β -benzoylindol, *C-Benzoylmethylketol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ (X.), B. aus Benzoylchlorid u. Magnesiummethylketol; unter günstigen Umständen (tiefe Temp., Anwesenheit von Ä.) entstehen gleichzeitig geringe Mengen des isomeren *N-Benzoylderivates*. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 181°; wl. in Lg., fast unl. in PAe.; resistent gegen Alkali, bildet ein Ag-Salz. — *N-Benzoylmethylketol*, Krystalle aus A., F. 81°, identisch mit der Verb. von E. FISCHER u. WAGENER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 817). (Gazz. chim. ital. 43. II. 190–211. 20/8. [Juli.] Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Charles Marschalk, *Zur Kenntnis des Oxindols und Thiooxindols*. Zusammenfassung früher mitgeteilter Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 582. 1481; C. 1912. I. 1382; II. 259) und Ergänzung derselben durch neue Vers. — Das *Thiooxindol* reagiert leicht mit salpetriger S. unter B. von Thionaphthenchinon-3-oxim. Es kuppelt ferner in essigsaurer Lsg. mit diazotierten Aminen der Benzol- und Naphthalinreihe unter B. von Farbstoffen, von welchen der Vf. dahingestellt sein läßt, ob sie als wahre Azokörper aufzufassen oder mit den Phenylhydrazonen des Thionaphthenchinons identisch sind. In der Rk. mit aromatischen Aldehyden zeigt es eine große Unregelmäßigkeit; bisher konnten nur zwei wohldefinierte Kondensationsprod. erhalten werden, solche mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und mit *o*-Methoxybenzaldehyd. Die entstehenden Isothioindogenide werden durch alkoh. Kali analog den Isooxindogeniden aufgespalten, vermutlich zu den entsprechenden Zimtsäurederivaten. Durch Kondensation mit Isatin, bezw. Halogenisatinen wurden 3-Thionaphthen-3-indolindigo und zwei seiner Halogenderivate dargestellt. Hierbei konnte eine Zwischenphase festgehalten werden, welche dafür zu sprechen scheint,



daß bei indigoiden Kondensationen intermediär eine Anlagerung ähnlich der Aldolkondensation stattfindet, und daß dieses farblose Zwischenprod. durch intramolekulare Wasserabspaltung erst in den eigentlichen Farbstoff übergeht. Der aus Thiooxindol und Isatin erhältliche farblose Körper läßt sich durch geeignete Kondensationsmittel in einen braunen Farbstoff verwandeln, welchen man auch direkt

aus Thiooxindol und Isatin, bezw. o-Mercaptophenylessigsäure und Isatin unter geeigneten Reaktionsbedingungen erhalten kann. Der Vorgang läßt sich wohl durch Gleichung I. ausdrücken.

Experimenteller Teil. *o*-Aminophenylessigsäures Natrium, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$; aus Oxindol Barythydrat und W. bei 160° nach ca. 3 Stdn.; man krystallisiert das Ba-Salz aus h. W. und setzt es mit Soda um. — [*o*-Mercaptophenyl]-essigsäure; die früher angegebene Darstellungsweise wird abgeändert; außer durch Dest. geht sie noch über in Thiooxindol (2-Ketodihydro-1-thionaphthen) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, und durch Erhitzen mit P_2O_5 in Benzollsg.; letzteres Verf. eignet sich am besten zur Darst. Ferner entsteht Thiooxindol (nach dem Vf. und GRANDMOUGIN) aus dem Hydrazid des Thionaphthenchinons (gelbliche Blättchen vom F. 128°) beim Erhitzen über seinen F. Thiooxindol hat einen intensiven charakteristischen Geruch, ist ll. in A., Äther, Bzl. und Eg., wl. in h. W. und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Durch Dest. mit Wasserdampf erhält man in der Regel ein Prod., welches in derben Prismen erstarrt und bei $44\text{--}45^\circ$ schm.; dest. man diese Substanz bei gewöhnlichem Druck, so erhält man Nadelchen, welche schon bei Handwärme schm. Dasselbe Prod. erhält man bei Darst. des Thiooxindols aus dem Mercaptan durch Dest. Wurde das bei $33\text{--}34^\circ$ schm. Prod. in k. NaOH gel., filtriert u. unter guter Kühlung angesäuert, so wurde ein Thiooxindol vom F. $43\text{--}44^\circ$ erhalten. Es ist nicht gelungen, durch Impfen der hochschmelzenden mit der tiefschmelzenden Substanz oder umgekehrt den F. zu verändern. Thiooxindol, welches mittels Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, schmolz nach der Wasserdampfdest. bei $33\text{--}34^\circ$ und gab im Gegensatz zum gewöhnlichen, hochschmelzenden mit FeCl_3 sofort eine tiefblaue Rk. Mit NaNO_2 in Eg.-Lsg. gibt es Thionaphthenchinon-3-oxim, gelbe Nadeln (aus verd. A.) vom F. 181° unter Gasentw. — Farbstoff mit Diazoniumchlorid (Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons?), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$; rote Nadeln (aus Xylol-Lg.); F. $159\text{--}160^\circ$. — Farbstoff mit *p*-Nitrodiazoniumchlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; rote, wl. Kryställchen (aus Xylol); F. $271\text{--}272^\circ$. — Farbstoffe mit α - und β -Diazonaphthalinchlorid; braune Nadelchen (aus Amylalkohol); die Verb. aus α -Naphthylamin hat F. $192\text{--}193^\circ$, die β -Verb. F. 154 bis 156° . — [*o*-Methoxybenzal]-thiooxindol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$ (II.); mit Piperidin dargestellt; gelbe Nadeln (aus h. A.); F. $96\text{--}98^\circ$; geht mit alkoh. KOH über in 2'-Methoxy-2-mercaptostilben- α -carbonsäure (III.); Nadeln (aus verd. A.); F. $134\text{--}136^\circ$. — K-Salz; Krystalle.

3-Thionaphthen-2-thionaphthenindigo (Thioindirubin; IV.); aus Thiooxindol, Thionaphthenchinon-2-p-dimethylanil in Eg. und konz. HCl. — 3-Thionaphthenacenaphthenindigo (V.); aus Acenaphthenchinon und Thiooxindol in Eg. mit wenig konz. H_2SO_4 ; rote Nadeln; F. $229\text{--}230^\circ$. — Additionsprod. aus Isatin und Thiooxindol, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ (I.); aus den Komponenten beim Erhitzen in A. oder Methylalkohol; Nadeln (aus A.); färben sich bei 135° rosa, bei 145° rot und schm. zwischen 155 und 160° ; l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe; wird durch NaOH zunächst rotbraun und geht beim Erhitzen unter Gelbfärbung in Lsg.; geht beim Erhitzen in Eg. mit wenig konz. HCl oder konz. H_2SO_4 oder mit Eg.-Schwefelsäure über in 3-Thionaphthen-3-indolindigo, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ (vgl. Ia.); entsteht auch aus gleichen Mengen Thiooxindol und Isatin in Eg. in der Hitze mit wenig konz. HCl oder mit Eg.-Schwefelsäure; aus o-Mercaptophenylessigsäure und Isatin mit Eg.-Schwefelsäure; braunschwarze Nadelchen (aus A.); F. 230° ; swl. in Ä.; löst sich in konz. H_2SO_4 tiefbraun; ist gegen Alkalien empfindlich; scheint bei vorsichtigem Erhitzen etwas zu sublimieren. — 3-Thionaphthen-3-[5,7-dichlorindol]-indigo (VI. ?); aus Thiooxindol und 5,7-Dichlorisatin mit Eg.-Schwefelsäure; schwarzbraune, swl. Nadelchen (aus Benzoesäureäthylester); F. 330° ; sublimierbar. — 3-Thionaphthen-3-[5,7-dibromindol]-indigo; aus Thiooxindol und 5,7-Dibromisatin mit Eg.-Schwefelsäure;

braune, swl. Nadelchen (aus Benzoesäureäthylester); F. 331°; sublimierbar. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 227—50. 26/7. Organ. Lab. der Städt. höheren Chemieschule Mülhausen i. Elsaß.) BLOCH.

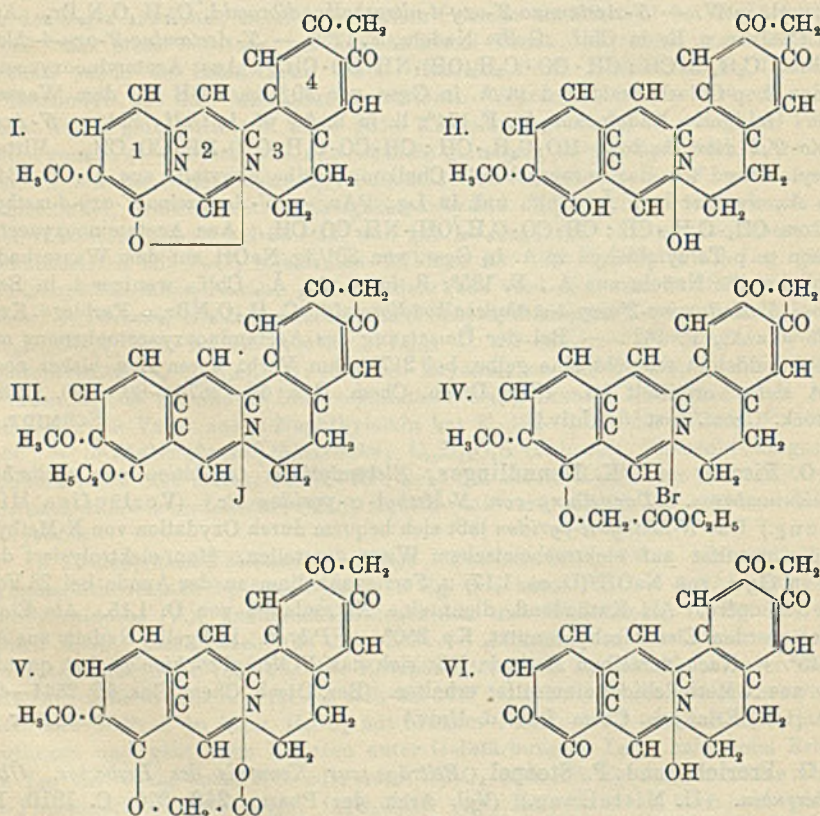
Franz Kunckell und Martin Hammerschmidt, *Über einige substituierte Chalkone*. (Vgl. KUNCKELL, FÜRSTENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3655; C. 1912. I. 236.) Das von KUNCKELL und FÜRSTENBERG beschriebene Chloroxychalkon ist als 5'-Chlor-2'-oxychalkon zu bezeichnen. — 5'-Acetamino-2'-oxy-2-nitrochalkon, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)^5$. Aus 5-Acetamino-2-oxyacetophenon und o-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von 33%ig. NaOH bei 20°. Gelbbraune Nadeln aus A., F. 205° (Zers.), ll. in w. A., weniger l. in Bzl., Chlf. Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — 5'-Acetamino-2'-oxy-4-nitrochalkon, $C_{17}H_{14}O_5N_2$. Aus p-Nitrobenzaldehyd und 5-Acetamino-o-oxyacetophenon wie oben. Ziegelrote Krystalle aus A., F. 204°; ll. in A., weniger l. in Chlf. und Bzl., unl. in W. — 5'-Acetamino-2'-oxy-4-nitrochalkondibromid, $C_{17}H_{14}O_5N_2Br_2$. Aus dem Chalkon u. Br in Chlf. Gelbe Nadeln, F. 125°. — 5'-Acetamino-2'-oxy-4-chlorchalkon, $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetaminooxyacetophenon u. p-Chlorbenzaldehyd in A. in Ggw. von 30%ig. KOH auf dem Wasserbade. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 174°; ll. in h. A., wl. in Chlf., Bzl. — 5'-Acetamino-2',2'-dioxychalkon, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Mittels Salicylaldehyd wie das vorhergehende Chalkon. Gelbe Krystalle aus A., F. 134°; l. in A., weniger l. in Ä., Chlf., unl. in Lg., PAe. — 5'-Acetamino-2'-oxy-4-methylchalkon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetaminooxyacetophenon u. p-Toluyaldehyd in A. in Ggw. von 30%ig. NaOH auf dem Wasserbade. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 185°; ll. in w. A., Ä., Chlf., weniger l. in Bzl., Lg. — 5'-Acetamino-2'-oxy-4-methylchalkondibromid, $C_{18}H_{17}O_5NBr_2$. Farblose Krystalle aus A., F. 162°. — Bei der Umsetzung des Acetaminooxyacetophenons mit Terephthaldehyd entsteht eine gelbe, bei 217° schm. Verb., deren Zus. bisher noch nicht sicher ermittelt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2676—80. 27/9. [13/8.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

O. Fischer und K. Neundlinger, *Elektrolytische Oxydation von cyclischen Ammoniumbasen*. (Darstellung von N-Methyl- α -pyridon etc.) (Vorläufige Mitteilung.) Das N-Methyl- α -pyridon läßt sich bequem durch Oxydation von N-Methylpyridiniumsulfat auf elektrochemischem Wege darstellen. Man elektrolysiert das Salz in Ggw. von NaOH (D. ca. 1,17) u. Ferricyankalium an der Anode bei 28 Volt und 3 Ampère. Als Kathodenfl. dient eine Natronlauge von D. 1,15. Als Elektroden werden Eisenbleche benutzt, Kp. 250°. — *Pikrat*. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 145°. — Nach derselben Methode läßt sich das N-Methyl- α -chinolon fast quantitativ aus N-Methylchinoliniumsulfat erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2544—46. 27/9. [1/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Frerichs und P. Stoepel, *Beiträge zur Kenntnis des Berberins*. *Über Berberrubin*. (II. Mitteilung.) (Vgl. Arch. der Pharm. 248. 276; C. 1910. II. 166.) Eine einfache, ziemlich glatte Darst. des Berberrubins besteht darin, getrocknetes Berberinchlorid ohne weiteren Zusatz in nicht zu dicker Schicht in einem Kolben im Paraffinbade auf ca. 190° zu erhitzen, wobei die Luft im Kolben durch CO_2 verdrängt wird. Die l. c. angegebene Konstitutionsformel des Berberubins ist richtigzustellen (I.). Da das Berberrubin 3 Mol. Krystallwasser enthält, und nach dem Trocknen begierig W. wieder aufnimmt (selbst im Chlorcalcium-rexiccator), so ist auch die hydratische Formel II. nicht von der Hand zu weisen. Durch Einw. von C_2H_5J auf Berberrubin entsteht in glatter Weise Äthylberber-

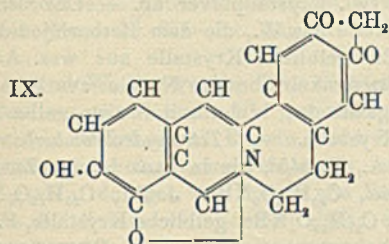
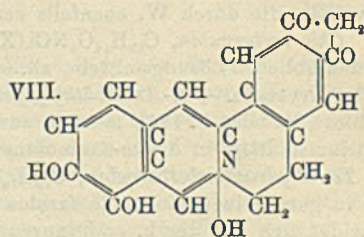
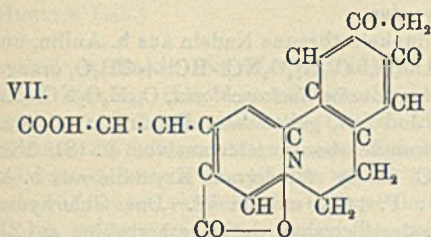
rubinjodid (III.), das in seinen Eigenschaften dem Berberinjodid durchaus ähnlich ist, durch Einw. von Monobromessigsäure- und α -Monobrompropionsäureäthylester das *Berberrubinessigsäure*-, bezw. -*propionsäureäthylesterbromid* (IV.), welche durch Alkalien oder Silberoxyd leicht in *Berberrubinessigsäure* (V.), bezw. *Berberrubinpropionsäure* übergeführt werden. β -Jodpropionsäureäthylester reagiert dagegen mit Berberubin nicht. Berberubinessigsäure und -propionsäure sind gelb gefärbt und bilden mit SS. gut krystallisierende, gelb gefärbte Salze, die als Carbonsäuren der Salze des Berberins und des Homoberberins aufzufassen sind.

Durch die Entmethylierung der einen Methoxygruppe des Berberins ist der Benzolkern 1 (Formel I.), welcher bei der Oxydation des Berberins meist unangegriffen bleibt, leicht angreifbar geworden, so daß die Oxydation des Berberubins ganz andere Prodd. liefert als diejenige des Berberins. So erhält man beim Erwärmen des *Berberrubins* mit 25%ig. HNO_3 2 Oxydationsprodd., und zwar ein *o*-Chinon, das *Berberrubinin* (VI.), und eine Dicarbonsäure, die *Berberrubin-*

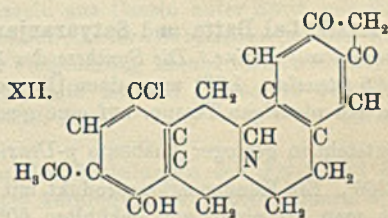
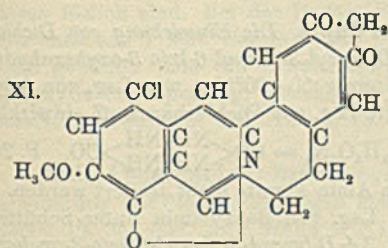
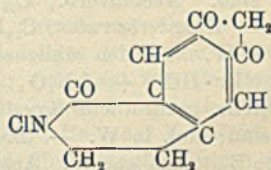


säure (VII.), die beide als Nitate in krystallinische Form gebracht werden können und deren Mengenverhältnis mit den Versuchsbedingungen wechselt. Das freie *Berberrubinin* konnte bisher nicht rein erhalten werden. Durch Reduktion des *Berberrubinsulfats* mit SO_2 erhält man das entsprechende Hydrochinon, das *Berberrubinol*, für welches wie beim *Berberrubin* 2 Formeln, die Hydrat- und die Anhydridformel (VIII. und IX.), in Betracht kommen. Dieses *Berberrubinol* ist mit dem *Berberolin* gleicher Konstitution von PERKIN nicht identisch. — Das

zweite Oxydationsprod. des Berberrubins, die *Berberrubinsäure* (VII.), ist amorph und wird durch Behandeln des Nitrats mit W. in unreiner Form erhalten. — Durch Einw. von NaOCl wird das Berberrubin in *Monochlorberberrubin* und weiter in ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäure verwandelt, welche letztere bereits als Abbauprod. des Berberins bekannt ist und hier in Form des *Lactamchlorids* (X.) erhalten wird. Diese Verb. entsteht auch durch Einw. von NaOCl auf Berberin und Monochlorberberrubin, weshalb dem letzteren die Konstitution XI. zukommen dürfte. Wie das Berberin und Berberrubin läßt sich auch das Monochlorberberrubin reduzieren, und zwar zum *Tetrahydromonochlorberberrubin* (XII.). Durch Einw. von CH_3J geht das Monochlorberberrubin in das *Monochlorberberin* über, welches sich ganz wie das Berberin selbst verhält. Bei der Einw. von NaOBr auf Berberrubin entsteht in analoger Weise *Monobromberberrubin*, bezw. ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäure, die hier in Form des Anhydrids erhalten wird. Das Monobromberberrubin läßt sich durch Reduktion in *Tetrahydromonobromberberrubin* und durch Einw. von CH_3J in *Monobromberberin* überführen.



X.



Experimenteller Teil. *Äthylberberrubin* (*Homoberberin*), $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Jodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NJ}$ (III), gelbe bis gelbbraune Nadeln aus W., swl. in W. Acetonverb., $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}$, aus dem Jodid, alkoh. Kalilauge und Aceton, Krystalle aus Aceton, F. 159°. Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus der Acetonverb. und verd. HCl, gleicht dem Berberinchlorid. — *Tetrahydroäthylberberrubin* (*Tetrahydrohomoberberin*), $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, schwach gelblich gefärbte Krystalle aus A., F. 129°, gleicht dem Tetrahydroberberin. — *Berberrubinessigsäureäthylesterbromid* (IV.), $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NBr}$, gelbe Krystalle, zll. in W., schwerer in A. — *Berberrubinessigsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N} + 5\text{H}_2\text{O}$,

Mittels Aceton kann die Trennung des p-Urazins von dem Tetrazin vorgenommen werden. Aus Aceton, F. 146°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1183—85. September. [21/7.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Die Racemisierung von Proteinen und ihren Derivaten als Folge tautomerer Umwandlungen*. Teil II. *Die Racemisierung des Caseins*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **13**. 357; C. 1913. I. 816.) Eine 10%ig. Lsg. von Casein in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH wurde einer Temp. von 37° ausgesetzt, bis die Drehung auf einen konstanten Wert heruntergegangen war; durch Ansäuern wurde ein Pulver von der Zus. des Caseins, *racemisiertes Casein*, erhalten. Durch Sättigen der vom racemisierten Casein befreiten Lsg. mit NH_4 -Sulfat wurde ein albumoseartiger Körper, *racemisierte Caseose*, gewonnen. Die Hydrolyse des racemisierten Caseins oder der racemisierten Caseose mittels HCl ergab i-Alanin, d- u. i-Valin, l- u. i-Leucin, i-Tyrosin, i-Phenylalanin, l-Prolin, i-Asparaginsäure, i-Glutaminsäure, i-Arginin, i-Lysin u. i-Histidin. (Journ. of Biol. Chem. **15**. 263—69. Aug. New York. HERTER Lab.) HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Die Einwirkung von Enzymen auf racemisierte Proteine und deren Schicksal im Tierkörper*. Durch Pepsin, Trypsin oder Erepsin werden *racemisiertes Casein* oder *racemisierte Caseose* nicht angegriffen. Wurden die beiden letztgenannten Substanzen an einen Hund verfüttert, so wurden sie unverändert in den Faeces wieder ausgeschieden. Subcutan einem Hunde verabreicht, wurde *racemisierte Caseose* im Harn unverändert wieder ausgeschieden. Durch Fäulnisreger wird *racemisiertes Casein* nicht angegriffen, wogegen *racemisierte Caseose* unter B. von Indol u. anderen Prodd. langsam zers. wird. (Journ. of Biol. Chem. **15**. 271—76. Aug. New York. HERTER Lab.) HENLE.

Alfred W. Bosworth, *Die Einwirkung von Rennin auf Casein*. Lsgg. von Ca-Caseinat, die neutrale Rk. gegenüber Lackmus zeigen und keine anderen Salze enthalten, werden durch Rennin nicht koaguliert; eine Lsg. von Ca-Caseinat, die gegenüber Lackmus sauer reagiert u. auf 1 Mol. Casein 2 Äquivalente Base enthält, gerinnt dagegen auf Zusatz von Rennin. NH_4 -, Na- oder K-Caseinatlsgg. gerinnen bei Zusatz von Rennin nicht; es beruht dies darauf, daß das Casein in diesen Lsgg. in Paracasein umgewandelt wird, u. die Paracaseinate der genannten Basen löslich sind. Bei der B. von Paracasein aus Casein unter Einw. von Rennin entstehen aus 1 Mol. Casein 2 Mol. Paracasein; andere Substanzen werden hierbei nicht gebildet. Die von Rennin bewirkte Veränderung beruht vermutlich auf einer hydrolytischen Spaltung, welche die erste Stufe bei der Proteolyse des Caseins darstellt. (Journ. of Biol. Chem. **15**. 231—36. Aug.) HENLE.

Emil Abderhalden, *Bemerkungen zu den Mitteilungen von Folin und Denis*. Erwiderung auf die Ausführungen genannter Autoren (S. 586 u. 600). (Journ. of Biol. Chem. **15**. 357—58. Aug. Halle a. S.) HENLE.

Ross Aiken Gortner, *Studium über Melanin*. Teil V. *Ein Vergleich des Stickstoffgehalts schwarzer und weißer Wolle vom gleichen Tier*. (Teil IV: Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 498; C. 1912. II. 129.) Aus den früheren Unterss., sowie der vorliegenden folgt, daß die tierischen Pigmente das Resultat der Einw. der Tyrosinase auf oxydierbare Chromogene sind. Die zwei Formen von Melanin unterscheiden sich durch die verschieden schwere Löslichkeit in $\frac{1}{2}$ %ig. NaOH. Das in NaOH ll. Melanin kommt in schwarzer Wolle und Pferdehaar vor, das weniger l. Melanin ist in Negerhaar, schwarzen Federn, schwarzen Kaninchen-

haaren etc. aufgefunden. In dem Pigment der schwarzen Wolle liegt nach dem Vf. ein *Melanoprotein* vor. Wird das Pigment mit starken Mineralsäuren hydrolysiert, so bildet sich ein neues, dunkelbraunes Pigment, neben den gewöhnlichen Aminosäuren. Vergleichende Analysen schwarzer und weißer Wolle desselben Tieres sind nach der VAN SLYKESchen Methode (Journ. of Biol. Chem. 9. 185; 10. 15; 12. 275; C. 1911. I. 263; II. 1269; 1912. II. 1239) ausgeführt. Die Stickstoffverteilung in weißer und schwarzer Wolle ist in Prozenten folgende:

	Ammoniak-N	Hummin-N	Arginin-N	Lyain-N	Histidin-N	Cystin-N	Amino-N im Filtrat der Basen	Nicht Amino-N im Filtrat der Basen
Weißer Wolle . .	9,32	1,20	17,46	3,90	7,00	2,70	54,54	2,76
Schwarze Wolle .	9,46	4,74 (+ einen Teil v. Melanin-N)	16,81	3,97	7,04	3,09	52,04	2,13

Der Gesamtstickstoffgehalt der weißen Wolle beträgt 16,27%, der der schwarzen Wolle 15,11%. Der niedrige N-Gehalt der schwarzen Wolle ist nur durch die Ggw. eines fremden Körpers (*Melanin*) mit einem geringeren N-Gehalt, als er der Keratinstruktur zukommt, erklärbar, oder aber durch Oxydation des gesamten oder eines Teiles der Keratinstruktur bei der Pigmentbildung. Der Stickstoffgehalt des Melanins, welcher bei der N-Best. des Humins in der schwarzen Wolle mitbestimmt wird, kann nur ein Teil des gesamten Melaninstickstoffs der schwarzen Wolle sein; es ist anzunehmen, daß bei der Hydrolyse mit starken SS. ein sehr starker Abbau des Melaninmoleküls eintritt, und so der geringe bestimmte N-Gehalt des Melanins erklärlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1262—68. September. [17/7.] Long Island N. Y. Cold Spring Harbor. Biochem. Lab. of the Station for Experiment. Evolution. CARNEGIE Inst. of Washington.)

STEINHORST.

Physiologische Chemie.

Emil Lenk, *Die Bedeutung der Elektrolyte für Lebewesen*. Vorverss. (gemeinsam mit Hugo Brach) zeigten, daß 20%ig. Gelatine in konz. Salzlsgg. stärker quoll als in verd. Übereinstimmend damit ergaben Verss. am Süßwassertier *Phoxinus laevis* eine längere Lebensdauer der Tiere in verd. als in konz. Lsgg. Die durch Elektrolytzusatz bestimmter Konzentration bedingte Quellung der Gelatine wird durch Hinzufügen eines anderen Salzes herabgedrückt; zwischen Quellung und Osmose besteht demnach keine Parallelität. Die giftigen Wrkkg. einfacher Elektrolyte sind durch allzu starke Quellung der Biokolloide verursacht; ihre Entgiftung durch Zusatz anderer kleiner neutraler Salzmengen ist durch verminderte Quellung der Zellkolloide bedingt. (Die Naturwissenschaften 1. 659—62. 11/7. Darmstadt.)

FÖRSTER.

Henri Marcelet, *Arsen und Mangan in einigen Meerwasserpflanzen*. (Forts. von S. 278.) Die colorimetrische Best. des Mn nach der Methode von BERTRAND mittels AgNO₃ und Kaliumpersulfat ergab, daß die Meerwasserpflanzen beträchtliche Mengen von Mn (1,5—36,3 mg pro 100 g Trockengewicht) enthalten, daß aber das Mn wie das As in den Meerwasserpflanzen keineswegs gleichmäßig verteilt ist, und daß der Mangangehalt in keiner Beziehung zum Arsengehalt steht. Die

Posidoniaarten (Gramineen) endlich enthalten in den chlorophyllführenden Organen mehr Mn (und As), wie in den Wurzeln, eine Tatsache, welche bei den Landpflanzen bereits früher von PICHARD und neuerdings von JADIN und ASTRUC beobachtet worden ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 480—82. August. Nizza.)
DÜSTERBEHN.

K. Miyake, *Über die Natur der in den Knollen des Pfeilkrauts vorkommenden Zucker*. In den Knollen von *Sagittaria sagittifolia* forma *sinensis* wurden 55% (auf Trockensubstanz berechnet) Stärke, 1,8% Dextrin, 0,7% reduzierende Zucker, 5,5% nicht reduzierende Zucker, 1,8% Pentosan aufgefunden. Von reduzierenden Zuckern wurden Glucose, Fructose u. Galaktose, von nichtreduzierenden Zuckern Sucrose u. Raffinose(?) nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 221—29. August. Sapporo, Japan.)
HENLE.

J. du P. Oosthuizen und O. M. Shedd, *Die Enzyme der Tabakpflanze*. Aus den Unterss. der Verff. ergibt sich die Anwesenheit von Invertase, Diastase, Emulsin u. Reduktasen in *Tabaksamen* u. auch in den *Blättern*. Lipase, Inulase u. ein proteolytisches Ferment scheinen in kleinen Mengen vorhanden zu sein. Die Rkk. auf Enzyme im Boden waren bis auf 2 Fälle negativ. Oxydasen sind in den grünen Blättern während aller Stadien vorhanden, sie verringern sich allmählich vom Zeitpunkt des Ausgewachsenseins bis zur Reife, in den getrockneten Blättern konnte die Oxydase nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß das Enzym während des „Trockenprozesses“ verbraucht ist. Während des „Trocknens“ und des „Fermentierens“ tritt ein erheblicher Gewichtsverlust ein, während des „Fermentierens“ oft von ca. 15%. 25% des Verlustes bestehen in festen Bestandteilen. Von den während des „Fermentierens“ entstehenden Gasen ist Ammoniak stets nachweisbar.

Praktisch verschwindet die gesamte Stärke während des ersten Teiles der Trockenperiode, und Zucker wird als neues Prod. gebildet, die Diastase vollführt diese Umwandlung. Durch Oxydation eventuell auch andere Einw. verschwindet der Zuckergehalt wieder, u. es werden andere Prodd. gebildet. (Vgl. hierzu LOEW Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 6. 183 und 7. 673; C. 1900. I. 731; 1901. II. 942.) Der Nachweis von *Invertase* spricht für das Vorhandensein von Rohrzucker, derselbe dürfte in den Wurzeln aufgespeichert sein und während der Photosynthese und des Wachstums in die Blätter und die anderen Pflanzenteile gelangen. Die proteolytischen Enzyme bewirken eine Verringerung des Proteingehaltes während des Reifens der Tabakpflanze, sowie während der „Trocken-“ u. „Fermentierperioden“. Als Reaktionsprodd. der enzymatischen Tätigkeit werden Aminoverbb. gebildet. Es tritt auch eine Verringerung des Nitrats, sowie des Nicotingehaltes ein, die erste Verringerung dürfte auf die Einw. der Reduktasen zurückzuführen sein. Andere Enzyme rufen eine Verringerung des Harzes und Gummis bei der Fermentierung hervor, die Anwesenheit derartiger Enzyme ist äußerst nötig, da anzunehmen ist, daß das *Tabakaroma* teilweise bedingt ist durch Prod., die bei der Aufspaltung der Harze und Gummi entstehen. Weiter ist das Aroma bedingt durch Aufspalten der Tabakglucoside durch Fermente zu einer aromatischen Substanz. Mittels Emulsin ist die Ggw. eines Glucosids in den grünen wie auch den getrockneten Blättern nachgewiesen. Fette und Proteine würden beim Verbrennen den Duft u. das Aroma des Tabaks stark beeinträchtigen, es müssen daher diese Stoffe völlig durch die Lipase u. die proteolytischen Enzyme umgewandelt sein, um einen einwandfreien Tabak zu erhalten. Durch das Verzetzen des Tabaks in Schweiß während des Rauchens werden Spuren eines äth. Öles gebildet, und trägt dasselbe zum Wohlgeruch bei. Citronen-, Äpfel- u. Oxalsäure sind in den trockenen Blättern in kleineren Mengen als in den grünen vorhanden. Ein Teil der Citronen- und Äpfelsäure dürfte während des „Fermentierens“ in

Essig- und Buttersäure umgewandelt werden. Während des Reifens der Tabakpflanze, sowie während der „Troocken“- und „Fermentierperioden“ geht eine Reihe von komplizierten chemischen Umwandlungen vor sich. Die Hauptrolle bei diesen Umwandlungen spielen die Enzyme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1289—1309. September. [12/6.] Lexington. Kgl. Agrikultur Exp. Station.) STEINHORST.

Frederick Belding Power, Frank Tutin und Harold Rogerson, Die Bestandteile des Hopfens. Bei der Dest. des alkoh. Hopfenextraktes mit Dampf erhält man eine kleine Menge eines äth. Öles, eine dunkle, wss. Lsg. u. ein dunkelgrünes, öliges Harz. Der wss. Lsg. werden durch Ä., Chlf., Amylalkohol braune, sehr bittere und scharfe, amorphe Stoffe entzogen; nach Entfernung des Tannins durch basisches Bleiacetat enthält die Lsg. noch Zucker, Kaliumnitrat, *Cholin* und *l-Asparagin*. Nach dem Einengen liefert die mit KOH versetzte, ursprüngliche wss. Lsg. bei der Dest. mit Dampf eine sehr kleine Menge eines nach Coniin riechenden, flüchtigen Alkaloids. Das Harz wird mit PAe. und Ä. extrahiert; aus weiteren Extrakten konnte nichts isoliert werden. Aus der äth. Lsg. des vorher mit Dampf behandelten PAe.-Extraktes scheidet sich wenig *Cerotinsäurecerylester* ab, worauf der Rückstand der äth. Lsg. verseift wird. Als Unverseifbares findet man *Cerylalkohol*, *Hentriacontan* und ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{48}O$, farblose Blättchen mit $1H_2O$ aus Essigester + verd. A., F. 135—136°, $[\alpha]_D = -30,9^\circ$ (0,3552 g wasserfreie Substanz in 20 ccm Lsg. in Chlf.); Acetylderivat, Nadeln aus Essigester, F. 121—122°. — Die mit Dampf flüchtigen Fettsäuren werden durch fraktionierte Dest. und Fällung der Ag-Salze voneinander getrennt, wobei Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure u. in erheblicher Menge eine Hexensäure, $C_6H_{10}O_2$, Kp. 204—208°, D.₁₅ 0,9833, $Ag \cdot C_6H_9O_2$, farblose Blättchen aus W., gefunden werden. Diese Hexensäure ist *β -Isopropylacrylsäure*, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, denn sie liefert bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ α, β -*Dioxyisohexylsäure*, $C_6H_{12}O_4$, Blättchen aus Bzl. + wenig Essigester, F. 109°, Isobuttersäure und Oxalsäure.

Der alkal. Lsg. der nichtflüchtigen Fettsäuren entzieht Ä. eine kleine Menge eines *Phytosterolins*, $C_{28}H_{48}O_2$, mkr. Krystalle aus verd. Pyridin, F. 285—290°, $[\alpha]_D = -32,1^\circ$ (0,1918 g in 20 ccm Lsg. in Pyridin), das bei der Hydrolyse mit amyalkoh. HCl in d-Glucose u. *Phytosterin*, $C_{27}H_{48}O$, Blättchen, F. 136°, zerfällt. — *Acetylderivat*, $C_{29}H_{52}O_6(C_2H_5O)_4$, F. 167—168°. — *Benzoylderivat*, $C_{29}H_{52}O_6(CO \cdot C_6H_5)_4$, in Pyridin dargestellt, Nadeln aus Chlf. + A., F. 198°. — An gesättigten Fettsäuren kommen noch vor: Palmitinsäure, Stearinsäure, *Säure* $C_{20}H_{40}O_2$, Blättchen, F. 62,5—63°, anscheinend ein Isomeres der Arachidinsäure, *Cluytinsäure*, $C_{21}H_{42}O_2$, F. 69°, Methylester, $C_{22}H_{44}O_2$, Blättchen, F. 47°, und *Cerotinsäure*, die durch fraktionierte Dest. der Methylester getrennt werden. — Die nichtflüchtigen, ungesättigten SS. bestehen fast nur aus Linolsäure. — Der mit $(NH_4)_2CO_3$ gewaschene äth. Extrakt des Harzes gibt an wss. Na_2CO_3 zuerst Humulol, dann Xanthohumul, zwei neue Phenole, ab. — *Humulol*, $C_{17}H_{18}O_4$, gelbliche Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 196°, unl. in W., swl. in Ä., Chlf., zl. in Eg., sl. in A., Pyridin; schmeckt bitter; zerfällt bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 20% wss. KOH in *p-Oxybenzaldehyd* u. *Säure* $C_{15}H_{14}O_4$, fast farblose Prismen aus Bzl., F. 210°. — *Xanthohumul*, $C_{15}H_{14}O_3$, orange Nadeln aus A., F. 169,5°, sl. in Ä., Essigester, Pyridin, wl. in A., zwl. in Bzl., Eg. — Offenbar ist der bittere Geschmack des Hopfens auf mehrere, meist amorphe, teils in W. l., teils unl. Stoffe zurückzuführen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1267—92. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Felix Kauders, Über den Cholesterin- und Cholesterinestergehalt des Blutes verschiedener Tiere. Im PAe.-Extrakt des Serums u. der Blutkörperchen verschiedener

Tiere wurde der Gehalt an *Cholesterin* u. *Cholesterinestern* nach der Methode von WINDAUS bestimmt. In den Seren der untersuchten Tiere steigt der Cholesteringehalt von 0,001% beim Hunde bis zu 0,768% beim Meerschweinchen und 0,87% beim Hammel in der Reihenfolge: Hund, Pferd, Rind, Meerschweinchen, Hammel. Der Cholesterinestergehalt steigt in folgender Ordnung: Rind (0%), Pferd (0,0199%), Hund, Hammel, Meerschweinchen, Kaninchen (0,29%). Bei den Blutkörperchen lautet die Reihe für den Cholesteringehalt: Hund (0,00562%), Meerschweinchen, Kaninchen, Rind, Hammel (0,589%); für den Cholesterinestergehalt in derselben Ordnung: Hund, Meerschweinchen, Kaninchen (0%), Rind (0,019%), Hammel (0,689%). Beim Menschen wurden im *Serum* 0,3—0,67% Cholesterin und 0,3579—1,4911% Cholesterinester bei starken individuellen Schwankungen gefunden. Es handelte sich allerdings um syphilitische, bzw. syphilisverdächtige Patienten. (Biochem. Ztschr. 55. 96—100. 12/9. [27/7.] Wien. Lab. d. L. SPIEGLER-Stiftung.) RIESSER.

Friedrich Rumpf, *Über den Einfluß der Lipide auf die Gerinnung des Blutes*. Die von verschiedenen Autoren, insbesondere von ZAK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 27; C. 1912. II. 1979), sowie von BORDET u. DELANGE (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 293; C. 1913. I. 1524) aufgestellte Hypothese, daß die Thrombokinasewrkg. der Gewebssäfte lediglich auf ihrem Lipoidgehalt beruhe, wird experimentell geprüft, indem die gerinnungsfördernde Wrkg. der Lipide mit derjenigen der Gewebssäfte verglichen wird. Dabei ergibt sich, daß die Gewebssäfte stets außerordentlich viel wirksamer sind als Lipoidemulsionen. So wird die Gerinnung von Oxalatplasma durch Lipoidemulsionen zwar begünstigt, doch nur in unbedeutendem Maße, während Gewebssäfte sehr intensiv wirken. Dasselbe gilt für die Beschleunigung der Fibrinogengerinnung bei Ggw. von Serum u. CaCl₂ in der Versuchsordnung von BORDET u. DELANGE; Lipoidemulsion beschleunigt um 30%, Thrombokinase (Gewebssaft) um 600%. Ebenso wird die Gerinnungszeit genuinen Kaninchenblutes durch Gewebssäfte enorm, durch Lipoidemulsion nur wenig beschleunigt. Auf Pepton- u. Hirudinblut wirken nur Gewebssäfte gerinnend, während Lipide ganz unwirksam sind. Die Lipide sind also mit den als Thrombokinase wirkenden Stoffen der Gewebssäfte nicht identisch. (Biochem. Ztschr. 55. 101—15. 12/9. [28/7.] Freiburg i. B. Mediz. Poliklinik.) RIESSER.

J. Livingston R. Morgan und Harold E. Woodward, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze*. XI. *Das Tropfengewicht und die Oberflächenspannung von Blutserum*. (X. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1713; C. 1912. I. 541.) Die in Anlehnung an die früheren Veröffentlichungen der Vff. mit Blutserum angestellten Verss., deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, ergaben folgende Resultate: Die *Oberflächenspannung von Blutserum* eines Individuums ändert sich über Tag und ist abhängig von den Nahrungsstoffen, die durch Absorption ins Blut übergehen. Die Oberflächenspannung des Blutserums verschiedener Individuen u. verschiedener Arten ist annähernd die gleiche u. liegt bei den untersuchten Blutseren des Menschen, Hundes, Pferdes, Kaninchens, Meerschweinchens und Schafes zwischen 45 u. 46 Dynen. Bei gewissen, besonders die Nieren beeinflussenden Krankheiten scheint die Oberflächenspannung des Blutserums eine abnorm hohe zu sein. In über 80% der syphilitischen Fälle ist die Meiostagmink. positiv. Die klinisch positiven syphilitischen Fälle, wo die Meiostagmink. versagt, sind die, wo die WASSERMANNsche Probe nur schwach oder zweifelhaft ausfällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1249—62. September. [17/7.] Columbia Univ. Phys. Lab.) STEINHORST.

Alonzo Englebert Taylor und Richard M. Pearce, *Die Natur der blutdruckherabsetzenden Substanz im Harn und in den Geweben des Hundes*. Es wurde ver-

sucht, die im Harn, im Pankreas u. im Duodenum des Hundes vorkommende blutdruckherabsetzende Substanz mittels chemischer Methoden zu isolieren, und zwar wurde das Verf. von KUTSCHER u. LOHMANN u. das von ENGELAND in Anwendung gebracht. Einen Erfolg haben die Verss. nicht gehabt. (Journ. of Biol. Chem. 15. 213—16. Aug. Univ. of Pennsylvania.) HENLE.

J. H. Long und W. A. Johnson, *Einige Bedingungen, welche die Aktivität und Stabilität gewisser Fermente beeinflussen. II.* (I. vgl. S. 976.) Die vorliegende Arbeit ist zum Studium des Verhaltens von *Trypsin* gegen SS., Alkalien, W. bei langer Berührung unternommen. Weiter ist untersucht die Einw. von *Pepsin* und S. auf *Trypsin*. Rohes Eialbumin ist keine passende Substanz, um die proteolytische Wrkg. von *Trypsin*präparaten zu prüfen, da es in geringer Menge von den besten tryptischen Fermenten *digestiert* wird. Einige der Verss. von WRÓBLEWSKI, BEDNARSKI und WOJCZYNSKI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. I. 288; C. 1902. I. 272) sind nur durch die Verwendung von rohen Eiern erklärlich. *Trypsin* verdaut gekochte Eier im Vergleich zu *Pepsin* sehr langsam. Für derartige vergleichende Verss. sind *Fibrin* u. *Casein* die besten Materialien.

Wo Eialbumin erwünscht ist, werden mit Erfolg Eier chinesischer Hennen verwendet; es gibt ein äußerst einheitliches Koagulum, sowie einen sehr konstanten N-Wert beim Abwägen eines 1 g-Musters. Getrocknetes Albumin ist für den Vers. meist nicht geeignet. Die meisten *Trypsin*präparate des Handels sind von schwacher, oft ganz ohne Wrkg. Mit den Pankreatinen ist es ähnlich. Für wissenschaftliche Unterss. ist von den Vff. mit Erfolg „*Trypsin*“ der Firma FAIRCHILD BROTHERS & FOSTER, New York, verwendet. *Trypsin* wird bei Incubationen von einer halben Stunde durch 0,32%ig. HCl nicht besonders beeinflusst, denn nach der Neutralisation mit Alkali werden noch große Mengen von *Fibrin* verdaut. Indessen darf nicht der Schluß gezogen werden, daß in Ggw. von SS. eine Erhöhung der Verdauung eintritt. Eine Spur von S. bringt die Verdauung ohne Zerstörung des Ferments zum Stillstand. Während *Trypsin* nicht durch Einw. von 0,2%ig. HCl zerstört oder abgeschwächt wird, wird es durch die Ggw. von S. und *Pepsin* in seiner Wrkg. stark beeinträchtigt. *Trypsin*, welches in neutraler Lsg. auf *Pepsin* einwirkt, beeinflusst die Aktivität des letzteren nicht. Wss. Lsgg. von *Trypsin* werden nach langem Stehen mit W. bei gewöhnlicher Temp. in ihrer Wrkg. abgeschwächt; je reiner das Prod. ist, um so schneller tritt die Abschwächung ein. Analog ist das Verhalten von Pankreasextrakten mit Glycerin (vgl. Mittlg. I). Bei der Incubation von *Trypsin*lsgg. bei 40° ist der Einfluß der Zeit (30—180 Minuten) ohne besonderen Einfluß. Bei 50° tritt die abschwächende Wrkg. äußerst schnell ein. Bei 60° tritt bald Zers. ein. In Übereinstimmung mit anderen Forschern ist *Trypsin* in Ggw. von verhältnismäßig viel Na_2CO_3 aktiv. Eine 1%ige Salzkonzentration schwächt bei 40° die verdauende Wrkg. auf *Fibrin* nicht ab. Dies entspricht bei dieser Temp. etwa einer Hydroxylstärke von 0,01-n. Bei höheren Temp. ist der Einfluß von Soda stärker bemerkbar. Bei der Verdauung von *Fibrin* durch *Trypsin* ist der Einfluß einer 0,2%ig. u. einer 1%ig. Sodakonzentration der gleiche. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1188—1201. September. [28/7.] Chicago, Ill. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

Victor C. Myers und Morris S. Fine, *Der Einfluß des Fastens auf den Kreatingehalt des Muskels.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 9; C. 1913. I. 1293.) Es wurde der Kreatingehalt der Muskulatur und des Gesamtkörpers fastender Kaninchen bestimmt. Der Kreatingehalt des Muskels nahm während des Fastens zunächst zu, dann ab; im Harn wurde während des Fastens Kreatin in ständig steigenden Mengen ausgeschieden. Das im Harn während des Fastens ausge-

schiedene Kreatin entstammt höchstwahrscheinlich dem Muskelgewebe. (Journ. of Biol. Chem. 15. 283—304. August.) HENLE.

Victor C. Myers und Morris S. Fine, *Der Einfluß der Verfütterung von Kohlenhydraten auf den Kreatingehalt des Muskels*. Es wurde der Kreatingehalt der Muskulatur von Kaninchen bestimmt, die längere Zeit hindurch lediglich mit Kohlenhydraten ernährt wurden. Der Kreatingehalt des Muskels nahm, wie bei den fastenden Tieren (vorst. Ref.), zunächst zu, dann ab. Im Harn wurden verhältnismäßig geringe Mengen Kreatin ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 305—10. August.) HENLE.

J. R. Murlin und B. Kramer, *Der Einfluß von Pankreas- und Duodenumextrakt auf die Glucosurie und den Gaswechsel pankreatektomierter Hunde*. Die intravenöse Injektion von Pankreasextrakt hatte keinen Einfluß auf die Zuckerausscheidung pankreatektomierter Hunde, dagegen erfolgte ein beträchtlicher Rückgang der Zuckerausscheidung, wenn man den Hunden ein Gemisch von Pankreasextrakt u. Duodenumextrakt injizierte. Der gleiche Effekt wurde aber auch durch die Injektion von alkal. gemachter RINGERScher Lsg. erzielt, wogegen die Verabreichung von HCl die Zuckerausscheidung steigerte. Der respiratorische Quotient der pankreaslosen Hunde wurde durch die Injektion von Pankreasextrakt + Duodenumextrakt nicht beeinflußt; der Rückgang der Zuckerausscheidung ist demnach nicht als Beweis für die Verbrennung von Zucker anzusehen, sondern er beruht einfach auf einer Steigerung der Glykogenbildung oder vielleicht auch auf einer Herabsetzung der Durchlässigkeit der Nieren für Zucker. Die Transfusion von normalem Hundeblood beeinflußte den respiratorischen Quotienten eines pankreatektomierten Hundes auch nicht. — Weder die Injektion von Pankreas- und Duodenumextrakt, noch die Transfusion von normalem Blut vermag nach den Verss. dem pankreaslosen Hunde die Fähigkeit, Zucker zu verbrennen, wieder zurückzugeben. (Journ. of Biol. Chem. 15. 365—83. Aug. New York. CORNELL Univ. Med. College.) HENLE.

Frank P. Underhill, *Studien über den Stoffwechsel von Ammoniumsalzen. I. Die Ausscheidung aufgenommener Ammoniumsalze beim Hunde bei gemischter Kost*. Normal ernährte Hunde erhielten per os NH_4 -Lactat, -Citrat, -Acetat, -Butyrat, -Valerat, -Carbonat, -Chlorid, -Phosphat, -Sulfat; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N u. an NH_3 untersucht. Die Verabreichung von NH_4 -Chlorid, -Phosphat und -Sulfat verursachte eine Steigerung der NH_3 -Ausscheidung; die Verabreichung der organischen NH_4 -Salze und des NH_4 -Carbonats hatte keine Mehrausscheidung von NH_3 , wohl aber eine Steigerung des ausgeschiedenen Gesamt-N zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. 15. 327—35. Aug. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Frank P. Underhill, *Studien über den Stoffwechsel von Ammoniumsalzen. II. Die Ausscheidung aufgenommener Ammoniumsalze im Hungerzustand*. Ein phlorrhizinisierter fastender Hund erhielt per os NH_4 -Carbonat und NH_4Cl ; der Harn wurde auf seinen Gehalt an NH_3 und an Gesamt-N untersucht. Die Verabfolgung von NH_4Cl bewirkte eine Mehrausscheidung von NH_3 , die Verabfolgung von NH_4 -Carbonat bewirkte lediglich eine Steigerung des ausgeschiedenen Gesamt-N. (Journ. of Biol. Chem. 15. 337—39. Aug. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Frank P. Underhill und Samuel Goldschmidt, *Studien über den Stoffwechsel von Ammoniumsalzen. III. Die Ausnutzung von Ammoniumsalzen bei stickstofffreier*
XVII. 2. 95

Kost. Auf N-freie Kost gesetzte Hunde erhielten per os NH_4Cl , NH_4 -Acetat, NH_4 -Citrat; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, NH_3 , Kreatinin und Kreatin, die Faeces auf ihren Gehalt an Gesamt-N untersucht. Der N des NH_4Cl erwies sich, entgegen den Angaben von GRAFE und SCHLÄPFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 1; C. 1912. I. 1728), als nicht ausnutzbar; dagegen wurden NH_4 -Acetat und NH_4 -Citrat von den Hunden als N-Quellen verwertet. (Journ. of Biol. Chem. 15. 341—55. Aug. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Alonzo Englebort Taylor, *Über den Ursprung des in der Muskulatur enthaltenen Alkohols.* Die Muskulatur eines Hundes, welchem man 18 Stdn. bevor er getötet war, Magen und Darm völlig extirpiert hatte, enthielt deutlich nachweisbare Mengen Äthylalkohols. Dieser Alkohol kann dem Verdauungstraktus nicht entstammen u. ist wahrscheinlich ein Prod. des Kohlenhydratstoffwechsels. (Journ. of Biol. Chem. 15. 217—20. Aug. Univ. of Pennsylvania.) HENLE.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* XIX. Mitteilung. **Hans Sollberger**, *Fortgesetzte Beiträge zur Lehre von der Funktion der Milz als Organ des Eiweißstoffwechsels. Über die Kompensationsvorgänge nach Milzexstirpation.* (Vgl. VOGEL, Biochem. Ztschr. 48. 386; C. 1912. II. 1476.) Sofort nach Milzexstirpation am Kaninchen tritt bei eisenhaltiger Nahrung Vermehrung der Hämoglobinmenge und Erhöhung der Erythrocytenzahl auf, vielleicht als Folge der fehlenden Milzhämolyse. Ein kleiner Blutentzug wirkt beim normalen u. milzlosen Kaninchen verschieden. Hämoglobinmenge u. Blutkörperchenzahl gehen beim normalen Tier stark herab, beim milzlosen ist das Sinken mindestens geringer, meist sind die Werte sogar erhöht. Eine Erklärung hierfür sieht Vf. in einer kompensatorisch vermehrten Funktion des roten Knochenmarkes. Bei größeren Blutentzügen tritt Ähnliches ein.

Die Reizung des hämatopoetischen Systemes durch O_2 -Armut, herbeigeführt durch vorsichtige HCN-Vergiftung (subcutane Injektion von Aqua amygdalarum amarum) ergibt ein erheblich geringeres Absinken der Hämoglobinmenge und der Erythrocytenzahl und eine schnellere Restitution beim milzlosen Tier als beim normalen. Exstirpation der Schilddrüse erhöht die Hämoglobinbildung beim milzlosen Tier; einen Einfluß auf das Verhalten des Blutes nach Cyanvergiftung scheint sie nicht auszuüben. (Biochem. Ztschr. 55. 13—44. 12/9. [15/7.] Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

M. Masslow, *Über die biologische Bedeutung des Phosphors für den wachsenden Organismus.* I. *Untersuchungen über den Einfluß des Phosphors auf die Entwicklung von Tieren und auf den Phosphor- und Stickstoffumsatz.* Junge Hunde wurden mit P-armer Kost gefüttert. Assimilation u. Umsatz des N blieb ungeändert; auch Zusatz von Phosphaten war ohne Einfluß. Die Bilanz des P blieb, obwohl die ausgeschiedene Menge naturgemäß erheblich sank, positiv auch bei der P-armen Kost. Sämtliche mit P-armer Nahrung gefütterte Tiere gingen nach einigen Wochen unter kachektischen Erscheinungen zugrunde. Durch Zusatz von Phosphaten oder Glycerophosphat ließ sich dies Ergebnis nicht beeinflussen. Lecithinzusatz zur Nahrung kann, wenn er nicht ziemlich zeitig gegeben wird, den tödlichen Ausgang zwar verzögern, aber nicht hindern. Reine Kuhmilch genügt ebenfalls auf die Dauer nicht, vielleicht teilweise infolge ihres im Vergleich zur Hundemilch geringen P-Gehaltes. Die Unters. der Organe der Versuchstiere auf P-Gehalt u. Gehalt an Fermenten wird später veröffentlicht. (Biochem. Ztschr. 55. 45—62. 12/9. [23/7.] St. Petersburg. Biochem. Lab. d. Inst. f. experiment. Med. u. Klinik f. Kinderkrankh. d. Kais. med. Milit.-Akad.) RIESSER.

Ralph S. Lillie, *Die Bildung von Indophenol an den Kern- und Plasmamembranen von Blutkörperchen vom Frosch, und ihre Beschleunigung durch Induktionsstöße*. Eine Suspension von Blutkörperchen vom Frosch in einer Lsg. von NaCl und K-Oxalat wurde mit einer Lsg. von α -Naphthol und Dimethyl-p-diaminobenzol vermischt; bei der Oxydation der beiden letztgenannten Agenzien entsteht Dimethylindophenol, welches sich in tiefblauen Körnchen in den Blutzellen niederschlägt. Die mkr. Unters. der letzteren ergab, daß die intracelluläre Oxydation am raschesten in der unmittelbaren Umgebung der Kern- und Plasmamembranen erfolgt; der Durchgang von Induktionsstößen durch die Suspension der Blutkörperchen in der indophenolbildenden Lsg. beschleunigte die Oxydation. Die Verss. lehren, daß die intracellulären Oberflächen eine aktive Rolle bei Oxydationen in lebenden Zellen spielen, und daß Änderungen in der elektrischen Polarisation dieser Oberflächen für die Oxydationen von großer Bedeutung sind. (Journ. of Biol. Chem. 15. 237—48. Aug. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.) HENLE.

Georg Kopyloff, *Versuche über Säurekontraktionen an quergestreiften Muskeln*. Milchsäure, Essigsäure, HCl u. H_2SO_4 rufen in Lsgg. von 0,001—0,01-n. beträchtliche Kontraktionen an Sartorien von Fröschen im Laufe von 5 Min. hervor, welche in RINGERscher Lsg. ganz oder fast ganz zurückgehen. Essigsäure wirkt in stärkeren Konzentrationen (0,02-n.) fast ebenso stark wie Milchsäure von gleicher Konzentration, in verdünnteren Lsgg. (0,01-n.) erheblich weniger. H_2SO_4 und HCl sind in einem gewissen Bereich ungefähr doppelt so wirksam wie Milchsäure. Im allgemeinen ist die Kontraktionsfähigkeit während der Säurewrkg. herabgesetzt; nur bei Essigsäure ist sie anfangs u. während der Erholung erhöht. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 219—38. 18/8. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Bruno Brunacci, *Zur Frage des Verhaltens der Amphibien in verschiedenen konzentrierten Lösungen. Erwiderung zu dem in Pflügers Archiv 151. 52 (1913) erschienenen Aufsatz von Backman und Sandberg*. (Vgl. C. 1913. I. 1931.) Prioritätsansprüche. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 366—68. 18/8. Siena. Physiol. Lab. d. Kgl. Univ.) RONA.

Carl Finsterwalder, *Untersuchungen über die Wirkung löslicher Kalksalze*. Kaninchen erwiesen sich gegen subcutane Injektion von $CaCl_2$ -Lsgg. empfindlicher als Meerschweinchen; 0,05 g $CaCl_2$ pro kg (10 ccm einer 0,5%igen Lsg.), an eine Stelle injiziert, wird bei letzteren ohne üble Folgen vertragen. — 0,1 g $CaCl_2$, prophylaktisch eingespritzt, genügt, um eine Entzündung, hervorgerufen durch Senfö, beim Meerschweinchen günstig zu beeinflussen; beim Kaninchen sind 0,05 g pro kg Tier hierzu nötig. — Bei laang duernder (über ein halbes Jahr) Einspritzung von 0,5%ig. $CaCl_2$ -Lsg. fand sich nur in den Nieren eine Ablagerung von Kalk, nicht in den übrigen Organen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 546 bis 552. 2/9. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Jakob Isaak, *Untersuchungen zur Wirkung gesättigter wässriger Campherlösungen*. Es gelingt, durch intravenöse Injektion gesättigter wss. Campherlsg. die typisch giftige Wrkg. des Camphers auf das Zentralnervensystem in Gestalt von klonischen Krämpfen hervorzurufen; bei narkotisierten Tieren ist die erregende Wrkg. des Camphers zu beobachten. — Eine Blutdrucksteigerung ist bei chloralierten Tieren nicht zu beobachten, hingegen bei Tieren, deren Herz künstlich durch subcutane Phosphorinjektion geschwächt worden war. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 491—512. 2/9. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Wohlgenuth und **B. Rewald**, *Über das Verhalten von Jodeiweiß im Organismus*. Aus Blut kann ein jodiertes Eiweißpräparat von hohem Jodgehalt auf folgende Weise erhalten werden. Defibriniertes Rinder- oder Schweineblut wird durch Aufkochen mit wenig Essigsäure koaguliert, das Koagulum mit W. dekantiert, abgepreßt und im Mörser mit alkoh. Jodlsg. verrieben. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade erhält man ein dunkles, lockeres Pulver, das keine Spur von freiem J mehr enthält. Das Präparat enthält ca. 15% Jod und 0,25% Fe aus dem Hämoglobin. Die Verfütterung des Präparates an Kaninchen und Hunde ergibt eine vollkommene Resorption des J, das innerhalb 48 Stdn. zu ca. 70% im veraschten Harn wiedergefunden wird; im Kot sind höchstens Spuren von J vorhanden. In der Leber der Kaninchen wurde erhebliche Steigerung des Fe-Gehaltes konstatiert, die nahezu der verfütterten Menge entsprach. Das Befinden der Tiere wurde in keiner Weise beeinträchtigt. In Verss. an Menschen trat ebenfalls glatte Resorption ein; 70–80% des eingenommenen Jods waren innerhalb 48 Stdn. im Harn ausgeschieden, der Kot blieb nahezu jodfrei. Selbst 5 g des Präparates, die 0,75 g Jod enthalten, auf einmal genommen, wurden vollkommen resorbiert und verursachten keine Beschwerden. (Biochem. Ztschr. 55. 7 bis 12. 12/9. [30/7.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst.) **RIESSER.**

Paul Mayer, *Fortgesetzte Untersuchungen über das Verhalten der Brenztraubensäure im Tierkörper*. III. Mitteilung. *Zur Frage der Bildung von Zucker und Milchsäuren aus Brenztraubensäure*. Die Brenztraubensäure bewirkt, wie Vf. früher fand (Biochem. Ztschr. 49. 486; C. 1913. I. 1707), beim Phlorrhizintier keine Ausscheidung von Extrazucker; gleichzeitig schädigt sie die Nierensekretion. Vf. weist die von **RINGER** (S. 795), sowie von **DAKIN** und **JANNEY** (S. 795) an diesen Befunden geübte Kritik zurück. Er ergänzt seine früheren Verss. durch den Nachweis, daß im Urin mit Brenztraubensäure gefütterter Tiere neben d,l-Milchsäure auch *d*-Milchsäure auftritt. (Biochem. Ztschr. 55. 1–3. 12/9. [22/7.] Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landw. Hochschule.) **RIESSER.**

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Karczag und **L. Móczár**, *Über die Vergärung der Brenztraubensäure durch Bakterien*. Einige zuckerspaltende Bakterien, wie *Bact. Coli*, *Paratyphus B*, *Bact. enteritidis* **GAERTNER**, zersetzen *Brenztraubensäure* unter Gasabspaltung. Die Alkalisalze werden ebensogut vergoren wie die freie S. Die Vergärung der Brenztraubensäure erfolgt durch die Bakterien erheblich schneller und energischer als durch Hefe, und ein ähnlicher Unterschied scheint auch bezüglich der Zuckervergärung zu existieren.

Der chemische Vorgang bei der Brenztraubensäurevergärung durch Bakterien erweist sich als ganz verschieden von dem Prozeß, den die Hefe bewirkt (vgl. **NEUBERG** u. **KARCZAG**, Biochem. Ztschr. 36. 68. 76; C. 1911. II. 1607). Während letztere aus Brenztraubensäure CO₂ und Acetaldehyd bildet, ist bei der Bakterienvergärung überhaupt kein Aldehyd nachweisbar, und das gebildete Gas ist keine reine CO₂, sondern zu 90% Wasserstoff. Der Verlauf dieses Gärungsvorganges bleibt noch aufzuklären. (Biochem. Ztschr. 55. 79–87. 12/9. [23/7.] Budapest. II. Patholog.-anatom. Inst. d. K. Univ.) **RIESSER.**

Carl A. Nowak, *Einwirkung von Ozon auf Hefe und Bakterien*. Bierhefe wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt u. in 5 Portionen von je 5 g mit 125 cm W. angeschlämmt. Die Lsgg. wurden 0,5, 10, 20 und 45 Minuten mit ozonisierter

Luft behandelt. Über Nacht absitzen lassen, die Fl. abgießen, die Hefe mit 500 ccm Stammwürze (D. 1,05) anschlänmen u. bei ca. 9° gären lassen. Von Tag zu Tag wurden Messungen mit dem Saccharometer ausgeführt, nach 8 Tagen außerdem eine mkr. Unters. Es ergab sich folgendes: Die nicht behandelte Probe enthielt die größte Anzahl Bakterien (13 auf 1000 Hefezellen), bei den behandelten Proben war der Bakteriengehalt gesunken (im Mittel 8 auf 1000 Hefezellen), doch war kein Unterschied betreffs der Länge der Ozonbehandlung zu sehen. Die Saccharometerbest. ergaben, daß ozonisierte Hefe je nach der Länge der Ozonisierung langsamer fermentierte, im Laufe der Zeit fand eine Überwindung der wachstumshindernden Eigenschaften des Ozons statt. Jedoch eignet sich für die Praxis am besten die Ozonisierung von 5 Minuten, da dabei das Wachstum der Hefe am besten verlief. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 668. August. [8/5.] Chicago. WAHL-HENIUS' Unters.-Lab.) GRIMME.

B. Burri, *Über die Beziehungen gewisser Schimmelpilze des Bodens zu den benzoelsauren Salzen und anderen aromatischen Körpern der Gülle.* (Vortrag auf der Sitzung der agrikulturnchem. Fachgruppe des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29/5. 1913.) Die Gülle kann bis 10 g Benzoate in 1 l enthalten; beim Ausbringen der Gülle auf das Feld werden die Benzoate zersetzt. Beziehungen zwischen dieser Zers. u. gewissen Bodenbakterien konnten nicht aufgefunden werden, es kommen dabei Schimmelpilze in erster Linie in Frage. Die Verss. wurden angestellt mit Gemischen von 5 g Erde mit 50 ccm Leitungswasser, in dem Kaliumbenzoat (0,5—2,5%) gel. war. Es kam dabei, sobald Benzoat zugegen war, immer derselbe Pilz und nur dieser zur Entw., nicht dagegen beim Fehlen von Benzoat. Der Pilz, der eine Penicilliumart ist, wird bis auf weiteres als Benzoatpilz bezeichnet. Bei den Benzoatkonzentrationen 0,5—2% konnte gleichzeitig u. Mk. ziemlich regelmäßig eine geringe Azotobakterientw. festgestellt werden, die bei dem Kontrollvers. ohne Benzoat u. bei 2,5% Benzoat fehlte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 259—61. August. Bern.) RÜHLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Bürger, *Ozonwasser.* Zusammenfassendes Ref. über die Verss. MOUFANGS, Ozon in W. zu lösen und die Lsg. zu Desinfektionszwecken zu benutzen. (Die Naturwissenschaften 1. 817—18. 22/8. Kirn.) FÖRSTER.

H. Kühl, *Der desinfektorische Wert des reinen und des Quecksilbercyanid haltenden Quecksilberoxycyanids.* Auf Veranlassung von E. RUPP, Königsberg, hat Vf. vergleichsweise ein MERCKsches 33,3%ig., 66,6% Quecksilbercyanid enthaltendes Oxycyanid und ein nach HOLDERMANN dargestelltes, 99%ig. Oxycyanid auf ihren Desinfektionswert hin untersucht. Geprüft wurde die Reizwrkg., die wachstumshemmende Wrkg., die baktericide Wrkg. auf Bakterien u. Bazillen. Die an Aufschwemmungen von Colibakterien in Bouillon studierte Reizwrkg. ergab, daß das Oxycyanid in wss. Lösungen von sehr geringer Konzentration auf das Wachstum niederer Organismen fördernd wirkt. Das MERCKsche Präparat stand dem HOLDERMANNschen nicht nach. Die Best. der wachstumshemmenden Wrkg. ließ erkennen, daß beide Präparate in 0,005%ig. Lsg. im natürlichen Substrat (Magermilch, Hara) noch Wachstumshemmung (Verhinderung der Milchgerinnung) bewirkten, in 0,01%ig. Lsg. jedes Wachstum verhinderten. Die Best. der baktericiden Kraft führte zu folgenden Resultaten. Je 1 mg der beiden Präparate wirkte in gleicher Weise in 25 ccm Rohmilch stark hemmend auf das Wachstum der Bakterien, 3 mg

waren für die Streptokokken bei dreitägiger Einw. baktericid, 5 mg genügten, um alles organische Leben abzutöten. Mit stark tuberkulöser Milch getränkte Lämpchen zeigten, nachdem sie 30 Min. in 2^o/₀₀ig. Lsgg. der beiden Präparate gelegen hatten, nach dreitägigem Aufenthalt im Brutschrank bei 37—38° keinerlei Wachstum. Auch auf sporogene Fäulnisbakterien wirkten die beiden Präparate in Lsgg. 1 : 500 baktericid, während 1^o/₀₀ig. Lsgg. zur Abtötung der Fäulniserreger nicht ausreichten. Reinkulturen von *Staphylococcus pyogenes* wurden durch Lsgg. der beiden Präparate, deren Konzentration zwischen 1 u. 2^o/₀₀ lag, abgetötet.

Es besteht also kein wahrnehmbarer Unterschied in der Desinfektionskraft der beiden Präparate. — Vergleichende Verss. mit reinem Oxycyanid u. einem Gemisch dieses Salzes mit NaCl 2 + 1 ergaben, daß der Kochsalzzusatz eine Erhöhung der Desinfektionskraft bewirkt. Eine Vermehrung des Kochsalzgehaltes hatte keine weitere Steigerung der Desinfektionskraft zur Folge. (Arch. der Pharm. 251. 340 bis 349. 23/8. Kiel.)

DÜSTERBEHN.

Katharine J. Williams, *Die chemische Zusammensetzung gekochter vegetabilischer Nahrungsmittel*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung: vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 574; C. 1907. II. 348.) Im Verfolg ihrer Arbeiten berichtet die Vfn. über die Unters. weiterer gekochter Nahrungsmittel. Nachstehend die erhaltenen Werte:

	Wasser %	Asche %	Protein %	Fett %	Rohfaser %	Stärke %	Nährwertverhältnisse	Verbrennungswärme cal.
Bananenmehl	91,91	0,31	2,30	0,06	0,18	5,03	1 : 2,2	306,1
Sojabohnen	66,14	1,23	16,00	6,05	3,08	7,65	1 : 1,3	1532,2
Grüne Flagorets	62,77	0,92	12,56	0,88	2,88	21,22	1 : 1,9	1467,0
Plasmon Arrowroot	92,90	0,22	0,81	0,01	0,01	6,12	1 : 7,6	293,3
Graupen	90,53	0,13	2,88	0,04	0,09	6,61	1 : 2,3	292,8
Graupen + Grütze	85,17	0,27	2,68	0,42	0,30	11,02	1 : 4,4	599,4
Spargel	92,18	1,31	1,76	0,37	0,52	4,44	1 : 3,0	288,9
Fram food	93,85	0,27	0,72	0,82	0,08	4,63	1 : 9,0	295,5
Boyd's Bananenspeise	88,33	0,56	3,90	0,38	0,14	6,26	1 : 1,8	449,4
Reis	71,88	0,10	1,92	0,05	0,09	27,07	1 : 14,1	1192,0
Reis (auf andere Art gekocht)	76,32	0,07	1,77	0,06	0,09	21,32	1 : 12,1	950,8
Sellerie	94,41	0,42	0,95	0,15	0,90	2,82	1 : 3,3	171,6
Butterbohnen	63,94	1,21	8,96	0,82	2,68	21,67	1 : 2,6	1331,2
Zichorien	94,59	0,32	1,42	0,10	0,51	2,99	1 : 2,2	190,1
Kastanien	71,08	0,64	3,59	0,81	1,54	23,46	1 : 7,0	1181,0
Wirsing	89,05	0,83	3,71	0,73	1,08	3,94	1 : 1,5	381,8
Endivien	95,43	0,55	0,52	0,23	0,71	2,73	1 : 7,2	154,6
Revalenta arabica	94,30	0,15	1,19	0,03	0,07	4,38	1 : 3,7	231,1

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 653—56. August. [14./4.] Bristol. Engl. Univ.)
GRIMME.

L. Lematte, *Neue Methode zur Sterilisierung der injizierbaren opotherapeutischen Flüssigkeiten durch die ultravioletten Strahlen*. (Vgl. H. STASSANO u. L. LEMATTE, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 623; C. 1911. I. 1148.) Die Sterilisierung wurde mit Hilfe einer Quecksilberquarzlampe, System COOPER-HEWITT, u. eines geschlossenen Troges ausgeführt, dessen unterer Teil aus Metall u. dessen oberer Teil aus einer Quarzplatte bestand, die von dem unteren Teil durch einen 0,9 mm dicken Rahmen getrennt war. In diesen aus dem Boden, dem Rahmen u. der Quarzplatte gebildeten leeren Raum läßt man mit einer je nach dem Reichtum der Fl. an Kolloidstoffen oder Bakterien wechselnden Geschwindigkeit die zu sterilisierende

Fl. eintreten. Der Trog wird zuvor im Autoklaven bei 120° sterilisiert und dann unter die Hg-Lampe gebracht. Der Boden des Troges wird durch fließendes W. gekühlt. — Mit Hilfe dieses App. hat Vf. Pepsin-, Pankreatin-, Maltaseligg., opotherapeutische Fil. u. solche, welche ein Erhitzen auf 100° nicht vertragen, sterilisiert, ohne daß diese Präparate in ihrer Wirksamkeit dadurch geschädigt wurden. Milch ließ sich dagegen auf diese Weise in der Regel nicht sterilisieren. In den Fällen, wo es gelang, eine sterile Milch zu erhalten, war diese infolge teilweiser Verseifung des Fettes ranzig u. ungenießbar geworden. (Bull. d. Sciences Pharmacol 20. 475 bis 480. August. Tunis.) DÜSTERBEHN.

Lucien Lévy, *Der Nährwert von abgerahmter und gewässerter Milch*. Zur Berechnung des Nährwertes multipliziert Vf. den Fettgehalt von 1 l Milch mit dem Faktor 2,4 und addiert zum Resultate die fett- u. aschefreie Trockensubstanz. An mehreren Beispielen wird der Einfluß von Abrahmung u. Wässerung auf den Nährwertgehalt gezeigt. (Ann. des Falsifications 6. 450—51. August. Douai. Landwirtschaftl. Industrieschule.) GRIMME.

Edwin Ackermann, *Kritische Studie über die von Paul Forschner veröffentlichte Arbeit: Refraktion und Polarisation des Chlorcalciumserums der Milch*. Vf. unterzieht die Arbeit FORSCHNERS (S. 531) einer kritischen Besprechung und weist bei der D., dem Fettgehalt, der Trockensubstanz, der fettfreien Trockensubstanz, dem Aschengehalte, der Refraktion und der Polarisation, kurz bei allen wichtigen Milchkonstanten zahlreiche so große Unstimmigkeiten nach, die sich einfach nicht erklären lassen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 553—57. 13/9. Genf.) GRIMME.

L. Hoton, *Anormale Butter*. Vf. weist aus der Literatur und nach eigenen Erfahrungen auf die Gefahren hin, welche in der Begutachtung von Butter nur nach der REICHERT-MEISZLSchen Zahl liegen. Wird diese amtlich festgestellt, so wird der Fälschung Tür und Tor geöffnet, da es leicht ist, eine Butter mit hoher REICHERT-MEISZLScher Zahl auf einen bestimmten Wert durch Zusatz von Margarine einzustellen. (Ann. des Falsifications 6. 454—59. August. Lüttich.) GRIMME.

Alice R. Thompson, *Kukui-(Lichtnuß)-Öl*. Kukuiöl ist das Samenöl des in Indien, Java, Australien, China etc. sehr verbreiteten Baumes *Aleuritis triloba* oder *moluccana*, zur Familie der Euphorbiaceen gehörend. Das Verhältnis von Kernen zu Schalen wurde bei mehreren Mustern zu 29,3—31,5% bis 70,7—68,5% festgestellt, der Ölgehalt der Kerne zu 57—67,5%. Extrahiertes Öl ist hellgelb gefärbt, Preßöl dunkelbraun. Ein extrahiertes Öl ergab folgende Konstanten: D.^{15,5} 0,92, VZ. 179,1, Jodzahl 155,5, HEHNERsche Zahl 89,9, lösliche Fettsäuren 1,71%, REICHERT-MEISZLSche Zahl 2,82, während ein Preßöl D.^{15,5} 0,92, VZ. 190,2, Jodzahl 164,2 hatte. Die hohe Jodzahl macht das Öl sehr zu Malzwecken geeignet. Es trocknet in dünner Schicht in einigen Tagen. Frische Kerne gaben folgende Analysenwerte: W. 7,14%, Fett 66,25%, Asche 3,05%, Protein 19,88%, Rohfaser 1,39%, N-freie Extraktstoffe 2,29%. Hervorzuheben ist das vollständige Fehlen von Stärke. Die Asche bestand aus 0,03% Mn₂O₄, 0,17% CaO, 0,60% MgO, 1,59% P₂O₅, 0,75% K₂O, die Analyse des Extraktionsgutes bei einem Wassergehalte von 2,42% an P₂O₅ 2,79%, K₂O 2,77%, Protein 53,75%, so daß es sich wohl zu Düngersubstanzen eignen würde. Eine Verfütterung ist wegen des Gehaltes an giftigen Substanzen ausgeschlossen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 644—45. August. [5/5.] Honolulu. Hawai. Experiment Station.) GRIMME.

Charles Thom und James N. Currie, *Das Vorherrschen von Roquefortschimmel in Käse*. Die Unters. des in den Lufträumen von Roquefortkäse enthaltenen Gases

ergab, daß es wenig O, aber viel CO₂ enthält; es wurden 2,5—7% O und 21—41% CO₂ gefunden. Kulturverss. mit verschiedenen Penicillium- und Aspergilluspezies ergaben, daß, wenn die Atmosphäre, in welcher die Kulturen gezüchtet werden, etwa 75% CO₂ und 25% Luft enthielt, nur Penicillium roqueforti noch imstande war, kräftige Kolonien zu erzeugen. Das Vorherrschen dieses Schimmels im Roquefortkäse und verwandten Käsearten erklärt sich dadurch, daß nur Penicillium roqueforti unter den im Roquefortkäse herrschenden Bedingungen zu wachsen vermag. (Journ. of Biol. Chem. 15. 249—58. August.) HENLE.

O. Rammstedt, *Die Bedeutung des Maiskorns als Nahrungsmittel*. Nach einleitender eingehender Besprechung, an Hand der vorliegenden Literatur, des großen Wertes, den der Mais für die Ernährung des Menschen hat und der Zus. des Maiskorns und seiner verschiedenen Mahlprodd., geht Vf. auf seine eigenen Unterss. ein. Der Wassergehalt wurde bestimmt durch Trocknen der Mehle und Grieße oder der geschroteten Körner während dreier Stunden bei 105—110° im Vakuum. Der Fettgehalt entspricht dem Ätherextrakte aus der bei 80° $\frac{3}{4}$ Std. im Vakuum getrockneten Substanz. Die Gesamtstickstoffsubstanz wurde nach KJELDAHL bestimmt ($N \times 6,25$). Die verschiedenen l. N-Substanzen wurden, wie früher (Zeitschr. f. d. gesamte Getreidewesen l. 286 [1909]) für Weizenmehl angegeben, bestimmt: Je 20 g Substanz wurden mit 450 ccm des betreffenden Lösungsmittels in einer 500 ccm fassenden Flasche geschüttelt (5—6 Std.) und je 60 ccm der Filtrate (= 2,67 g Substanz) zur N-Best. nach KJELDAHL benutzt. Bei den wss. Ausschüttelungen wurden auch noch der Extraktgehalt, Asche und P₂O₅ bestimmt. Der Stärkegehalt wurde durch Polarisation nach EWERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 8; C. 1909. I. 691) festgestellt. Zur Best. des Zuckergehaltes diente das von v. LIEBIG (Landw. Jahrb. 38. 251; C. 1909. I. 1256) angegebene Verf. (vgl. MASON, Ztschr. f. ges. Brauwesen 26. 457; C. 1903. II. 399); danach werden 12,5 g Substanz zum Abtöten des diastatischen Ferments zunächst mit A. erhitzt, dann getrocknet, mit W. ausgezogen und im Filtrate der vorhandene Zucker bestimmt. Die Rohfaser wurde nach KÖNIG (Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußm. Bd. III., S. 453), die Lecithinphosphorsäure nach ARRAGON (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 12. 455; C. 1906. II. 1664) bestimmt. Die zahlreichen Analyseergebnisse sind in Tabellen angeordnet. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 288—94. 15/8. 305—16. 30/8. 327—34. 15/9. [29/7.] Dresden.) RÜHLE.

Edward Gudeman, *Analysen von Konditorglucose*. Vf. teilt die Resultate von über 1000 Glucoseunterss. aus den Jahren 1902—1913 mit in bezug auf ihren Gehalt an Asche, Chloriden, SO₂ und Cu. Es wurden nachstehende Grenzwerte ermittelt, berechnet auf 10000 Teile Glucose: Asche 30—158, Chloride als NaCl 18 bis 92, SO₂ 10—340, Cu-Spuren 7,0 (SO₂ und Cu auf 1000000 Teile Glucose berechnet). Die jährlichen Schwankungen sind in Kurventabellen mitgeteilt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 665—68. August. [März.*] Chicago. Postal chemical Building.) GRIMME.

Henry Kraemer, *Verfälschung der Früchte von Rhus glabra mit Früchten von Rhus typhina*. Es werden Angaben gemacht über mkr. Unterschiede der Fruchthaare von Rhus glabra, Rhus typhina und Rhus glabra borealis, erläutert an Abbildungen (siehe Original!). Die verschiedenen Früchte werden eingehend beschrieben. An charakterisierten chemischen Bestandteilen enthalten Rhusfrüchte eine Reihe organischer SS., wie Apfelsäure, Citronensäure, Gallussäure und Gerbsäure frei und als Ca-Salze. Der Gesamtsäuregehalt schwankt zwischen 6,494 und

11,228%, berechnet als Citronensäure. (Amer. Journ. Pharm. 85. 398—407. Sept. [Juni.*].) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

Heinrich Frerichs und Max Decker, *Über die Einstellung des Opiumpulvers auf einen Gehalt an Morphin von 10% und über die Morphinbestimmung im Opium*. Opiumpulver zieht bei der Aufbewahrung begierig W. an, so daß es schwer ist, den geforderten Gehalt von 10% Morphin zu halten. Die Vff. empfehlen, die Einstellung wie folgt auszuführen: Opium in Stücken wird bei 60° getrocknet und gepulvert. Nach Feststellung des Morphingehaltes läßt man das Pulver so lange in dünner Schicht an der Luft liegen, bis es 5% W. aufgenommen hat, u. setzt erst dann die nun zur Einstellung noch nötige Menge Reisstärke zu. Die *Bestimmung des Morphingehaltes im Opium* haben die Vff. folgendermaßen modifiziert: Die Nebenbasen werden nach der Vorschrift des D.A.-B. 5 entfernt, darauf bringt man 36 g des Filtrates in eine Arzneiflasche von 100 g, scheidet das Morphin nach Zusatz von 10 ccm Essigäther mit 5 ccm NH₃ ab, filtriert vor der Luftpumpe auf kleiner Filterscheibe ab u. wäscht erst mit 10 ccm Essigäther, dann 5-mal mit je 5 ccm äthergesättigtem W. aus. Filter nebst Nd. bringt man mit in das Arzneiglas zurück, bringt das Morphin mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl in Lsg., verdünnt mit 50 ccm W. u. titriert unter einer 1 cm hohen Schicht von Ä. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH zurück. Indicator Jodeosin. Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl \times 0,02852 g = Morphin in 4 g Opium, gefundener Wert \times 25 = % Morphin. — Vff. halten die Forderung des Arzneibuches, daß Opiumpulver genau 10% Morphin enthalten soll, zu scharf. Entweder sollte der Gehalt für bei 60° getrocknetes Opium gefordert werden, oder der Morphingehalt wird zu 9,8—10,1% festgesetzt. (Apoth.-Ztg. 28. 684—85. 30/8. Braunschweig. Inst. f. pharm. Chemie u. Nahrungsmittelchemie d. techn. Hochsch.)

GRIMME.

C. Hartwich, *Über die Siambenzoe*. Angaben über die Stammpflanzen der als Siambenzoe in den Handel kommenden Harze, nebst genauer botanischer Beschreibung einwandfrei bestimmter Pflanzen, erläutert an mkr. Bildern. (Apoth.-Ztg. 28. 669—71. 27/8. 685—87. 30/8. 698—99. 3/9.)

GRIMME.

Tenosin. Bildet eine Kombination von p-Oxyphenyläthylamin und p-Imidazoäthylamin, zweier wichtiger Bestandteile des Mutterkorns. Es entfaltet die volle Secalewrkg. u. wird von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Leverkusen, hergestellt und in den Handel gebracht. (Pharm. Zentralhalle 54. 909 bis 910. 4/9.)

GRIMME.

E. Impens, *Über Cymarin, das wirksame Prinzip von Apocynum cannabinum und Apocynum androsoemifolium*. Das Cymarin, ein gut krystallisierender, stark bitter schmeckender, bei 135—140° schmelzender Körper nicht glykosidischer Natur, ist das wirksame Prinzip des *Apocynum cannabinum* und *androsoemifolium*. Das Cymarin ist in seinen pharmakologischen Eigenschaften denen der Substanzen der Digitalisklasse sehr ähnlich; es kann in der Therapie als Cardiacum u. Diureticum Verwendung finden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 239—75. 18/8. Elberfeld.)

RONA.

Cymarin. Cymarin (C. 1913. I. 1538) ist der wirksame Bestandteil von Apocynum cannabinum; es wird durch Erschöpfen der Wurzel oder Rinde der genannten oder auch anderer Apocynen, Fällen des Auszuges mit PAe. u. Umkrystallisieren des Rohprod. dargestellt. Farblose, stark bitter schmeckende Prismen, F. 144°, l. in den organischen Lösungsmitteln, swl. in k., leichter in h. W. Durch sd., 1%, ig.

Essigsäure wird das Cymarin in das Apocynamarin umgelagert. 0,0003 g bewirken beim Frosch bereits systolischen Herzstillstand. Für eine Katze ist eine Gabe von 0,0005—0,00075 g subcutan, bezw. 0,002 g per os tödlich. Die harntreibende Wrkg. ist besonders stark ausgeprägt, anscheinend schon in Gaben, bei welchen die therapeutische Wrkg. auf das Herz noch nicht deutlich erkennbar ist. (Pharm. Zentralhalle 54. 882—83. 28/8.)
DÜSTERBEHN.

P. W. Danckwortt, *Zur Abhandlung von L. Vanino: „Über das Ferrum carbonicum saccharatum“*. (Vgl. S. 378.) Bei der Bearbeitung der anorganischen Artikel des neuen Arzneibuchkommentars von ANSELMINO-GILG hat Vf. die in der älteren Auflage sich findende Ansicht von der Reduktionswrkg. des Zuckers weggelassen u. den Zucker vielmehr als negativen Katalysator aufgefaßt, insofern als das Ferrocyanat durch Verreiben mit Zucker gegen den O der Luft erheblich widerstandsfähiger gemacht wird. (Arch. der Pharm. 251. 350—51. 23/8.)
DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Curt Bunge, *Zeitersparnis bei Vornahme gewisser chemischer Arbeiten, bedingt durch Ausschaltung der Temperatur*. Bei der Analyse fester Stoffe verfährt man meistens so, daß man eine gewogene Menge Substanz zu 1000 ccm bei der Normaltemp. von 15° auflöst u. von der Lsg. einen aliquoten Teil zur Analyse nimmt. Diese umständliche Einstellung auf 15° läßt sich nach Vf. leicht vermeiden. Man füllt bei beliebiger Temp. auf und pipettiert den zur Analyse benötigten Teil sofort ab. Eine Konzentrierung der Stammlsg. durch Abkühlung oder Verdunsten wird bei Wiederholung der Analyse illusorisch, wenn man erst wieder zur Marke auffüllt und nun wieder einen aliquoten Teil abmißt. (Pharm. Zentralhalle 54. 955—56. 18/9.)
GRIMME.

E. B. Weaver, *Die Verwendung von Benzoesäure als Standardsubstanz in der Acidimetrie*. (Vgl. MOREY, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1027; C. 1912. II. 866.) Da geschmolzene Benzoesäure auch beim Aufheben im Wäagegläschen geringe Mengen Feuchtigkeit anzieht, ist die S. stets vor Verwendung frisch zu schmelzen, und zwar bei Temp. unter 130°. Mit Cuprochlorid wird die in Essigäther (absol.) gelöste und mit Calciumcarbid versetzte S. auf völlige Wasserfreiheit untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1309—11. September. Washington, D. C. Bureau of Standards.)
STEINHORST.

Harold W. Gill, *Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen*. Sie beruht auf der Löslichkeit des NaJ in absol. A. Werden die jodhaltigen Titerfl. mit NaJ an Stelle von KJ hergestellt, so genügt es, die Rückstände zur Trockene zu dampfen und mit absol. A. auszuziehen. (The Analyst 38. 409. September. [7/5.*])
RÜHLE.

L. W. Stansell, *Die Verwendung von Glyceringelatine zur Herstellung mikroskopischer Präparate*. Es wird die Herst. von Glyceringelatine und deren Verwendung bei Anfertigung mikroskopischer Dauerpräparate besprochen. Die Herst. geschieht, indem verd. Glycerin (1 : 1) mit 5% Gelatine gemischt wird. (The Analyst 38. 407—9. September. [2/4.*])
RÜHLE.

M. Dittrich, *Über Bestimmung von Schwefel in Pyrit und anderen Sulfiden*. Es wird das Verf. von HECZKO (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 448; 51. 1; C. 1911. II. 1884; 1912. I. 944) sowie der dazu verwendete App. abgeändert, wodurch manche

Verbesserungen erzielt werden. Das Brennrohr ist aus geschmolzenem Bergkrystall hergestellt u. deshalb durchsichtig; es ist ähnlich den für Wasserbestat. benutzten Röhren (vgl. DITTRICH u. EITEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 365; C. 1912. II. 1696). Die Zu- u. Ableitungsröhren sind ebenfalls aus Quarzglas, eingeschliffen und mittels Federn an Hälchen aus Quarzglas festgehalten. Zwischen der großen Kugel u. den kleinen Kugeln des *Zehnkugelrohres* ist ein 5 cm langes, horizontales Röhrenstück eingeschaltet, an welches sich zwei größere Kugeln mit Tropfenfängern anschließen. An das mit sulfatfreiem Bromwasser und 2 ccm freiem Brom gefüllte Zehnkugelrohr schließt sich ein PELIGOT-Rohr an, gefüllt mit Bromwasser, daran ein VOLHARDSches Kölbchen, gefüllt mit reiner Natronlauge. Das feingepulverte Mineral wird in einem dünnwandigen Porzellanschiffchen in das letzte Drittel der nach dem Ende hin zugespitzten Quarzröhre eingeschoben. — Es wird das Verf. an einer Probe von *Pyrit*, *Zinkblende* u. an anderen Mineralien beschrieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 27–32. 21/8. [28/6.] Heidelberg. Lab. des Vfs.) BLOCH.

J. W. Black, *Bemerkung zur Bestimmung des Chlors in Füllmaterial*. (Vgl. RICHARDSON u. JAFFÉ, S. 97.) Die Best. durch Ausziehen des Materials mit W. und Titration oder Fällung als AgCl ist mit erheblichen Fehlerquellen behaftet. Sie bestehen in der Färbung der Lsg. und der Ascheidung einer flockigen Substanz. Durch Erhitzen mit einigen Tropfen von MERCKs *Perhydrol* konnte die störende Färbung so weit aufgehellt werden, daß Titration möglich war; durch eine Filtration im Anschlusse an die Einw. des Perhydrols konnte eine strohgelbe bis weiße Lsg. erhalten werden, die sich auch zur gewichtsanalytischen Best. des Chlors eignete. Zum quantitativen Ausziehen des Chlors sind wenigstens im ganzen 1000 ccm W., auf 40 g Substanz, und jedesmaliges Auspressen erforderlich. Die erhaltene Lsg. ist auf ein angemessenes Maß einzuengen, bei welcher Gelegenheit der Zusatz des Perhydrols erfolgt. Nach diesem Verf. werden brauchbare Ergebnisse erzielt. Empfohlen wird die Titration nach VOLHARD; dazu werden 250 bis 500 ccm der durch Auslaugen erhaltenen Lsg. nach Zusatz von Perhydrol und 1 ccm HNO₃ auf 100 ccm eingengt. Von der AgNO₃-Lsg. soll 1 ccm = 2 mg Cl entsprechen; die KCNS-Lsg. soll dieser Lsg. äquivalent sein; bei schwächeren Lsgg. war der Endpunkt nicht scharf zu bestimmen. Bei der direkten Titration mit AgNO₃- und K₂CrO₄-Lsg. ist häufig Filtration der eingengten Fl. erforderlich; der Endpunkt ist dabei weniger bestimmt als bei ersterem Verf. Es empfiehlt sich, bei sehr geringem Cl-Gehalte die Best. auf beiderlei Art vorzunehmen, wobei zu beachten ist, daß die direkte Titration leicht zu hohe Werte gibt. (The Analyst 38. 409–13. September.) RÜHLE.

Isilio Guareschi, *Neue Beobachtungen über meine neue charakteristische und scharfe Reaktion auf Brom*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. C. 1912. II. 867.) (Vgl. Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 48. 11 SS.; C. 1913. I. 192.) Nachzutragen ist folgendes: Die Rk. mit fuchsin-schwefiger S. eignet sich ausgezeichnet zum Nachweis, ob *organische Bromderivate* sich beim Erhitzen oder Belichten zers. *Isobutylbromid*, (CH₃)₂CBr·CH₂Br, gibt beim Erhitzen, auch nach Zusatz von Jod, keine Spur Brom ab. — *Bromoform*, CHBr₃, zers. sich bei gewöhnlichem Druck beim Erhitzen unter Abspaltung von Bromdampf. Ebenso gibt es beim Belichten sofort eine Bromrk. — *Bromäthylbromid*, CH₂Br·CHBr₂, siedet bei 186–187° ohne Abspaltung von Br. Beim Kochen mit Jod werden nur Spuren Br frei. — *Isoamylbromid*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH₂Br, gibt beim Erhitzen weder für sich, noch mit Jod eine Bromrk. — *Bromalhydrat*, CBr₂·CH(OH)₂, gibt beim Kochen Br ab, Jodzusatz verstärkt die Bromabgabe. Am Sonnenlicht wird ebenfalls Br abgespalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 607–16. Turin. Univ.) GRIMME.

William H. Fry, *Die Eigenschaften der in Salzsäure unlöslichen Mineralphosphorsäure*. Vf. weist aus der Literatur und an eigenen Verss. nach, daß die offizielle Methode zur P_2O_5 -Best. durch 10-stündiges Erhitzen des Minerals mit HCl (D. 1,115) oft viel zu niedrige Werte gibt. Abgesehen von den selteneren Fällen, daß die Mineralien in HCl unl. Phosphate, wie Xenontin (Yttriumphosphat), Variscit (hydriertes Al-Phosphat) oder Lazulit (hydriertes Eisen-Mg-Al-Phosphat) enthalten, konnte Vf. sehr oft durch mineralogische Analyse das V. von Apatit (in HCl ll. Ca-Phosphat) nachweisen, welches so von Quarz umschlossen war, daß die HCl es nicht angreifen konnte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 664—65. August. [27/6.] Washington D. C. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Soils.)

GRIMME.

Paul Poetschke, *Die Bestimmung von Natriumborat in Seife*. 5—10 g Seife (je nach Boraxgehalt) werden in einer Platinschale mit 2,15 g einer Mischung aus 200 g Soda u. 15 g SiO_2 gut gemischt, mit 15 ccm A. durchfeuchtet und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Alsdann wird vorsichtig verascht und unter Bedecken mit einem Pt-Blech geschmolzen. Die Schmelze wird in sd. W. aufgenommen, die Fl. in einem 250 ccm-Rundkolben mit 20 ccm verd. HCl (1 : 1) angesäuert, bis nahezu zum Sd. erhitzt und mit einem geringen Überschuß $CaCO_3$ versetzt. Alsdann kocht man unter Rückfluß 10 Min. lang, filtriert ab und bringt das Filtrat auf 100 ccm. Letzteres kocht man nochmals unter Rückfluß nach Zusatz von wenig $CaCO_3$, läßt nach Wegnahme der Flamme unter Verbinden der oberen Öffnung des Kühlers mit einer Luftpumpe zunächst bis zum Aufhören des Siedens abkühlen, gibt dann nach vollständigem Erkalten 50 ccm neutrales Glycerin hinzu u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein). Ist Farbumschlag eingetreten, titriert man nach Zusatz von 10 ccm Glycerin abermals u. so fort, bis weiterer Glycerinzusatz ohne Einw. ist. Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH $\times 0,0095 =$ g Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) in der angewandten Menge Substanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 645—47. August. [9/7.*] New York City, 39 West 38ste Straße, LEDERLE Lab.)

GRIMME.

W. B. Hicks, *Eine modifizierte Chloroplatinatschnellmethode zur Bestimmung von Kalium*. Die in gewohnter Weise hergestellte Lsg. wird schwach mit HCl angesäuert, mit Platinechloridlg. in genügendem Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz abgedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenig 80%ig. A. unter Zuhilfenahme eines Glaspistills durchgearbeitet, die Lsg. abfiltriert und die Behandlung mit A. so oft wiederholt, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Ungelöste wird auf dem Filter gesammelt und noch dreimal mit A. ausgewaschen. Alsdann löst man mit h. W. vom Filter, gibt 1 ccm konz. HCl zu und ca. 0,5 g mit W. gewaschenes Magnesiumband auf je 0,2 g K_2O und rührt bis zur Lsg. des Mg. Dann gibt man 5 ccm verd. HCl hinzu und läßt absitzen. Die überstehende Fl. soll klar und farblos sein. Nach Zusatz von starker HCl kocht man zum Zersetzen etwaiger basischer Salze, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt. Aus dem Gewicht des Pt berechnet man dann das K_2O . — Bei genannter Methode stören weder Chloride, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Carbonate, Borate und Silicate, noch das Vorhandensein von Salzen des Na, Ba, Ca, Sr, Mg, Fe und Al, so daß deren vorherige Ausfällung unnötig wird. Die Methode eignet sich deshalb ausgezeichnet zur Best. von K_2O in Kaliumsalzen, in Steinsalzen u. gemischten Düngesalzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 650—53. Aug. [27/6.] Washington, D. E. U. S. Geological Survey.)

GRIMME.

A. Heiduschka und W. Schmid, *Bestimmung des Wassers im Saccharin*. Süßstoffzubereitungen enthalten oft Natriumbicarbonat. Nach der amtlichen Vorschrift

soll die Best. des Gehaltes an W. so vorgenommen werden, daß die Substanz in einem Rohre im Trockenofen unter Durchleiten von trockener Luft auf 105–110° erwärmt und das W. in einem CaCl₂-Rohre aufgefangen und gewogen wird. Nach Verss. der Vf. zersetzt sich aber auch bei der angegebenen Temp. schon das Bicarbonat nach der Gleichung: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Das dabei entstehende W. wird beim Wägen des CaCl₂-Rohres mitgewogen u. täuscht einen höheren Gehalt an W. im Saccharin vor. Man tut deshalb gut, hinter das CaCl₂-Rohr noch einen Kaliapp. anzuschließen und die der absorbierten CO₂-Menge äquimolekulare Menge W. vom Gesamtwasser in Abzug zu bringen. (Pharm. Zentralhalle 54. 956–57. 18/9.)

GBIMME.

L. G. Langguth Steuerwald, *Die Methode der Faserstoffbestimmung im Rohr und Ampas.* (Vgl. C. 1913. I. 1286.) Auf Grund vieler, tabellarisch zusammengestellter Unterss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Faserstoffbest. durch alkoh. Extraktion viel zu niedrige Zahlen ergibt. Selbst wenn diese Zahlen durch Addition des aus dem Extrakt ausgeschiedenen Saccharetins korrigiert werden, erhält man zu niedrige Werte. Digestion mit k. W., kombiniert mit Auspressung, liefert zu hohe Werte. Am zuverlässigsten ist die Methode, nach der der Faserstoffgehalt berechnet wird aus der Trockensubstanz, aus dem Zuckergehalt des Ampas u. aus dem Reinheitsquotient des Ampassaftes. (Mededeelingen van het proefstation van de Java Suikerindustrie, aus dem Archief voor Suikerindustrie in Ned.-Indie 13. 213–24. Pekalongan.)

SCHÖNFELD.

Louis Dubosc, *Analyse verdorbener Milch.* Vf. arbeitet wie folgt: Die gut gemischte Probe wird genau abgemessen. Volumen = V . Darauf erhitzt man die Gesamtmenge in einer Porzellanschale nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Koagulum gut abgeschieden hat. Man bringt auf ein genügend großes Faltenfilter, spült die Schale mit etwas sd. W. nach und läßt bis zum anderen Morgen abtropfen. Filter + Koagulum werden gewogen = P . Best. des Fettgehaltes. 2–3 g (= p) des gut gemischten Koagulums P werden in einem gewogenen Zentrifugenröhrchen nach der offiziellen Methode einmal mit 10 ccm A. + 20 ccm Ä., dann mit 20 ccm Ä. auszentrifugiert. Die vereinigten Auszüge werden abgedampft und gewogen (a). Fettgehalt in 1 l =

$\frac{a \times P \times 1000}{p \times V}$. — Best. der gesamtstickstoffhaltigen Substanz. Das

vom Koagulum abfiltrierte Serum wird auf 500 ccm aufgefüllt. In einem 300 ccm-Kjeldahlkolben gibt man 25 ccm Serum und $\frac{P}{20}$ Koagulum, angeschwemmt mit etwas sd. W., und schließt nach Zusatz von 0,5 g Hg mittels 20 ccm H₂SO₄ in gewohnter Weise auf. Nach dem Abkühlen verd. man mit 150 ccm W., stumpft die S. mit NaOH ab (Indicator Phenolphthalein), kühlt abermals ab und destilliert nach Zusatz von 5 ccm konz. Na₂S-Lsg. und etwas Zink in stark alkal. Lsg. den NH₃ über in 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H₂SO₄ verd. mit 50 ccm W. und titriert nach dem Erkalten zurück. Ist b = Anzahl verbrauchte ccm $\frac{1}{1}$ -n. KOH, so erhält man den Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz in 1 l nach der Formel:

$$\frac{(10-b) 0,014 \times 6,39 \times 20 \times 1000}{V} \quad \text{oder abgekürzt:} \quad \frac{(10-b) 1789,2}{V}$$

(Ann. des Falsifications 6. 452–54. August. Nancy. Landwirtschaft. Versuchsstation.)

GRIMME.

Scheermesser, *Über enzymatische Energiemessungen.* Nach einer eingehenden Literaturbesprechung kommt Vf. zu seinen eigenen Verss. zwecks Aufstellung

praktischer, quantitativer Methoden zur *Best. der Fermentationskräfte*. 1. *Best. der Diastaseenergie*. 3 Tle. lufttrockene Weizenstärke, 1 Tl. NaCl, 0,03 Tle. Thymol werden $\frac{1}{2}$ Stde. im Dampftopf erhitzt, nach dem Erkalten in einen Kolben gespült, 0,1 Tl. Jod (in 10 ccm A. gel.) zugegeben und mit W. auf 100 Tle. aufgefüllt. Je 1 ccm der gut umgeschüttelten Mischung wird in 3 ccm-Ampullen gefüllt und zugeschmolzen. Zur Prüfung einer Fl. auf Diastase (z. B. Urin oder Pankreassekret) öffnet man 5—10 Ampullen mit der Feile, füllt mittels Pravazspritze 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 ccm der Fl. in die Ampullen, schm. wieder zu und bringt in ein Wasserbad von 40°. Je nach der Menge der Diastase verschwindet die blaue Färbung und kehrt nach dem Abkühlen nicht wieder zurück. Zu konz. Diastasemengen müssen so verd. werden, daß sie in obige Grenzen fallen. Bei Untersp. pflanzlicher Diastasen nimmt man 50° als Versuchstemp. — 2. *Best. der proteolytischen Energie des Trypsins*. Fibrinum siccum „MERCK“ wird in trockenem, angewärmtem Porzellanmörser gepulvert u. nach dem Sieben durch Seidengaze in Mengen von 0,2 g in alkalifreie 3 ccm-Ampullen eingewogen, dazu gibt man je 1 ccm einer Lsg. aus 0,8 g Na₂CO₃, 0,2 g Thymol, gel. in 2,0 g Chlf., 0,8 g NaCl in 100 ccm W., schüttelt um, schm. zu und sterilisiert $\frac{1}{2}$ Stde. im Dampfstrom. Will man den Trypsingehalt einer Pankreasdrüse bestimmen, so wägt man eine bestimmte Menge (1,0 g) ab, reibt im Mörser mit einer Mischung von 0,03 g Thymol, 10 Tropfen Chlf. + 10 ccm W. an, saugt mit einer Pravazspritze auf und gibt wie bei 1 verschiedene Mengen in die Ampullen. Zuschmelzen, einstellen in ein Wasserbad von 40°. Die Nachprüfung von Pankreaspräparaten des Handels ergab, daß die meisten nur kaum noch proteolytisch wirksam waren, während ihre Diastaseenergie noch vollkommen erhalten war. — 3. *Best. der proteolytischen Energie des Pepsins*. Füllung der Ampullen wie oben mit einer Mischung von 1,0 g durch Seidengaze gesiebten Caseins „HAMMARSTEN“, 0,1 g HCl, 1,0 g NaCl, 0,05 g Thymol, 3,0 g Chlf., W. zu 100 ccm für sehr geringe Pepsinmengen, oder 5,0 g Casein, 0,2 g HCl, 0,8 g NaCl, 0,05 g Thymol, 3,0 g Chlf., W. zu 100 ccm für größere Pepsinmengen. Sterilisieren der Ampullen unnötig. Hierzu gibt man nach 1 die nötige Menge der auf Pepsingehalt zu prüfenden Fl. Versuchstemp.: Wasserbad von 39° oder Brutschrank von 41°. Beobachtungsdauer 12 Stdn. — 4. *Qualitativer Nachweis der lipolytischen Energie mittels der Ampullenmethode*. Vollständig säurefreies Olivenöl verreibt man mit 1% völlig trockenem Lackmoid, gibt 0,03% Thymol, gel. in 3,0% Chlf., und 0,1% getrocknete Soda hinzu und füllt die Ampullen mit je 1 ccm der Mischung. Nicht sterilisieren! Die in Lsg. oder Suspension gebrachten Enzyme werden mittels Pravazspritze in eine Ampulle gebracht. Temperaturoptimum 37°. Nach öfterem Durchschütteln verschwindet allmählich die blaue Lackmoidfarbe und geht in Rot über, ein Zeichen der Abspaltung freier Fettsäuren. Die Rk. läßt sich nicht quantitativ ausführen. — Zur *Best. von Steapsin in Fäkalien* reibt man letztere mit 0,2%ig. Thymolwasser an und zentrifugiert. Der Thymolzusatz hindert die fettspaltende Wrkg. des Steapsins nicht, tut aber einen weiteren Zers. durch die massenhaften Fäulnisbakterien Einhalt. — Als Ampullenmaterial empfiehlt Vf. das vollständig alkalifreie, SiO₂ nicht abspaltende Alphaglas von SCHOTT, Jena. Bezugsquelle der Ampullen ERICH KOELLNER, Jena. (Apoth.-Ztg. 28. 752—54. 20/9. Dessau.)

GRIMME.

Emil Lenk, *Eine Methode zur Bestimmung des Alters einer Fleischprobe*. Hinweis auf die analytische Wichtigkeit der Veränderung, die die osmotischen Verhältnisse im Muskel unter dem Einflusse der postmortalen Säurebildung erfahren. (Die Naturwissenschaften 1. 780—82. 15/8. Darmstadt.)

FÖRSTER.

Omer Schewket, *Über einen einfachen Nachweis der Glucuronsäure im diabetischen Harn*. Nach NEUBERG und SCHEWKET (Biochem. Ztschr. 44. 502; C. 1912.

II. 1739) kann Glucuronsäure schon in wenigen ccm Harn dadurch leicht nachgewiesen werden, daß bei saurer Rk. die gepaarten Glucuronsäuren durch alkoholhaltigen Ä. extrahiert und im Rückstand des Ätherextraktes mit Hilfe der Orcin- und Naphthoresorcinprobe erkannt werden. Das Verf. ist auch bei Ggw. von Zucker anwendbar und ist einfacher und sicherer als das von JOLLES (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 204; C. 1912. II. 1582) vorgeschlagene, das auf der Ausfällung der Glucuronsäuren mittels Bleizucker und Bleiessig beruht. (Biochem. Ztschr. 55. 4—6. 12/9. [24/7.] Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landw. Hochschule.)
RIESSER.

B. L. Murray, *Bestimmung kleiner Kaffeemengen. Ein Vergleich der Methoden.* Vergleichende Kaffeinbestat. nach GORTER (LIEBIGS Ann. 358. 327; C. 1908. I. 867) und nach LENDRICH u. NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 241; C. 1909. I. 1359) ergaben, daß erstere viel höhere u. untereinander mehr differierende Werte gab wie letztere. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 668—70. August. [21/4.] Rahway, N. Y. MERCK'S Lab.)
GRIMME.

Frank Tutin, *Die vorgeschlagene Mikrosublimationsmethode für den Nachweis von Äsculin und die Identifizierung von Gelsemium.* (Amer. Journ. Pharm. 85. 412 bis 415. — C. 1912. I. 951.)
GRIMME.

Leopold Singer, *Mineralölanalyse und Mineralölindustrie.* Ausführlicher Bericht über Neuerungen auf dem Gebiete derselben in den Jahren 1911 und 1912. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 215—20. 15/8. 232—34. 1/9.)
FÖRSTER.

A. Gillot, *Analytische und toxikologische Untersuchungen.* Jahresbericht. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 283—88. 7/9.)
FÖRSTER.

Victor O. Homerberg und George M. Beringer jr., *Eine Wertbestimmung für Sanguinaria.* 2 g CaO werden mit 7 g W. gelöscht u. mit 2 g feingepulvertem Sanguinaria rhizom gemischt. Auf dem Wasserbade zur Trockene verdampfen, pulvern und in einem kleinen Perkolator mit einer Mischung aus gleichen Tln. Ä. und Bzl. erschöpfen. Lsg. im Scheidetrichter mit 5%ig. Citronensäurelsg. ausschütteln, die saure Lsg. wiederum nach Alkalisieren mit NaOH mit Bzl. ausschütteln, benzolische Lsg. abdampfen, Rückstand trocknen und wägen. Man erhält so das Alkaloid weiß und schön krystallinisch. Handelsware enthält 3—4% Gesamtalkaloid. Zur Wertbest. der Tinktur nimmt man 20 ccm, bei Fluidextrakt 2 ccm, verjagt den A. auf dem Wasserbade, mischt mit Kalkmilch und verarbeitet wie oben. (Amer. Journ. Pharm. 85. 395—97. September. [Juni.*].)
GRIMME.

P. Grélot, *Kritische Studie der Methoden zur Bestimmung des Camphers in einigen galenischen Präparaten.* Es werden die zur Best. des Camphers in Campherspiritus, Camphersalbe und Campheröl vorgeschlagenen Methoden einer kritischen Besprechung unterzogen. Zur Best. des Camphers in Campherspiritus eignet sich am besten die polarimetrische Methode, vorausgesetzt, daß natürlicher und kein synthetischer Campher verwendet worden ist. Bei der Best. des Camphers in Salben u. Ölen leistete dem Vf. die Verdampfungsmethode von NORMAND LÉONARD u. METCALFE-SMITH die besten Dienste. Empfohlen wird, bei der Best. des Camphers in Ölen nach dieser Methode stets einen blinden Vers. nebenherlaufen zu lassen, um für die eingetretene Oxydation des Öles eine sichere Korrektur zu erhalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 449—58. August. Nancy. École sup. de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

Atherton Seidell, *Colorimetrische Bestimmung von Adrenalin in getrockneten Nebennieren*. Man vermischt 0,01 g des zu untersuchenden Musters mit 0,005 g MnO_2 und 10 g H_2O , schüttelt, läßt 1 Stde. stehen, filtriert in ein Reagensglas und vergleicht die Farbe der Lsg. mit der einer Reihe von Standardlsgg., die aus CoCl_2 , AuCl_3 , HCl und H_2O bereitet werden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 197—212. August. Washington, Columbia.) HENLE.

Technische Chemie.

Heinrich Paweck, *Der gegenwärtige Stand der elektrochemischen Industrie*. Vortrag, gehalten in der Plenarversammlung des Vereins österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 228—32. 1/9. 242—47. 15/9.) FÖRSTER.

B. H. Jesse jr., *Die bei der anaeroben Abwasserzersetzung entstehenden Gase*. Vf. berichtet über systematische Unterss. der Gase, die sich bei der anaeroben Zers. der Chicagoer Abwässer bilden. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt. Aus ihnen folgt, daß als Hauptbestandteil stets Methan auftritt, 34,76—89,8%, dann folgen CO_2 3,1—52,15%, N_2 0,0—33,06% neben wenig O_2 und durch Cu_2Cl_2 absorbierbaren Gasen. In einzelnen Fällen konnte H_2S festgestellt werden, niemals jedoch Wasserstoff. Beigegeben sind Erklärungen über die Entstehung genannter Gase aus den einzelnen Abwasserkomponenten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 636—41. August. [23/4.] Urbana, Illinois. Chem. Lab. d. Stadtwasserkunst.) GRIMME.

F. Marshall, *Über die Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs auf natürlichem und künstlichem Wege*. Nach eingehender Besprechung der Stickstoffassimilation durch die Pflanzen werden die Verff. der Oxydation des Luftstickstoffs, der direkten Ammoniakgewinnung u. der Herst. von Cyanamiden, Cyaniden u. Ammoniak beschrieben. (Die Naturwissenschaften I. 791—94. 15/8. 805—9. 22/8. Halle.) FÖRSTER.

Edward D. Campbell, *Die Konstitution von Portlandzementklinkern*. Beim Brennen von Zementklinkern scheidet sich die M. in zwei Teile, das Alit, welches sich krystallinisch von dem nichtkrystallinischen Gemenge Celit abscheidet. PIERCE hat die Beobachtung gemacht, daß bei der Verklinkerungstemp. die Portlandzementklinker aus einer Krystallmasse bestehen, eingetaucht in eine Art Mutterlauge, und daß letztere von den Krystallen mittels einer geeigneten porösen Platte abgesaugt werden kann. Bei seinen Verss. zur Trennung von Alit und Celit voneinander zwecks Analyse benutzt Vf. als poröse Platte flache Scheiben aus reinstem MgO , die mit MgCl_2 -Lsg. in die gewünschte Form gebracht und bei 1500° gebrannt waren. Als Versuchsobjekte dienten Zementscheiben aus einer wie folgt zusammengesetzten Mischung:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Unbestimmt	Glühverlust
14,33	4,44	1,74	41,40	2,02	0,89	35,18

Bei einer zweiten Versuchsreihe trat zu der Grundmasse noch ein Zuschlag von 8,42% CaCO_3 . Im eigentlichen Vers. wurde eine Zementscheibe (gebrannt bei 1475°) zwischen zwei MgO -Scheiben gelegt u. in einem geeigneten Tiegel in einem im Original näher beschriebenen Ofen auf Temp. zwischen 1475 und 1575° verschieden lange erhitzt. Nach dem Abkühlen waren die unteren Teile der MgO -Scheiben durch Aufnahme von Celit vollständig dunkel gefärbt, während das Alit zurückgeblieben war. Die Scheiben wurden gewogen u. analysiert. Die erhaltenen

Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Aus ihnen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. *Celit* besteht in der Hauptsache aus *Calciumaluminat*. F. etwas über 1400°. Es ist imstande, im fl. Zustande Calciumorthosilicat u. CaO zu lösen. 2. *Alit* bildet in der Hauptsache α - oder β -*Calciumorthosilicat*, welches in fester Lsg. CaO und wenig Calciumaluminat u. Calciumferrit enthält. Die Konzentration des CaO hängt nur von der Basizität der M. und der Temp. ab. — Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 627—30. August. [26/6.] Ann. Arbor. Chem. Lab. d. Michigan Univ.) GRIMME.

Otto Johannsen, *Die Entschwefelung des Eisens, ihre Gesetze und deren Anwendung*. Bemerkung zur Veröffentlichung von HEIKE (vgl. S. 392). (Stahl u. Eisen 33. 1403—4. 21/8. [Mai.] Brebach [Saar.] BLOCH.

W. Heike, *Die Entschwefelung des Eisens, ihre Gesetze und deren Anwendung*. Erwiderung auf die vorstehend referierte Bemerkung von JOHANNSEN. (Stahl u. Eisen 33. 1404. 21/8. [Juli.] Freiberg i/Sa.) BLOCH.

W. Guertler, *Die Konstitution der Legierungen und das Patentrecht*. (Vortrag vor dem märk. Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.) Vf. bespricht die Konstitution der Legierungen im Hinblick auf das Patentrecht und die Patentpraxis und zeigt, daß der Wortlaut des Gesetzes und die Rechtsprechung im Gegensatz zueinander stehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 465—71. 29/8. [10/6.]) GROSCHUFF.

Viktor Grafe, *Das Inulin und die Möglichkeit seiner technischen Verwertung*. Das beim Abbau vornehmlich Fructose liefernde *Inulin*, das in den Compositen in nennenswerter Menge enthalten ist, kann nach einem vom Vf. (gemeinsam mit V. VOUX) gefundenen physiologischen Verf. direkt in der Pflanze verzuckert werden. Topinamburknollen, die ursprünglich 29% Inulin und 4% Lävulose enthalten, ergeben nach Durchführung des Verf. 26% Lävulose und 6% Inulin. Damit wird es möglich, dem Diabetiker ein billiges Nährpräparat zu liefern, in dem in großen Mengen die für ihn leicht verdauliche Lävulose vorliegt; ebenso steigt die Verwendungsmöglichkeit derselben als Marmelade etc. (Die Naturwissenschaften 1. 786—91. 15/8.) FÖRSTER.

L. V. Redman, A. J. Weith und F. P. Brock, *Die Trockenzeiten von Malölen. Ein Vergleich*. Nach einer ausführlichen Literaturübersicht beschreiben die Vf. ihre eigenen Verss. über die Trockenzeiten der am meisten gebrauchten Malöle. Die Öle wurden in sehr dünner Schicht auf Plättchen aufgestrichen, die in einem näher beschriebenen App. (siehe Original) einem permanentem Luftstrome ausgesetzt wurden. Während des 20 Tage dauernden Verss. wurden die Plättchen von Tag zu Tag gewogen und die Gewichtszunahme konstatiert. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Leinöl. Nach 20 Tagen ein trockenes, vollkommen durchsichtiges Häutchen, welches sich mit dem Fingernagel ritzen läßt. — 2. Fischöl. Kann nicht als trocknendes Öl angesprochen werden, da es in der angegebenen Zeit nur eine klebrige, viscose, durchsichtige, gelbliche Fl. liefert, welche stark fischig riecht. — 3. Sojabohnenöl. Gibt ein sehr helles, durchsichtiges Häutchen, jedoch von weniger großer Härte wie Leinöl. — 4. Chinesisches Holzöl gibt ganz ausgezeichnete Häutchen, ihre Oberfläche war jedoch trübe und eisblumenartig, und läuft die Trübung parallel mit der Sauerstoffaufnahme. — 5. Fischöle nehmen am langsamsten, jedoch auf die Dauer am meisten O auf (12,5%), bei Leinöl betrug die Aufnahme 11,5%, bei chinesischem Holzöl 10,5%.

bei Sojabohnenöl 7,7%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 630—36. August. [3/6.] Lawrence. Abteil. für industrielle Unterss. der Kansas-Univ.) GRIMME.

Über die Trockenkraft von Anstrichfarben. Unter Trockenkraft versteht man das chemische Verhältnis zwischen dem eigentlichen Pigment und dem Vehikel in bezug auf den Trockenprozeß oder, mit anderen Worten, den Einfluß, welchen das Pigment auf das Eintrocknen des Vehikels, resp. des Leinöles ausübt. Einmal hängt sie ab von den chemischen Eigenschaften des Pigments, wie Gehalt an O, Rk. usw., im besonderen jedoch von der Ölziffer, worunter man ganz allgemein die Aufnahmefähigkeit einer Farbe für ölhaltige Vehikel versteht. So braucht z. B. Zinkweiß dreimal soviel Öl wie Bleiweiß, um eine streichfertige Anstrichmasse zu werden. Die Trockenkraft der verschiedensten Farbpigmente wird besprochen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Farbenzeitung 18. 2702—3. 13/9.)

GRIMME.

G. F. C. Searle, *Einige Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Seifenhäutchen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 183—92; C. 1913. I. 1907.) Zur einfachen Best. der Oberflächenspannung werden mehrere Methoden ausführlich beschrieben. Bei dem ersten Verf. taucht ein Drahtrechteck von bekannter Breite l in die Fl. ein, wird halb herausgezogen, so daß im Draht ein Flüssigkeitshäutchen hängen bleibt, und gegen eine Torsionswaage ausbalanciert. Nach dem Zerstören des infolge der Oberflächenspannung nach unten ziehenden Häutchens wird die Gewichtszulage $m \cdot g$ bestimmt, die das Gleichgewicht wieder

hervorrufft. Dann ist die Oberflächenspannung $T = \frac{m \cdot g}{2l}$ Dynen pro cm. Will

man aber die Oberflächenspannung von Fl. messen, die keine dauerhaften Häutchen bilden, so nimmt man statt des Drahtrechtecks eine Glasplatte von der

Dicke a . Dann ist $T = \frac{m \cdot g}{2(l + a)}$ Dynen. Eine andere Methode beruht auf Mes-

sung der Ausbuchtung zweier ursprünglich paralleler Fäden, die durch das Häutchen infolge der Oberflächenspannung zusammengezogen u. durch einen Glasstab von der Masse m nach unten gezogen werden. Es ist $T = \frac{m \cdot g}{2b + 4\rho}$, wo b die

kleinste Entfernung zwischen den beiden Fäden und ρ der Radius der Krümmung ist, der berechnet wird. Bei dem dritten Verf. wird ein Flüssigkeitshäutchen, das auf einem kurzen Zylinder aufliegt, durch einen bestimmten Druck p aufgeblasen, worauf der Radius r der Kugeloberfläche bestimmt wird. Dann ist $T = \frac{1}{4} r \cdot p$.

Bei der letzten Methode wird die Druckdifferenz p durch Temperaturänderung hervorgerufen. Die Ergebnisse der Messung der Oberflächenspannung einer Seifenlösung nach diesen verschiedenen Methoden waren 27,22, 27,17, 25,19 und 27,07 Dynen pro cm. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 285—99. 22/9. [19/5.*])

MEYER.

A. M. Wright, *Die Chemie in Beziehung zur Gefrierfleischindustrie in Neuseeland*. Vf. gibt eine übersichtliche Darstellung der Betriebskontrolle durch den Chemiker in der Gefrierfleischindustrie nebst ihren Nebenprodd. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 673—74. August. [20/5.] Christchurch, N. Z. Chem. Lab. der Christchurch Meat Co., Ltd.) GRIMME.

Lüppo-Cramer, *Über Schwefeltonung*. Ein ähnliches Verf. wie LUMIÈRE und SEYEWETZ (Phot. Ind. 1913. 116; Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 30; C. 1913. I. 1243) verwendet H. SOAR (Phot. Ind. 1913. 390) zur Tonung. Er nimmt eine Lsg. von 15 g Thiosulfat in 600 ccm W., welcher er vor dem Gebrauch 20 Tropfen konz. Schwefelsäure zufügt. Bromsilberkopien verbleiben in diesem Bade 20 bis

30 Min.; auch unter diesen Verhältnissen tritt die hauptsächlichste Farbenveränderung der Kopien erst während des Wässerns der Bilder ein. — Die Rkk. bei diesen beiden Schwefeltonungsverf. dürften am besten mit der Annahme in Einklang stehen, daß der einmal gebildete kolloide Schwefel, auch abgesehen von seinem Dispersitätsgrade, überhaupt nicht von Bedeutung für den Tonungsvorgang ist, sondern, daß es die Thioschwefelsäure selbst ist, welche relativ rasch das Silber angreift und dabei einen verhältnismäßig beständigen Körper von schwarzer Farbe liefert, welcher dann erst sekundär sich langsam zu Schwefelsilber zers. Das lange Wässern ist unnötig. Legt man die kurz gewaschenen Bilder in 5%ig. Kaliummetabisulfitslg. oder Natriumsulfitslg., so tritt fast keine Änderung des Tones ein. (Phot. Ind. 1913. Heft 25. 7 Seiten. 18/6. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER Akt.-Ges. Frankfurt a/M.)

BLOCH.

Yeinosnke Shinosaki, *Pfefferminzölindustrie in Japan*. Eine zusammenfassende Schilderung über Anbau, Ernte und Trocknung der Pfefferminze und Dest. des Öles nach den alten primitiven Verf. Beigegeben ist eine Anzahl erläuternder Abbildungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 656—58. August. [24/5.] Tokio, Japan. Univ.)

GRIMME.

John E. Teeple, *Verwertung von Holzabfällen*. Vf. gibt eine übersichtliche Zusammenstellung über die Möglichkeiten der Ausnutzung von Holzabfällen zur Verarbeitung auf Papier, Äthylalkohol, Ca-Acetat, Holzgeist und Holzkohle, Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium, Teer und seine Nebenprodd. usw. Erwähnt wird auch die Herst. von Essigsäure, Aceton, Harzöl und Holzimprägnierungsflüssigkeiten. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 680—85. August. [25/4.*] New York. 50 East, 41ste Straße.)

GRIMME.

Charles A. Davis, *Torf als Heizmaterial*. Die Heizkraft des Trockentorfes schwankt zwischen 7000 und 11000 B.t.u. Die Schwankungen werden verursacht durch den Gehalt an W. und Asehe. Vf. schildert die Verwendungsmöglichkeiten des Torfes als Heizmaterial in Substanz oder nach Verarbeitung auf Torfkohle oder Torfkoks. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 704—5. August 1913. [September 1912.*] Washington, D. C. Bureau of Mines.)

GRIMME.

Patente.

Kl. 12c. Nr. 265042 vom 9/10. 1912. [30/9. 1913].

Jos. Straka, Bad Helmstedt, *Verfahren zur Auskrystallisation von Salzlösungen o. dgl.* Die Salzlsgg. werden in elastischen Schläuchen zur Krystallisation gebracht und die Krystalle durch Veränderung des Querschnittes mittels Druckrollen o. dgl. abgelöst.

Kl. 12a. Nr. 264919 vom 4/12. 1912. [30/9. 1913].

Porzellanfabrik Stadtlengsfeld, Akt.-Ges., Stadtlengsfeld i. Thür., *Filtriergefäß*, dadurch gekennzeichnet, daß es zum Teil aus gewöhnlichen, undurchlässigen Porzellanscherben und zum anderen Teil aus Porzellanmasse besteht, die vor dem Brennen des Gefäßes mit leicht verbrennbaren Stoffen gemischt ist und nach dem Brennen als Filtermasse wirkt.

Kl. 12h. Nr. 265166 vom 6/12. 1911. [2/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261102; C. 1913. II. 188.)

Carl Fabian Richert von Koch, Stockholm, *Verfahren zur Gewinnung von Reaktionsprodukten mittels elektrischer Entladungen in Gasen nach Patent 261102*, dadurch gekennzeichnet, daß die enge Öffnung, durch welche die Entladung stattfindet, einen wesentlich kleineren Querschnitt besitzt als der im weiteren Ofenraum brennende Teil des Flamm bogens. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Öffnung von Anfang an etwas zu eng zu machen und aus einem solchen beispielsweise hoch feuerfesten oder gut gekühlten Material auszuführen, daß der Bogen die Kante oder Innenwandung etwas abbrennt und somit die Größe und Form der Öffnung selbst beeinflußt.

Kl. 12h. Nr. 265413 vom 6/10. 1912. [3/10. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mittels des elektrischen Flammen bogens*, dadurch gekennzeichnet, daß ein für die betreffende Gasrk. günstigeres Gasgemisch in die eigentliche Reaktionszone des Ofens eingeführt oder in derselben durch Mischung mit den übrigen, dem Ofen zugeführten Gasen erzeugt wird, während ein weniger günstiges, aber leichter zu beschaffendes Gas, bezw. Gasgemisch getrennt von den eigentlichen Reaktionsgasen außerhalb der Reaktionszone eingeführt wird. Das Verf. kann insbesondere bei der Oxydation des Stickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammen bogens Verwendung finden. Man führt in diesem Falle ein sauerstoffreiches, beispielsweise hälftiges Stickstoff-Sauerstoffgemisch möglichst in die eigentliche Reaktionszone ein, während man gewöhnliche Luft an dem Lichtbogen vorbeiführt. Man kann auch in die Reaktionszone reinen oder hochprozentigen Sauerstoff einleiten, wobei dann bei geeigneter Führung des äußeren Luftstromes so viel von diesem in die Reaktionszone eintritt, daß sich dort von selbst eine für die Ausbeute günstige Mischung herstellt. Sehr einfach gestaltet sich die besondere Einführung der Reaktionsgase bei dem langen, stabilen, in einem Rohr brennenden Lichtbogen. Man führt dieselben in diesem Falle in das Innere des Rohres, also in den Lichtbogen selbst oder dicht um den Lichtbogenkern herum, ein; die äußere Gasschicht, die zweckmäßig wirbelförmig eingeführt wird, umgibt den inneren Kern als Mantel.

Kl. 12i. Nr. 264640 vom 1/11. 1911. [24/9. 1913].

Rudolf Heinz, Techn. Büro f. d. chem. Industrie, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in einem System von Reaktionstürmen oder turmartigen Apparaten durch Einwirkenlassen von schwefliger Säure enthaltenden Röstgasen beliebiger Konzentration und Herkunft auf nitrose Säuren*. Es finden Reaktionstürme Verwendung, die derartig mit Füllmaterialien ausgesetzt sind, daß die übereinanderliegenden Hohlräume zwischen dem Füllmaterial abwechselnd enger und weiter gestaltet sind.

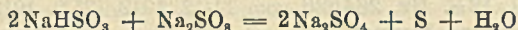
Kl. 12i. Nr. 264921 vom 12/7. 1912. [30/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259576; C. 1913. I. 1903.)

A. Burkhardt, Berlin-Wilmersdorf, *Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der Schalen kanalförmige, mit Füllkörpern ausgestattete Reaktionsräume vorhanden sind, die durch besondere Tauchwände und mit Hilfe dünner Flüssigkeitsschichten in Gaszuführungs- und Gasableitungskammern geteilt sind.

Kl. 12i. Nr. 265167 vom 18/9. 1912. [3/10. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefel und Sulfaten durch Erhitzen von Sulfiten unter Druck.* Es wurde gefunden, daß man schweflige Säure Salze unter Druck in ruhig und glatt verlaufender quantitativer Rk. in Sulfate und Schwefel überführen kann, wenn man nicht von Bisulfiten, sondern von einem Gemisch von Sulfit und Bisulfit ausgeht. Zweckmäßig verwendet man auf annähernd 2 Mol. Bisulfit etwa 1 Mol. Sulfit. Es tritt dabei nach der Gleichung:



ein völlige Umsetzung der gesamten vorhandenen schwefligen S. in Sulfat und Schwefel ein, ohne daß in irgendeinem Stadium der Rk. freie Schwefelsäure in wesentlicher Menge vorhanden ist, und ohne daß störende Drucksteigerungen auftreten. Die schwefligsauren Salze können in Lösung oder auch in fester oder feuchter Mischung verwendet werden.

Kl. 12k. Nr. 263612 vom 18/5. 1910. [1/10. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mittels Katalysatoren.* Es hat sich gezeigt, daß das Verf. zur Darst. von Ammoniak aus Stickstoff u. Wasserstoff mittels aus unedlen Metallen bestehender Katalysatoren durch die Anwesenheit einer Reihe von Verunreinigungen in diesen Katalysatoren in seinem Erfolg ganz wesentlich beeinträchtigt wird und wesentlich bessere Resultate liefert, wenn man aus jenen die als schädlich erkannten Beimengungen entfernt. Als derartige schädliche, oft selbst in äußerst geringen Mengen als Kontaktgift wirkende Körper sind beispielsweise Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor usw. oder deren Verbb. genannt. So genügen die äußerst geringen Mengen, die selbst in den als reinst bezeichneten Handelsprodd. fast immer noch enthalten sind, um die Katalysatoren völlig wirkungslos zu machen, bezw. in ihrer Wrkg. wesentlich zu beeinträchtigen. Man kann zur Verbesserung der Kontaktwirkung z. B. in der Weise verfahren, daß man die zufolge der Anwesenheit von Kontaktgiften wenig, bezw. unwirksamen Kontaktmetalle bei Ggw. von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Körpern erhitzt, oder daß man sie als solche oder in Form ihrer Oxyde oder ihrer Oxyd liefernden Verbb. bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff unter Zusatz von geeigneten Verbb., wie Basen oder basisch wirkenden Salzen, erhitzt u. die etwa vorhandenen Oxyde schließlich — event. gleich im Kontaktofen — reduziert. Gegebenenfalls wiederholt man diese Operationen. Die Behandlung der Katalysatoren mit den Zusätzen kann auch gleich im Kontaktofen vorgenommen werden. Es können auch die üblichen Methoden zur Entfernung der als schädlich erkannten Elemente benutzt werden.

Kl. 12i. Nr. 265044 vom 23/2. 1913. [2/10. 1913].

Siegfried Haun, Hersfeld, *Vorrichtung zur Gewinnung von fast chlorfreiem Kieserit* aus den Kaliumsalzrückständen u. anderen Mineralien, welche von schädlichen Beimengungen befreit werden sollen, dadurch gekennzeichnet, daß unter einer Waschtrommel ein Abfallrohr und unter demselben eine Verschlußschale mit Auswerfern so angeordnet sind, daß infolge der sich bildenden Verschlußmasse eine kontinuierliche Entfernung des Kieserits oder anderer Mineralien gewährleistet ist.

Kl. 12i. Nr. 265045 vom 5/2. 1913. [30/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186398; frühere Zus.-Patt. 238570 u. 261411; C. 1913. II. 323.)
Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Wester-

hüsen, *Verfahren zur Darstellung von trockenem Chlorwasserstoffgas aus Kochsalz mittels Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Bisulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß die Zers. von Kochsalz mit Schwefelsäure von weniger als 90% H_2SO_4 vorgenommen wird, und zwar in einer Retorte, welche im oberen Teil bis unter den Bisulfatspiegel herab mit säurebeständiger M. verkleidet ist und im unteren Teil so viel Heizfläche besitzt, wie die Beheizung auf die für den Prozeß nötige Temp. erfordert.

Kl. 12m. Nr. 264526 vom 14/12. 1912. [25/9. 1913].

James Ballantyne Hannay, Cove Castle, Engl., und Deutsche Felsen Öl Gesellschaft Franzen & Co., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Abscheidung von Thallium und seltenen Metallen aus Bleierzen unter gleichzeitiger Gewinnung von sublimiertem Bleiweiß*. Es wurde gefunden, daß durch rasches Verdampfen eines Bleierztes, beispielsweise Bleiglanz, in einem Strom von heißen reduzierenden Gasen, z. B. von Kohlenoxyd oder Stickstoff, und durch Verbrennen des Dampfes unter Zuführung eines großen Überschusses von Luft in möglichster Nähe der Ausgangsöffnung des Ofens, derart, daß die Luftmenge genügt, um eine vollkommene Oxydation in kürzester Frist herbeizuführen, und schließlich durch verhältnismäßig langsames Abkühlen der Dämpfe die Salze des Thalliums u. der seltenen Metalle, insbesondere der radioaktiven Gruppe, sich in großen Tropfen vereinigen u. in den ersten Kammern niederfallen, während das Bleisulfat von der Flamme fortgeführt und in den in größerer Entfernung vom Ofen befindlichen Kammern abgelagert wird. Außerdem wird eine bessere Zus. des sublimierten Bleiweißes erzielt, indem es der Formel $3PbSO_4 \cdot PbO$ näher kommt und demgemäß ein besser deckendes und reineres Weiß darstellt.

Kl. 12m. Nr. 265046 vom 29/10. 1912. [1/10. 1913].

Josef Hertkorn, Hattersheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von Chromalaun*, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat oder Kalium- und Ammoniumsulfid oder -bisulfid mit oder ohne Zusatz von wenig salpeter- oder salpetrigsauren Salzen versetzte schwefelsaure oder normale Chromoxydsulfatlauge unter gewöhnlichem oder erhöhtem Luftdruck mit wenig oder viel Schwefeldioxyd behandelt, zum Zwecke einer mehr oder weniger beschleunigten B. und Abscheidung von kristallisiertem Chromalaun.

Kl. 12m. Nr. 265170 vom 30/6. 1912. [3/10. 1913].

Henri Chaumat, Paris, *Verfahren zur Herstellung violetten kristallisierbaren Chromalauns auf elektrolytischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyse eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumbichromatlg. unterworfen wird, welche in dem von der Anode durch ein poröses Gefäß getrennten Kathodenraum zirkuliert, wobei die Kathode vorzugsweise aus einem leitenden Pulver, beispielsweise Graphit, gebildet wird, das um einen Leiterkern, der beispielsweise aus Kohle besteht, aufgeschüttet ist, während der Anodenraum eine verd. Lsg. von Schwefelsäure aufnimmt. Das Ion SO_4 , welches auf der Anode frei wird, kann alsdann zur Erzeugung eines anderen Prod., beispielsweise von Kupfersulfat benutzt werden.

Kl. 12o. Nr. 263365 vom 5/9. 1906. [2/10. 1913].

Albert Friedländer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung schwerlöslicher Salze des Aluminiums mit Ameisensäure allein oder Ameisensäure und Essigsäure zusammen*, dadurch gekennzeichnet, daß trockenes Tonerdehydrat unter Ausschluß von W. mit Ameisensäure, bezw. Ameisensäure und Essigsäure erhitzt wird. Man kann auch die fertigen einbasischen Verbb. der Tonerde mit Essigsäure oder Ameisensäure

mit der zur Absättigung der zweiten Valenz nötigen Menge der zweiten S., Ameisensäure oder Essigsäure in geschlossenen Gefäßen erhitzen. Das Tonerdehydrat wird je nach der Art seiner Herst. und dadurch bedingten physikalischen Beschaffenheit mehr oder minder schwer angegriffen, so daß es unter Umständen den Anschein hat, als ob eine Einw. gar nicht oder nur teilweise stattfindet. Nimmt man z. B. die hornartigen, dichten Krusten, die z. B. durch Trocknen des schleimigen Nd. erhalten werden, der beim Fällen schwächerer wss. Lsgg. von Aluminiumsalzen mit Ammoniak entstanden ist, oder ein ähnliches vielfach im Handel befindliches sogenanntes chemisch reines Tonerdehydrat (z. B. von E. DE HAEN in List), so werden diese so schwer von der S. angegriffen, daß es den Anschein hat, als ob eine Einw. gar nicht oder nur ganz unvollkommen stattfindet. In solchen Fällen muß stundenlang intensiv unter Zuhilfenahme maschineller Mittel (Kugelmühlen u. a.) gemischt werden, ehe eine Verb. eintritt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von wl. basischem *Aluminiumformiat* und von *Aluminiumacetatformiat*, $\text{Al}(\text{HCO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Kl. 12o. Nr. 264653 vom 11/4. 1912. [27/9. 1913].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Verfahren zum Ausscheiden von Campher aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol, Äther o. dgl.* Der Lsg. wird beim Abdestillieren des flüchtigen organischen Lösungsmittels ein schwerer sd. Lösungsmittel für den Campher zugesetzt, welches nicht mit überdestilliert, sondern im Rückstand verbleibt, u. aus welchem der Campher nachträglich durch Auskrystallisieren gewonnen wird.

Kl. 12o. Nr. 264902 vom 15/5. 1912. [27/9. 1913].

Otto Nanck, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder eines Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl*, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole des Fuselöls einzeln oder gemischt nach der Dehydratation in entsprechende Kohlenwasserstoffe der Einw. elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwammes ausgesetzt werden. Es wurde gefunden, daß die Butylene, welche bei der Dehydratation der Alkohole des Fuselöls neben den Amylenen entstehen, bei der Einw. elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwammes Butadien liefern. Diese Beobachtung gestattet es, unmittelbar von Fuselöl ohne vorherige Fraktionierung der Zwischenprodd. auszugehen. Die Mischung der Amylene und Butylene, welche unmittelbar bei der Dehydratation des Fuselöls entsteht, wird der Wrkg. eines elektrisch erhitzten Nickel- oder Platindrahtes oder erhitzten feinverteilten Palladiums unterworfen und ergibt zum Schluß ein Gemisch von Isopren und Butadien.

Kl. 12o. Nr. 264924 vom 9/11. 1910. [25/9. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Phenylarsinsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man in wss. Lsg. *Alkaliarsenit* auf *n-Alkalibenzoldiazot* in Abwesenheit von freiem Alkali einwirken läßt. Das Verf. wird durch Anwesenheit von Kupferverb. begünstigt.

Kl. 12o. Nr. 265172 vom 28/10. 1912. [2/4. 1913].

Carl Engler, Karlsruhe i. B. und Hermann Staudinger, Zürich, *Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Dämpfe von Rohpetroleum, von Petroleumdestillaten und Petroleumrückständen in verd. Zustand auf hohe Temp. erhitzt werden. Erhitzt man die Kohlenwasserstoffdämpfe in verd. Zustand, so ist die Kohlenabscheidung geringer, ferner tritt die B. der obengenannten gasförmigen Prodd. zurück; dagegen bilden sich

reichlicher Butadien u. Butadienhomologe. Außerdem werden beim neuen Zersetzungs-
verf. eine große Menge höher sd. Prodd. gewonnen, die sich unter den gleichen
Bedingungen, also wieder durch Erhitzen der Dämpfe in verd. Zustand auf hohe
Temp., in Butadien und Butadienhomologe teilweise zersetzen. Diese Prodd. sind
stark ungesättigt und können auch sonstige technische Verwendung finden, z. B.
die von 100—200° übergehenden Teile als Terpentinölersatz. Zur Darst. von Kaut-
schuk aus Butadien und Butadienhomologen ist es nicht nötig, diese KW-stoffe
durch sorgfältige fraktionierte Dest. zu isolieren u. so von beigemengten Äthylen-
und Paraffinkohlenwasserstoffen zu befreien, sondern es können die gesamten von
—20° bis +100° übergehenden Anteile, die aus einem Gemisch von Butadien-
kohlenwasserstoffen bestehen, direkt erhitzt werden, eventuell nach Zusatz von ge-
eigneten Katalysatoren.

Kl. 12 q. Nr. 264927 vom 24/5. 1912. [30/9. 1913].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von N-Alkyl-p-phenylendiaminsulfosäuren*, darin bestehend, daß man neutrale Alkalisulfite auf die freien p-Nitrosoverbb. tertiärer oder sekundärer aromatischer Amine der Benzolreihe der allgemeinen Formel $(NO) \cdot R \cdot NR_1R_2$ ($R =$ Phenylrest oder Homologe, $R_1 =$ Wasserstoff oder Alkyl oder Aralkyl, $R_2 =$ Alkyl oder Aralkyl) einwirken läßt und die so erhaltenen Lsgg. mit Mineralsäuren erhitzt. Bei der Einw. der Alkalisulfite auf die Nitrosobase entsteht zunächst eine Sulfaminsulfosäure, die beim Erhitzen mit SS. die im NH-Rest befindliche Sulfogruppe verliert. *Aminodimethylanilinsulfosäure*, aus *Nitrosodimethylanilin* und Natriumsulfite, ist sl. in W.; sie enthält die Sulfogruppe vermutlich in o-Stellung zur Aminogruppe. *Aminodiäthylanilinsulfosäure*, Krystalle aus W. Die *Aminoäthylbenzylanilinsulfosäure* bildet ein swl. Na-Salz. Das *p-Nitrosomonoäthyl-o-toluidin*, erhalten aus *Monoäthyl-o-toluidin*, Natriumnitrit und Salzsäure und Umlagerung des Nitrosamins, liefert mit Natriumsulfite die in W. sl. *p-Aminomonoäthyl-o-toluidinsulfosäure*. Die Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 22 a. Nr. 264938 vom 20/9. 1912. [29/9. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven unsymmetrischen Polyazofarbstoffen*. Die gemischten Polyazofarbstoffe, die sich ableiten von p-Diaminen, z. B. von p,p'-Diaminodiphenylharnstoff, Benzidin, Tolidin usw., und die einerseits 1 Molekül *Phenol-m-sulfosäure* oder eines ihrer in p-Stellung zur Hydroxylgruppe nicht substituierten Derivate, andererseits 1 Molekül einer beliebigen anderen Azokomponente, wie z. B. Phenol, die Kresole, ferner Aminonaphtholsulfosäuren, wie 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure (sauer) usw., sowie Monoazofarbstoffe, z. B. vom Typus X·N:N·1,8-Aminonaphtholmono- und -disulfosäuren (sauer kombiniert), enthalten, zeichnen sich durch große Reinheit der Nuance sowohl beim Färben auf Baumwolle, wie auch besonders beim Färben von holzfreien Papierstoffen aus.

Kl. 22 a. Nr. 264939 vom 2/12. 1911. [25/9. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von diazotierbaren Disazofarbstoffen für Baumwolle*. Man erhält wertvolle Baumwollfarbstoffe, wenn man zur Kombination von 1 Mol. symmetrischer 3,3'-Diaminodiarylharnstoff 2 Mol. verschiedener Diazoverbb. benutzt, von denen sich die eine von einem basischen Amin, z. B. 2-Chloranilin, die andere von einer Aminosäure ableitet, z. B. 3-Chloranilin-6-sulfosäure. Die auf diesem Wege erhaltenen Diazofarbstoffe ziehen bei genügender Löslichkeit gut auf Baumwolle. Sie färben direkt gelb bis orange. Sie lassen sich auf der Faser diazotieren und mit ge-

eigneten Komponenten kuppeln. Mit 2-Naphthol entwickelt, entstehen kräftige und gut waschechte, bordeauxfarbige bis rotbraune Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 264942 vom 15/5. 1912. [25/9. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von halogenierten Farbstoffen der Rosanilinreihe. Es wurde gefunden, daß man Dichlorpararosanilin wie auch andere halogenierte Rosaniline in verhältnismäßig sehr guter Ausbeute u. Reinheit erhält, wenn man p-Aminobenzaldehyd mit orthohalogenierten primären Arylmonoaminen oder ihren in der Aminogruppe monosubstituierten Derivaten und Arsensäure mit oder ohne Zusatz von Chlorzink erhitzt. Die Farbstoffbildung geht schon bei etwa 140° vor sich, die B. unl. Nebenprodd. wird auf ein Minimum reduziert, u. der erhaltene rohe Farbstoff kann auf einfachste Weise in den gebrauchsfertigen Zustand übergeführt werden. Diese Farbstoffe haben große praktische Bedeutung durch ihre Säureechtheit, sowie durch die von EHRLICH festgestellte Einw. auf Trypanosomen, die Erreger der Schlafkrankheit u. einer Reihe von Tierkrankheiten, wie Nagana, Dourine (Beschälseuche der Pferde), Mal Congolense usw. *Dichlorpararosanilin*, erhalten durch Erhitzen von p-Aminobenzaldehyd und o-Chloranilin mit Arsensäure, bildet als Chlorhydrat ein mikrokristallinisches, metallisch grünläzendes Pulver, l. in W. mit blauroter Farbe, durch Zusatz von HCl wird die Farbe ein wenig blauer. Die alkoh. Lsg. ist feurigblaustrichig rot. Tannierte Baumwolle wird in klaren, blaustrichig roten Tönen angefärbt. *Dibrompararosanilin*, aus p-Aminobenzaldehyd, o-Bromanilin u. Arsensäure beim Erhitzen, bildet als Chlorhydrat ein olivgrünes, kristallinisches Pulver, l. in W. mit blautichiger Farbe, die auf Zusatz von HCl noch blautichiger wird. Es färbt tannierte Baumwolle noch blautichiger rot als Dichlorpararosanilin. *Dichlordimethylpararosanilin*, aus p-Aminobenzaldehyd, o-Chlormonomethylanilin und Arsensäure beim Erhitzen, bildet als Chlorhydrat ein grünlich metallisch glänzendes Pulver, l. in W. mit violetter Farbe, auf Zusatz von HCl wird die Lsg. blau. Es färbt tannierte Baumwolle violett.

Kl. 22b. Nr. 264943 vom 31/7. 1912. [25/9. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonthiazolen. Es wurde gefunden, daß man in sehr einfacher u. glatter Rk. Thiazolderivate des Anthrachinons erhält, wenn man 2-Aminoanthrachinone oder deren Derivate, bei denen eine Orthostellung neben der oder den Aminogruppen frei ist, mit Benzotrichlorid oder dessen Derivaten bei Ggw. von Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen, wie Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen, eventuell in Ggw. geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel, z. B. Naphthalin, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, erhitzt. Dieselben sind teils wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen, teils sind sie selbst schon Farbstoffe. Beim Erhitzen von 2-Aminoanthrachinon mit Schwefel, Benzotrichlorid u. Naphthalin entsteht ein Anthrachinonthiazol, das mit dem aus 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon u. Benzaldehyd oder Benzoylchlorid erhaltenen identisch ist. Das Anthrachinon-dithiazol aus 2,6-Diaminoanthrachinon ist identisch mit dem aus 1,5-Dimercapto-2,6-diaminoanthrachinon u. Benzaldehyd dargestellten, es ist ein hervorragend echter, zitronengelber Küpenfarbstoff. Aus 2,6-Diaminoanthrachinon erhält man beim Erhitzen mit 2,4-Dichlorbenzotrichlorid u. Schwefel ein Tetrachlorthiazol. Das Thiazol aus 2,7-Diaminoanthrachinon ist ebenfalls ein echter, zitronengelber Küpenfarbstoff. 2,3-Aminobromanthrachinon liefert ein Bromanthrachinonthiazol.

Kl. 22a. Nr. 265195 vom 23/3. 1912. [3/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263382; C. 1913. II. 1185.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur

Darstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Halogenarylidochinone aus Halogenchinonen und deren Substitutionsprodd. einerseits und aus Arylaminen und deren Substitutionsprodd. andererseits mit Metallsulfiden mit oder ohne Verwendung von Verdünnungsmitteln behandelt. Das vorliegende Verf. besitzt vor dem des Hauptpatents u. a. den Vorteil, daß es in technisch einfacherer Weise zu vollkommen reinen, keinen freien Schwefel mehr enthaltenden Prodd. führt.

Kl. 22a. Nr. 265196 vom 15/6. 1912. [3/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263382; früheres Zus.-Pat. 265195; s. vorsteh. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man an Stelle der Metallsulfide hier Metallsulfhydrate benutzt.

Kl. 22f. Nr. 264904 vom 13/8. 1912. [23/9. 1913].

Gustav Engelmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines licht- und wetterbeständigen Lithopons*. Leitet man während des Fällungsprozesses in das Gefäß, in dem die umzusetzenden Zinklaugen und Schwefelbariumlaugen zusammenfließen, einen Strom von Schwefeldioxyd in einem den zufließenden Laugen entsprechenden günstigen Verhältnis ein und verarbeitet das auf diese Weise gefällte Prod. in der normalen Form weiter, so resultiert ein lichtunempfindliches *Lithopon*. Die gleiche Wirkung erhält man, wenn man auf das in normaler Weise gefällte suspendierte Lithopon in der Wärme kurze Zeit Schwefeldioxyd einwirken läßt u. und dann abfiltriert, oder indem man das zum Calcinieren in Retorten geglühte Lithopon in W. abschreckt, welches einen der abzuschreckenden Lithoponmenge entsprechenden Gehalt von Schwefeldioxyd hat, bezw. dem man die erforderlichen Mengen Schwefeldioxyd während der Abschreckung zuleitet.

Kl. 22g. Nr. 265054 vom 8/11. 1912. [30/9. 1913].

Janny Goepper und Otto Geiger, Obertürkheim, Württ., *Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen, insbesondere für die Asphaltindustrie*. Es werden Fichtenharz, Abfallpech oder ähnliche harzartige Prodd. mit hygroskopischen Stoffen, die keine SS. sind, wie Calciumchlorid, wasserfreies Eisensulfat, Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Magnesiumchlorid, erhitzt.

Kl. 23b. Nr. 264811 vom 22/8. 1912. [25/9. 1913].

Meilich Melamid und Louis Grötzing, Freiburg i/B., *Verfahren zur Gewinnung von reinen Harz-, Mineral- und Teerölen, sowie von anderen Produkten der Teerdestillation unter Erhitzen mit Phosphorsäure*. Es werden Harz oder die höher sd. Fraktionen der genannten Öle u. dgl. mit Phosphorsäure oder den anderen Sauerstoffverb. des Phosphors, bezw. einem Gemisch derselben auf hohe Temp. (etwa 300° und mehr) erhitzt.

Kl. 29b. Nr. 264951 vom 12/10. 1912. [26/9. 1913].

Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung eines innigen Gemenges von Cellulose und Kupfer für die Herstellung von Celluloselösungen*. Es wird metallisches Kupfer im Zustande allerfeinster Verteilung in geeigneter Menge auf und in der Cellulose aus einer Kupferlsg. niedergeschlagen u. das entstandene Gemenge alsdann der Einw. von Luft u. Ammoniak in Ggw. von W. ausgesetzt.

Kl. 29b. Nr. 264952 vom 12/10. 1912. [29/9. 1913].

Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung einer zum Lösen von Cellulose dienenden Kupferoxydammoniaklösung*. Es wird

Kupfer im Zustande feinsten Verteilung aus einem geeigneten Kupfersalz oder der Lsg. eines solchen durch ein l. Reagens, z. B. Titansesquioxysulfat, oder die Lsg. eines solchen niedergeschlagen, worauf dieses im Zustande molekularer Verteilung befindliche Kupfer, nachdem es erforderlichenfalls gewaschen worden ist, mit Luft und Ammoniak in Ggw. von W. behandelt wird.

Kl. 29b. Nr. 265204 vom 12/10. 1912. [2/10. 1913].

Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung von metallähnlichen Textilfäden, Geweben u. dgl.* Das Verf. besteht darin, daß auf der Außenfläche und im Inneren eines aus einer Kupferoxydammoniakcelluloselsg. hergestellten Fadens, Gewebes o. dgl. das aus dieser Lsg. stammende Kupfer ausgeschieden und niedergeschlagen wird, indem der Faden o. dgl. mit einem Reduktionsmittel behandelt wird, welches fähig ist, metallisches Kupfer niederzuschlagen, während das aus der Celluloselösung herstammende Kupfer noch in dem betreffenden Gebilde enthalten ist. Als Reduktionsmittel kann zweckmäßig eine Lsg. von Titansesquioxysulfat verwendet werden.

Kl. 29b. Nr. 265205 vom 12/11. 1911. [3/10. 1913].

Carl Kübler, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Aufschließen von Pflanzenfasern, insbesondere Bastfasern, unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt.* Die die Fasern enthaltenden Rohmaterialien werden vor dem Gefrieren einem Einweichverf. unterworfen und nach dem Gefrieren unter Wärmezufuhr behandelt und hierauf gewaschen.

Kl. 30h. Nr. 265207 vom 9/5. 1911. [3/10. 1913].

Wilhelm Ponndorf, Weimar, *Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels (Antitoxins) gegen Pocken und Impfschädigungen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Haut vorgeimpfter Tiere unter Ausschluß der Impfstelle getrocknet, zerrieben und nach Versetzen mit einem Lösungsmittel ausgepreßt wird.

Kl. 30h. Nr. 265208 vom 20/8. 1911. [3/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265207; s. vorsteh. Ref.)

Wilhelm Ponndorf, Weimar, *Verfahren zur Herstellung von Heilmitteln (Antitoxinen) gegen Tuberkulose und Maul- und Klauenseuche.* Es hat sich gezeigt, daß das Verf. des Hauptpat. auch anwendbar ist zur Gewinnung von Antitoxinen gegen Tuberkulose und Maul- und Klauenseuche. Verss. haben ergeben, daß sich auch diese Antitoxine in großer Menge in der Haut ablagern und sich daher aus der Haut vorbehandelter oder erkrankter Tiere mit Erfolg gewinnen lassen.

Kl. 30h. Nr. 265209 vom 30/7. 1912. [2/10. 1913].

Adolf Jolles, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Heilgetränkes aus Molke oder sonstigen Rückständen des Molkereibetriebes.* Die zu verarbeitenden Rückstände werden durch Versetzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder einer anderen S. ohne Erwärmung sterilisiert, durch Behandeln mit Kohle von dem ihnen anhaftenden Geruch u. ihrer Färbung befreit u. einer Filtration unterworfen.

Kl. 39b. Nr. 264820 vom 24/3. 1911. [25/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren, um das Klebrigwerden, bezw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogon, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern*, darin bestehend, daß man diese Substanzen mit alkalisch reagierenden Mitteln behandelt.

Kl. 39b. Nr. 265221 vom 16/11. 1912. [3/10. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten*, darin bestehend, daß man den zu vulkanisierenden MM. *Piperidin* oder seine Homologen zusetzt. Die beschleunigende Wrkg. der Basen ermöglicht einerseits die Anwendung einer kürzeren Vulkanisationsdauer als bisher üblich, andererseits ein Arbeiten bei niedrigeren Tempp. bei gleichbleibender Vulkanisationsdauer. Andere basische Substanzen, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin usw., vermögen diese Wrkg. nicht auszuüben. Man kann die beschleunigende Wrkg. der Basen näher verfolgen, wenn man die bei der Vulkanisation eintretende Schwefelaufnahme bestimmt.

Kl. 39b. Nr. 265325 vom 3/8. 1912. [3/10. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verbesserung der durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen*. Es hat sich gezeigt, daß die durch Polymerisation aus Butadien u. seinen Homologen entstehenden kautschukartigen Substanzen bei der Behandlung mit organischen Peroxyden oder Ozoniden in Körper von wesentlich wertvolleren Eigenschaften, insbesondere größerer Festigkeit u. Zähigkeit, übergehen. Es können u. a. auch die Ozonide oder Peroxyde der kautschukartigen Substanzen selbst verwendet werden, so daß man auch so verfahren kann, daß man einen entsprechenden Teil der umzuwandelnden kautschukartigen Substanzen in Peroxyd oder Ozonid überführt. Die erhaltenen Prodd. besitzen ähnliche Eigenschaften wie die aus Butadien u. seinen Homologen durch Polymerisation in Ggw. von z. B. organischen Peroxyden oder Ozoniden erhältlichen Prodd.

Kl. 40b. Nr. 265076 vom 11/2. 1913. [30/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256361; C. 1913. I. 868.)

Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, Aachen, *Nickel-Kobaltlegierung, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Es wurde gefunden, daß trotz wesentlicher Verringerung der Silber- u. Kupfermenge der Nickel-Kobaltlegierungen die Eigenschaften der Legierungen keine bemerkenswerte Einbuße erleiden, daß dagegen durch Ersatz des fortgelassenen Silbers und Kupfers durch eine geringe Menge Molybdän Legierungen entstehen, deren chemische Widerstandsfähigkeit auf einer höheren Stufe steht als die der bereits beschriebenen Legierungen, ohne daß die mechanische Bearbeitungsfähigkeit der ursprünglichen Legierungen Einbuße erleidet.

Kl. 48b. Nr. 265358 vom 29/8. 1911. [3/10. 1913].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf leicht oxydierbaren Metallen, wie Aluminium, unter mechanischer Zerstörung der Oxydhaut bei Luftabschluß*. Die Oberfläche des Aluminiums wird mit einem Gemenge aus einem Reibmittel, wie Schmirgel-, Sand-, Glaspulver und geschmolzenem Überzugsmetall gerieben.

Kl. 49i. Nr. 264985 vom 24/10. 1911. [25/9. 1913].

Ernst Goldberg, Charlottenburg, *Verfahren, Eisen- oder Stahlgegenstände mit einem dichten und festhaftenden Kupferüberzug zu versehen*. Es wird zuerst auf kaltem Wege eine dünne Kupferhaut auf dem Gegenstand niedergeschlagen und dieser dann in ein Bad eines geschmolzenen, nicht oxydierenden Zuschlagmittels eingetaucht, in welchem er bis zur Schmelztemp. des Kupfers erhitzt wird.

Kl. 53e. Nr. 264992 vom 16/9. 1911. [1/10. 1913].

Christian H. Meister, München, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Milch u. dergl.* Die zu trocknende Fl. wird durch Zentrifugalwirkung oder Druck in dünner Scheibenform in freier Luft ausgebreitet und so der Einw. eines auf oder unter oder auf und unter der Scheibe von innen nach außen geführten Dampfstromes ausgesetzt.

Kl. 53e. Nr. 264993 vom 22/3. 1912. [1/10. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 3/4. 1911 ist anerkannt.)

Wharton Byrd Mc Laughlin, Brooklyn, *Verfahren zum Trocknen von Flüssigkeiten, z. B. von Milch*, bei welchem die Fl. in zerstäubtem Zustande in den Strom eines erhitzten Gases eingeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die zerstäubte Fl. zuerst mit einem bedeutend über den Kochpunkt derselben erhitzten Gas zusammentritt und darauf sofort der Einw. eines Gases von erheblich niedrigerer Temp. unterworfen wird, zu dem Zweck, das hoch erhitzte Gas nach vollendeter Trockenwirkung schnell auf eine eine Veränderung der Trockensubstanz der Fl. nicht mehr bewirkende Temp. abzukühlen.

Kl. 53i. Nr. 264996 vom 12/6. 1912. [30/9. 1913].

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Trockenhefe mit Röstaroma*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Frischhefe mit selbstverdauter Hefe einer schnellen Trocknung unterworfen wird.

Kl. 53k. Nr. 264995 vom 22/11. 1912. [25/9. 1913].

Paul Braun, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung eines Pfefferersatzes*. Als Ausgangsmaterial dienen vor der Blüte geerntete Brennesseln.

Kl. 55b. Nr. 265260 vom 1/12. 1912. [3/10. 1913].

Aflenzner Graphit- u. Talksteingewerkschaft, G. m. b. H., Wien, *Verfahren zum Entharzen von ungebleichtem Sulfitzellstoff*. Das fertig gekochte Holz wird nach dem Abblasen der Lauge und entsprechendem Waschen mit einer Aufschlammung von Talkum oder Asbestmehl oder einem Gemisch beider Stoffe, event. unter Zusatz von Petroleum, im Kocher unter schwachem Druck erhitzt und nach dem Entleeren gequirlt und ausgeschwemmt.

Kl. 75c. Nr. 263443 vom 26/7. 1910. [24/9. 1913].

Metallisator, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung dichter metallischer Überzüge durch Zerstäubung flüssigen Metalls*, dadurch gekennzeichnet, daß die Zerstäubung durch rein mechanische Mittel, wie z. B. Schleudervorrichtungen, erfolgt.

Kl. 75c. Nr. 265023 vom 27/2. 1913. [1/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 260790; C. 1913. II. 328.)

Günther Wagner, Hannover, *Verfahren zur Ausführung von Malereien mit zinkweißempfindlichen bunten Farben*. Es werden an Stelle der Wolframate wl. Salze der Molybdänsäure oder der Phosphorsäure oder der komplexen SS., deren eine Komponente Phosphorsäure oder Molybdänsäure oder Wolframsäure ist, verwendet.

Kl. 78e. Nr. 265025 vom 8/12. 1912. [1/10. 1913].

C. Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen für Sprengkapseln, Zündhütchen und Geschoßzündungen*, dadurch gekennzeichnet, daß Nitro-

penterythrit allein oder im Gemisch mit Tetranitromethylanilin, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und ähnlichen Körpern unter Aufsatz einer Initialladung von Knallquecksilber, Knallquecksilbergemischen oder Bleiazid Verwendung findet.

Kl. 80 b. Nr. 265143 vom 25/11. 1911. [1/10. 1913].

Nino Magelssen, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung eines elastischen, feuer-, wasser- und säurebeständigen Materiales aus Wasserglas, kohlen saurem Kalk und Asbest o. dgl., dem eine Säure oder sauer reagierende Stoffe (Verbindungen) zugesetzt werden.* Für die Materialmischung wird ein Wasserglas benutzt, das einen großen Überschuß an freiem Alkali enthält.

Kl. 80 b. Nr. 265144 vom 24/11. 1911. [2/10. 1913].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren zum Brennen und Sintern von Zement, Kalk, Dolomit, Magnesit u. dgl.* aus mehligen oder feinkörnigen, zu kleinen Krümeln zusammengeballten Rohstoffen mittels Verbrennung in der Beschickung verteilter feiner Brennstoffe durch hindurchgeleitete Luft nach vorheriger Behandlung der Ofenbeschickung mit Heizgasen. Die Entzündung der Brennbeschickung erfolgt durch eine auf oder unter ihr liegende Schicht aus kleinstückigen und genügend feuerfesten Stoffen hindurch.

Kl. 85 b. Nr. 265278 vom 9/11. 1912. [3/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256387; C. 1913. I. 868.)

Th. Goldschmidt, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Wasserreinigung mittels Chlorkalkes, Hypochlorite oder ähnlich wirkender chlorhaltiger Stoffe.* Es hat sich gezeigt, daß man zur Entfernung des Chlors aus W., das mit Chlorkalk usw. behandelt worden ist, das Zinn teilweise oder ganz durch Aluminium ersetzen kann. Auch Eisen und andere reduzierend wirkende Metalle zeigen ein ähnliches Verhalten.

Kl. 89 c. Nr. 265030 vom 27/8. 1912. [1/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257079; C. 1913. I. 1080.)

Fritz Tiemann, Berlin, *Verfahren zum Reinigen und Entfärben von Zuckerlösungen.* Es hat sich ergeben, daß die Menge des zur Verwendung kommenden Oxalats des Zinnoxys Sn_2 (C_2O_4) erheblich geringer, der Erfolg der Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte weit größer ist, sobald man nicht oxalsaures Zinnoxid allein, sondern ein Gemisch, insbesondere eine Aufschlämmung von feingemahlenem Knochenkohlenstaub in der wss. Lsg. des Oxalats zur Anwendung bringt.

Bibliographie.

- Abel, O., *Allgemeine Geologie. Bau und Geschichte der Erde und ihres Lebens.* Wien 1913. gr. 8. 144 SS. mit Farbendrucktafeln und 146 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Biltz, H. und W., *Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie.* 2. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. XII u. 238 SS. mit 26 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Calmette, A., et Bolands, E., *Recherches sur l'Épuration biologique et chimique des Eaux d'égout.* Volume VIII. Paris 1913. gr. in-8. 296 pg. av. 2 planches et 27 figures. Mark 6,50.
- Vols. I—VII (I et II épuisés) et supplément I. 1905—1912. av. planches et figures.

- Chwolson, O. D.**, Lehrbuch der Physik. Übersetzt von H. PFLAUM, E. BERG u. a. (4 Bände.) Bd. IV: Lehre von der Elektrizität. 2. Hälfte. Abteilung 1. Braunschweig 1913. gr. 8. SS. 1—446 mit 14 Figuren. Mark 7,50.
Bd. IV. 1. Hälfte. 1908. 927 SS. mit 336 Fig. Mark 16. — Bd. I—III (Mechanik; Lehre von den Gasen, Flüssigkeiten von festen Körpern. Akustik. Wärme.) 1902—1905. 811, 1078 u. 999 SS. mit 3 Stereoskopbildern u. 1329 Fig. Mark 46.
- Constantes Physiques.** — Recueil de Constantes Physiques de la Société Française de Physique. Publié par H. Abraham et P. Sacerdote, avec la collaboration de nombreux Physiciens Français. Paris 1913. 4. XVI et 754 pg. avec 5 planches et figures. relié. Mark 42.
- Ermen, W. F. A.**, The Materials used in Sizing; their chemical and physical Properties. New York 1912. 8. 126 pg. with figures. cloth. Mark 10.
- Feitler, S.**, Die Zuckerfabrikation (I. Teil der Sammlung: „Technologie der landwirtschaftlichen Industrien“). Wien u. Leipzig 1913. 8. VIII und 182 SS. Mark 4,20.
- Geitel, H.**, Die Bestätigung der Atomlehre durch die Radioaktivität. Braunschweig 1913. gr. 8. 24 SS. Mark 0,80.
- Grossmann, J.**, Elements of Chemical Engineering. 2. edition. London 1913. 8. 160 pg. cloth. Mark 3,80.
- Gulliver, G. H.**, Metallic Alloys, their Structure and Constitution. 2. edition, largely rewritten. London 1912. 8. 438 pg. cloth. Mark 10,80.
- Hasking, H. D.**, Organic Chemistry, including certain portions of Physical Chemistry. 2. edition. New York 1913. 8. XIII and 430 pg. cloth. Mark 10.
- Hempel, W.**, Ausgewählte Vorträge u. Aufsätze. Herausgegeben von E. Graefe. Berlin 1913. 4. III u. 143 SS. mit 1 Bildnis u. Figuren. Mark 6.
- Henry, Y.**, Le Cacao. Production, culture, préparation. Paris 1913. 8. 105 pg. av. 1 carte et gravures. Mark 3.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 11. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. XII u. 464 SS. mit 2 Tafeln (1 coloriert) und Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Ingle, H.**, Manual of Agricultural Chemistry. 3. edition. London 1913. 8. 406 pg. with 16 figures. cloth. Mark 7,80.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1910. Heft 9 u. 10. Braunschweig 1913. gr. 8. Anorganischer Teil S. 241—720. Mark 24.
- Jellinek, K.**, Physikalische Chemie der homogenen u. heterogenen Gasreaktionen, unter besonderer Berücksichtigung der Strahlungs- und Quantenlehre, sowie des NERNSTschen Theorems. Leipzig 1913. Lex. 8. mit 104 Tabellen und 221 Figuren. Mark 30.
- Koch, L.**, Pharmakognostischer Atlas. Mikroskopische Analyse der Drogenpulver, Teil II: Wurzel, Knollen, Zwiebel und Kräuter. Liefg. 3 u. 4. Leipzig 1913. 4. S. 71—130 mit 8 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 7.
Band II. Liefg. 1 u. 2. 1912. mit 9 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 7.
— Bd. I. 1911. 141 SS. mit 24 Tafeln. Mark 20. — Mikroskopische Analyse der Drogenpulver. 4 Bände. 1900—1908. mit 71 Tafeln u. Fig. Mark 70,50.
- Kossovicz, A.**, Die Zersetzung und Haltbarmachung der Eier. Wiesbaden 1913. 8. VI u. 74 SS.
- Kremann, R.**, Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 128 SS. mit 77 Figuren. Mark 4,50.

- Kukuk, P., Unsere Kohlen. Einführung in die Geologie der Kohlen, unter Berücksichtigung ihrer Gewinnung, Verwendung u. wirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1913. 8. 130 SS. mit 3 Tafeln u. 60 Figuren. Leinenband. Mark 1,25.
- Leach, A. E., Food Inspection and Analysis. 3. edition, revised and enlarged by A. L. Winton. London 1913. roy. 8. cloth. Mark 33.
- Lewis, J. V., Determinative Mineralogy. With tables for the determination of Minerals by means of their chemical and physical characters. New York 1913. 8. 156 pg. with figures. cloth. Mark 7,50.
- Liebigs Annalen der Chemie. Generalregister zu Band 329—380 (1903—11), bearbeitet von R. Bauer. Leipzig 1913. 8. VI u. 757 SS. Mark 28.
- Lücker, C., Repetitorium der Chemie für die pharmazeutische Vorprüfung u. das Physikum, mit Anleitung zur Berechnung der Titrationen nach dem Deutschen Arzneibuch. Straßburg 1913. 8. Leinenband. Mark 3,50.
- Müller, E., Erkennen und Bestimmen von Pflanzendrogen. Berlin 1913. gr. 8. IV u. 76 SS. Mark 2.
- Pardeller, J., Die Beerenfrüchte Deutschlands u. Österreichs. Ihre Verarbeitung und Verwertung in der Hauswirtschaft, Technik und Heilkunde. Wien 1913. 8. Mit 42 Figuren. Mark 4.
- Pellew, C. E., Dyes and Dyeing. New York 1912. 8. 250 pg. with colored illustrations. cloth. Mark 10.
- Rayonnement. — La théorie du Rayonnement et les Quanta. Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911 sous les auspices de E. SOLVAY, publiées par P. Langevin et M. de Broglie. Paris 1912. gr. in-8. 467 pg. avec 21 figures. Mark 12,50.
- Rosenstiehl, A., Traité de la Couleur au point de vue physique, physiologique et esthétique. Paris 1913. gr. in-8. XVI et 278 pg. avec 14 planches colorées et 56 figures. Mark 16,50.
- Riemann, C., Die Deutschen Salzlagerstätten, ihr Vorkommen, ihre Entstehung und die Verwertung ihrer Produkte in Industrie u. Landwirtschaft. Leipzig 8. 1913. IV u. 101 SS. mit 29 Figuren. Mark 1.
- Schroeder, K., Die Entwicklung des Mansfelder Kupferschieferbergbaues. Leipzig 1913. gr. 8. 96 SS. mit 37 Figuren. Mark 5.
- Schut, W., Piëzochemie der gecondenseerde Systemen. Deel I. Utrecht 1912. gr. 8. XVI u. 222 pg.
- Sieben, H., Einführung in die botanische Mikrotechnik. Jena 1913. 8. VIII u. 96 SS. mit 19 Figuren. Mark 2.
- Tables, Annual, of Constants and Numerical Data, Chemical, Physical and Technological. Published by the international Congress of Applied Chemistry. Chicago 1912. 4. 768 pg. Mark 27.
- Thumm, K., Über Anstalts- und Hauskläranlagen. Berlin 1913. 8. VIII und 88 SS. Mark 2,60.
- Venton-Duclaux, L., Les Caoutchoucs artificiels. Paris 1913. 8. 122 pg. Mark 3.
- van der Waals, J. D., Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit gasförmig flüssigen Phasen. Nach Vorlesungen des Verfassers bearbeitet von P. Kohnstamm. Teil II. Leipzig 1913. gr. 8. XVI u. 646 SS. mit 205 Figuren. Leinenband. Mark 24.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1908—1913. 299 u. 662 SS. mit 280 Figuren. Leinenband. Mark 36.
- Wölfer, Der Kreislauf des Stickstoffs. Hannover 1913. 1 colorierte Tafel in-fol. Mark 8.